

Том 61, Номер 1

ISSN 0424-8570

Январь 2025



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



журналу **60** лет



НАУКА

— 1727 —

Российская академия наук

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

том 61 № 1 2025 Январь

Основан по инициативе А. Н. Фрумкина
в январе 1965 г.

Выходит 12 раз в год

ISSN: 0424-8570

Индекс журнала в каталоге Роспечати 39447

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
Академик РАН А.Ю. Цивадзе
Зам. главного редактора
В.Н. Андреев, М.А. Воротынцев
Ответственный секретарь
Е.В. Золотухина

Редакционная коллегия:

Я.Г. Авдеев, О.В. Бушкова, В.М. Волгин, О.Л. Грибкова, С.С. Ермаков, А.В. Иванищев,
О.А. Козадеров, В.В. Кондратьев, А.Г. Кривенко, В.В. Кузнецов, В.А. Курмаз, Н.В. Лысков,
К.Н. Михельсон, А.Д. Модестов, В.В. Никоненко, А.М. Скундин, Н.В. Смирнова, Д.Г. Яхваров

Международный комитет:

Е.В. Антипов (Москва, РФ), Б.М. Графов (Москва, РФ), А.Д. Давыдов (Москва, РФ),
Ю.А. Добровольский (Черноголовка, РФ), Жун Чен (Nankai, Китай), Ю.П. Зайков (Екатеринбург, РФ),
Дж. Инзельт (Будапешт, Венгрия), Р.Дж. Комптон (Оксфорд, Англия), П.Й. Кулеша (Варшава, Польша),
Д. Орбах (Бар-Илан, Израиль), С. Сатиропулос (Тессалоники, Греция),
Й. Ульstrup (Лингби, Дания), Х.М. Фелью (Аликанте, Испания), А.Р. Хилман (Лестер, Англия),
Ф. Шольц (Грайфсвальд, Германия), А.Б. Ярославцев (Москва, РФ)

Консультативный совет:

А.Г. Волков (Хантсвил, США), В.А. Гринберг (Москва, РФ), А. Куликовский (Юлих, Германия),
Т.Л. Кулова (Москва, РФ), С.А. Мартемьянов (Пуатье, Франция), А.И. Маршаков (Москва, РФ),
Г. Рагойша (Минск, Белоруссия), В.А. Сафонов (Москва, РФ), Я. Стейскал (Прага, Чехия),
Е.Е. Ферапонтова (Архус, Дания), В.В. Хартон (Авейро, Португалия)

Электронная почта редколлегии журнала “Электрохимия”: rjelectrochemistry@yandex.com

Адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Редакция журнала “Электрохимия”

e-mail: ftse@mail.ru

Зав. редакцией Т.С. Филатикова

Москва

ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 1, 2025

Специальный выпуск на основе докладов на 17-м Международном Совещании
“Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”
(Черноголовка, 16–23 июня 2024 г.)

XVII Международное Совещание “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”

Н. Г. Букун, Б. М. Графов, Ю. А. Добровольский, А. В. Писарева 3

Применение графенов в суперконденсаторах (обзор)

Ю. М. Вольфкович 5

Твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы (обзор)

А. М. Скундин, Т. Л. Кулова 47

Кислород-ионный и протонный транспорт в Y^{3+} -допированном гексагональном перовските $Ba_7In_6Al_2O_{19}$

И. Е. Анимица, Р. Д. Андреев, Д. В. Корона, А. Р. Гилев, С. С. Нохрин 71

Влияние металлофильных взаимодействий на физико-химические свойства ионпроводящих стекол системы $(1-x)(0.27Sb_2Se_3-0.73GeSe_2)-xAg_2Se$

В. В. Томаев, Ю. С. Тверьянович, С. С. Луньков, С. А. Зайцева 84

Консолидация методом искрового плазменного спекания порошков Al- и Ta-замещенного $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с литий-ионной проводимостью

Г. Б. Кунишина, И. В. Бочарова, А. А. Белов, О. О. Шичалин, Е. К. Папынов 93

Регулярные статьи

Ингибиторная защита низкоуглеродистой стали в потоке раствора фосфорной кислоты, содержащего фосфат железа (III)

Я. Г. Авдеев, А. В. Панова, Т. Э. Андреева 105

Анодное растворение и коррозия Al в растворах KOH в 90%-ном этаноле, содержащем добавки соединений галлия и индия. Ингибирующее действие лимонной кислоты

К. В. Рыбалка, Л. А. Бекетаева 118

CONTENTS

Vol. 61, No. 1, 2025

**Special Issue Based on the Reports at the 17th International Meeting
“Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics”
(Chernogolovka, June 16–23, 2024)**

XVII International Conference “Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics” <i>N. G. Bukun, B. M. Grafov, Iu. A. Dobrovolskii, A. V. Pisareva</i>	3
Application Of Graphenes In Supercapacitors (Review) <i>Yu. M. Volfkovich</i>	5
All Solid State Thin-Film Lithium-Ion Batteries (review) <i>A. M. Skundin, T. L. Kulova</i>	47
Oxygen-Ion And Proton Transport In Y^{3+} -Doped Hexagonal Perovskite $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ <i>I. E. Animitsa, R. D. Andreev, D. V. Korona, A. R. Gilev, S. S. Nokhrin</i>	71
Influence Of Metallophilic Interactions On Physicochemical Properties Of Ion-Conducting Glass Systems $(1-x)(0.27Sb_2Se_3-0.73GeSe_2)-xAg_2Se$ <i>V. V. Tomaev, Y. S. Tverjanovich, S. S. Lunkov, S. A. Zaitseva</i>	84
Consolidation Of Al And Ta-Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Powders With Lithium-Ion Conductivity By Spark Plasma Sintering <i>G. B. Kunshina, I. V. Bocharova, A. A. Belov, O. O. Shichalin, E. K. Papynov</i>	93
Regular Articles	
Inhibitory Protection Of Low Carbon Steel In A Flow Of Phosphoric Acid Solution Containing Iron (III) Phosphate <i>Ya. G. Avdeev, A. V. Panova, T. E. Andreeva</i>	105
Anodic Dissolution And Corrosion Of Al In KOH Solutions In 90% Ethanol Containing Additives Of Gallium And Indium Compounds. Inhibitory Effect Of Citric Acid <i>K. V. Rybalka, L. A. Beketaeva</i>	118

**Специальный выпуск на основе докладов на 17-м Международном Совещании
“Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”
(Черноголовка, 16–23 июня 2024 г.)**

**XVII МЕЖДУНАРОДНОЕ СОВЕЩАНИЕ “ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
И ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИОНИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА”**

XVII Международное Совещание “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела” (17th International Meeting on Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics) (далее – ФПИТТ-2024) состоялось с 16 по 23 июня 2024 г. в г. Черноголовка (Московская область, Россия).

Совещание ФПИТТ-2024 было посвящено памяти профессора Укше Евгения Александровича и в этом году отметило 30-летний юбилей с начала проведения. Профессор Е. А. Укше – инициатор организации серии региональных семинаров “Ионика твердого тела” в 80-е годы прошлого века, продолжающейся в настоящее время в формате международных конференций. Совещание объединяет ученых в области электрохимии, кристаллохимии, физики и химии твердого тела и содействует расширению научных исследований и контактов во многих смежных областях, в том числе в области прикладной электрохимии.

Работа Совещания ФПИТТ-2024 была организована по четырем научным направлениям:

Секция 1. Ионные проводники: синтез, структура, свойства и механизмы переноса;

Секция 2. Электродные процессы и электрокатализ на межфазных границах;

Секция 3. Экспериментальные и теоретические методы исследования процессов в твердотельных ионных и смешанных проводниках;

Секция 4. Практическое использование твердотельных электрохимических устройств: топливные элементы, аккумуляторы, ионисторы, сенсоры, электрохимические накопители энергии и др.

В работе Совещания ФПИТТ-2024 приняло участие свыше 150 научных сотрудников, преподавателей высшей школы, студентов и аспирантов, инженеров, технологов, представителей промышленности и бизнеса, из них 7 зарубежных участников из 5 стран. Совещание проходило в очно-заочном формате. Около 110 человек участвовали в работе конференции очно. Было заслушано 84 доклада, из них 28 приглашенных (3 – от иностранных участников) и 56 устных.

В рамках Совещания ФПИТТ-2024 проходила VI Школа для молодых ученых “Водородная и электрохимическая энергетика”. Ведущими учеными и практиками прочитано 6 лекций. Были организованы круглые столы: “Зеленая энергетика, ВИЭ, накопители” в Черноголовке с участием представителей Минпромторга России, промышленности и бизнеса и выездное заседание международного круглого стола “Водородный транспорт” в Москве, организованного Министерством энергетики РФ, Департаментом транспорта г. Москвы, Департаментом промышленной политики Евразийской экономической комиссии (модератор – генеральный директор Центра Водородной энергетики АФК “Система” Ю. А. Добровольский).

Участники ФПИТТ-2024 представляли научные и образовательные организации из 21 города России: Апатиты, Воронеж, Гатчина, Дубна, Екатеринбург, Казань, Киров, Краснодар, Махачкала, Москва, Новосибирск, Новочеркасск, Ростов-на-Дону, Самара, Санкт-Петербург, Стерлитамак, Сыктывкар, Томск, Уфа, Челябинск, Черноголовка.

Международный статус ФПИТТ-2024 подтвержден работой международного организационного комитета, представленными на Совещании материалами исследований, выполненными иностранными учеными и коллективами или в кооперации с российскими учеными – представителями 10 стран: Белоруссии, Германии, Израиля, Казахстана, Китая, России, Словении, США, Франции, ЮАР.

Материалы докладов, представленных на Совещании, изданы в виде сборника расширенных тезисов в РИНЦ (<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=69208560>).

Во время работы ФПИТТ-2024 был проведен конкурс работ молодых ученых среди устных и стендовых докладов. Для участия в итоговой сессии авторитетной комиссией были отобраны 10 докладов. По итогам работы сессии первое ме-

сто занял К. О. Паперж (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону), второе место — Г. С. Дегтяренко (Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка), третье место — А. А. Кошкина (Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург). Специальный приз получил С. В. Павлов (Объединенный институт высоких температур РАН, Москва). Призы представлены Центром водородной энергетики АФК “Система”, Москва, и компанией SmartStat, Черноголовка.

По материалам докладов участниками Совещания ФПИТТ-2024 подготовлены 12 статей для тематического выпуска журнала “Электрохимия”.

Оргкомитет ФПИТТ-2024 выражает благодарность за организацию и проведение ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Центру водородной энергетики АФК “Система” за информационную (научно-консалтинговому центру “Форум-СМ”) и финансовую поддержку (Центру водородной энергетики АФК “Система”, российской научно-производственной компании SmartStat, Черноголовка; малому инновационному предприятию ООО “Прометей-РД, Ростов-на-Дону). Особую благодарность Оргкомитет выражает всем участникам конференции и авторам статей тематического выпуска журнала “Электрохимия”.

От имени Оргкомитета ФПИТТ-2024

*Н. Г. Букун, Б. М. Графов, Ю. А. Добровольский,
А. В. Писарева*

УДК 544.6;621.35

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНОВ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ (ОБЗОР)¹

© 2025 г. Ю. М. Вольфович^а, *

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: yuvolf40@mail.ru

Поступила в редакцию 08.05.2024 г.

После доработки 23.08.2024 г.

Принята к публикации 26.09.2024 г.

В данном обзоре рассмотрена литература, в основном последних лет, по актуальной теме применения графенов в суперконденсаторах. Проанализировано влияние пористой структуры графенов, влияние допирования и облучения графенов. Описаны способы получения графенов, композиты графенов с оксидами, сульфидами и селенидами металлов, с частицами металлов, с электронопроводящими полимерами, с MXenes, а также квантовые точки. Для рассмотренных типов графенов приведены электрохимические характеристики.

Ключевые слова: графены, оксиды, сульфиды, селениды, электронопроводящие полимеры, полианилин, MXenes, квантовые точки

DOI: 10.31857/S0424857025010019, EDN: DLGFKH

APPLICATION OF GRAPHENES IN SUPERCAPACITORS (REVIEW)²

© 2025 Yu. M. Volfkovich^а, *

^аA. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: yuvolf40@mail.ru

This review examines the literature, mainly of recent years, on the current topic of using graphenes in supercapacitors. The influence of the porous structure of graphenes, the influence of doping and irradiation of graphenes are considered. Methods for producing graphenes, composites of graphenes with metal oxides, sulfides and selenides, with metal particles, with electron-conducting polymers, with MXenes, as well as quantum dots are considered. Electrochemical characteristics are given for the types of graphene considered.

Keywords: graphenes, oxides, sulfides, selenides, electron-conducting polymers, polyaniline MXenes, quantum dots

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Графены и их комбинации с другими углеродными материалами

1.1. Влияние пористой структуры

1.2. Влияние допирования и облучения

1.3. Способы получения восстановленного оксида графена

2. Композиты с графенами

2.1. Композиты с оксидами металлов

2.2. Композиты с сульфидами и селенидами металлов

2.3. Композиты с частицами металлов

3. Композиты с электронопроводящими полимерами (ЭПП)

4. Композиты с MXenes

5. Квантовые точки

Заключение

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АУ — активированный уголь

ВОГ — восстановленный оксид графена

ДЭС — двойной электрический слой

ОСУНТ — одностенные углеродные нанотрубки

ПВС — поливиниловый спирт

¹ По материалам доклада на 17-м Международном Совещании “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”, Черногоровка, 16–23 июня 2024 г.

² Based on the materials of the lecture at the 17th International Meeting “Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics”, Chernogolovka, June 16–23, 2024.

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия
 УНТ — углеродные нанотрубки
 УП — площадь удельной поверхности
 ЦВА — циклическая вольтамперометрия
 ЭИС — электрохимическая импедансная спектроскопия
 АС — активированный уголь
 CNT — углеродные нанотрубки
 EDX — энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
 EIS — электрохимическая импедансная спектроскопия
 FESEM — полевая эмиссионная сканирующая электронная микроскопия
 FTIR — рамановская инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
 GCD — гальваностатическое циклирование
 GO — оксид графена
 QGD — графеновые квантовые точки
 HRTEM — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
 PANi — полианилин
 PL — фотолюминисценция
 PP — полипорфин
 PPy — полипиррол
 PT — политиофен
 rGO — восстановленный оксид графена
 SEM — сканирующая электронная микроскопия
 TEM — просвечивающая электронная микроскопия
 Uv-vis — ультрафиолетовая видимая спектроскопия
 WSC — проволочный суперконденсатор
 XRD — рентгеновская дифракция

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в качестве перспективных электродных материалов для электрохимических суперконденсаторов (ЭХСК) стали использовать графены и их производные [1, 2, 3–44]. Графены были открыты всего около 15 лет назад, за что их создатели получили Нобелевскую премию, и практически сразу были обнаружены замечательные свойства графенов, которые открывают широкие возможности их применения в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в химических источниках тока и в электрохимических конденсаторах в частности. Единичный слой графенового листа обеспечивает удельную внешнюю поверхность вплоть до $2675 \text{ м}^2/\text{г}$, доступную для жидкого электролита, по сравнению

с внешней удельной поверхностью приблизительно $1300 \text{ м}^2/\text{г}$ для единичной одностенной углеродной нанотрубки. Графеновые слои образуют пластинки из нескольких единичных графеновых слоев, в результате чего доступная для электролита поверхность уменьшается. Тем не менее в последнее время были получены обнадеживающие результаты для ЭХСК с графеновыми электродами. Часто графеновые электроды кроме емкости двойного электрического слоя обладают также псевдоемкостью фарадеевских редокс-реакций.

Восстановленный оксид графена обычно получают по модифицированному методу Хаммерса. Согласно этой методике, исходный порошок графита при перемешивании и охлаждении добавляется в смесь концентрированных серной и азотной кислот, и через некоторое время в эту же смесь добавляется трехкратное по отношению к графиту количество перманганата калия. Затем к ней добавляют раствор пероксида водорода и через час разбавляют троекратным количеством дистиллированной воды. После отстаивания в течение нескольких часов верхний прозрачный слой декантируют. Взвешенный осадок фильтруют, промывают дистиллированной водой и сушат при комнатной температуре до постоянного веса. В результате получают сухой порошкообразный оксид графита, который восстанавливают методом быстрого нагревания до температуры 1000°C . В момент восстановления происходит расслоение материала с многократным увеличением его объема (экस्фолиация). Конечный продукт представляет собой порошок из тонких монослоев, содержащих от 1 до 10 графеновых монослоев в пластинках, которые имеют разброс по размерам от 1 до 10 мкм в латеральном направлении. Эти монослои, в свою очередь, группируются в агломераты, между которыми образуются поры с широким (в 4–5 порядков) спектром размеров: микропоры, мезопоры и макропоры [8, 19–44].

Следует отметить, что в обзоре проанализировано много публикаций за последние годы — с 2019 по 2024 г. В самые последние годы был опубликован ряд обзоров по применению графенов в суперконденсаторах, например [20, 21, 43]. Однако в них отсутствовали следующие важные разделы, которые систематически рассмотрены в настоящем обзоре: влияние допирования и облучения, влияние пористой структуры, квантовые точки, композиты графенов с оксидами металлов, с электропроводящими полимерами, с MXenes.

В обзоре важное место занимают материалы, представляющие из себя композиты графе-

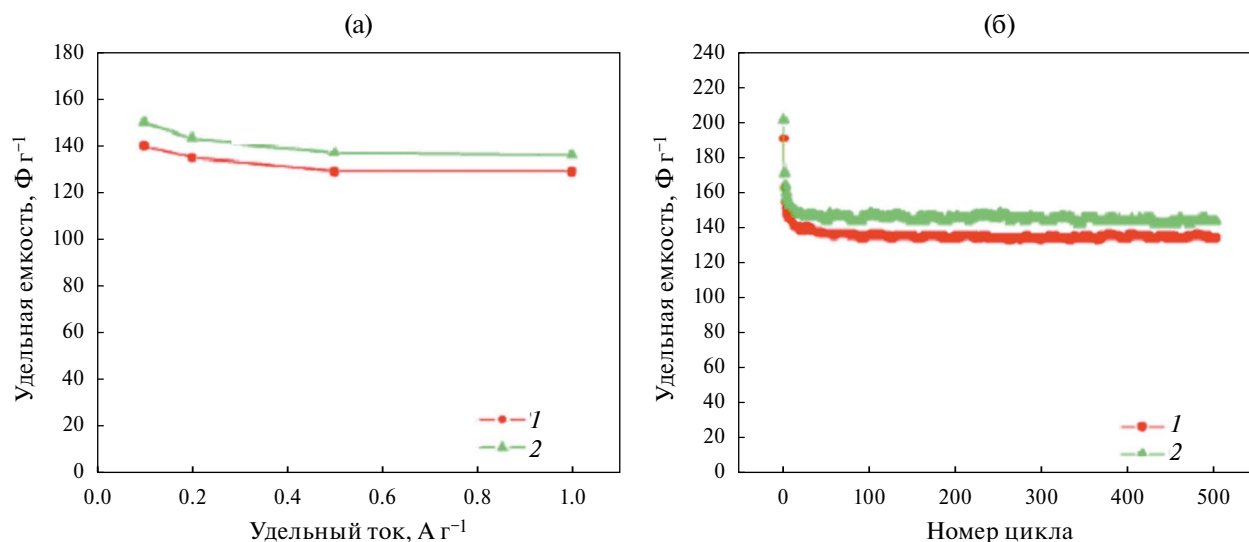


Рис. 1. Зависимости удельной емкости от удельного тока (а) и зависимости удельной емкости в 30 вес. % КОН от числа гальваностатических циклов заряда/разряда (б) при удельном токе 0.1 А/г для двух электродов на основе ВОГ с разными величинами удельной поверхности [45].

нов с электропроводящими полимерами (полианилин, полипиррол), с оксидами металлов и с MXenes. Суперконденсаторы с этими материалами показывают высокие электрохимические характеристики.

1. ГРАФЕНЫ И ИХ КОМБИНАЦИИ С ДРУГИМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Графеновые электроды отличаются высокой обратимостью зарядно-разрядных процессов. Это наглядно видно из рис. 1, на котором приведены зависимости удельной емкости от удельного тока и от числа гальваностатических циклов заряда/разряда для двух разных электродов с площадью удельной поверхности 450 и 520 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, изготовленных на основе ВОГ, который наносился на никелевый войлок. Электрохимические измерения проводились в 30 вес. % КОН [45]. Как видим, при изменении удельного тока на порядок емкость почти не изменилась. Также видно, что в течение 500 циклов емкость практически оставалась постоянной.

В [18] было установлено, что оксид графена обладает протонной проводимостью, а в [19] на этом основании был изготовлен суперконденсатор, состоящий из сепаратора из оксида графена и двух электродов на основе восстановленного оксида графена.

В работе [46] графены были получены тремя различными методами и были исследованы в качестве электродных материалов в электрохимических суперконденсаторах. Образцы, полученные

эксплоатацией оксида графита и превращением наноалмаза, обладают высокой удельной емкостью в H_2SO_4 , значение достигает 117 F/g . При использовании ионной жидкости рабочее напряжение было увеличено до 3.5 В (вместо 1 В в случае водного раствора H_2SO_4), удельная емкость и плотность энергии составляют 75 F/g и 31.9 Wh/kg соответственно. Эксплуатационные характеристики графенов, напрямую связанные с количеством слоев и величиной УП, превосходят одностенные и многостенные углеродные нанотрубки.

В последнее время было опубликовано много статей по применению графенов в ЭХСК. Исследование [47] представляет собой краткое изложение последних разработок по использованию графена в качестве электрода суперконденсатора в форме пенопласта (3D), тонких слоев (2D), нановолокон (1D) и наноточек (0D). В этой статье представлен краткий взгляд на открытие и продвижение графена с последующим изучением теоретических и экспериментальных подходов, используемых для производства графена высшего качества. Кроме того, в статье основное внимание уделяется изготовлению электродов с сохранением их основных характеристик. Подчеркивается их особенная эффективность в качестве анода в суперконденсаторах. Статья завершается выявлением основных возникших проблем и потенциальных перспектив.

Графеновая кислота (ГК) представляет собой проводящее производное графена, диспергируемое в воде, которое может быть получено в больших масштабах из фторографена. В работе [48]

описывается исследование синтеза с высокой воспроизводимостью для изготовления ГК. Было проведено зарядно/разрядное циклирование. ГК испытывали в двухэлектродной ячейке с серно-кислотным электролитом. Тест на стабильность скорости показал, что ГК можно многократно циклировать при плотности тока в диапазоне от 1 до 20 А/г без потерь емкости. Эксперимент по циклической стабильности показал, что даже после 60 000 циклов материал сохранял 95.3% своей удельной емкости при высокой плотности тока 3 А/г.

В [49] концепция биполярной электрохимии используется для разработки одноступенчатого и контролируемого процесса одновременного отшелушивания источника графита и для осаждения оксида графена и восстановленных слоев оксида графена на проводящие подложки. Электрохимический анализ, проведенный на симметричных ячейках, показал удельную емкость 1932 мФ/см² для высококачественного восстановленного оксида графена, осажденного на отрицательном электроде, и 0.404 мФ/см² для оксида графена, осажденного на положительный электрод со скоростью сканирования 2 мВ/с. Устройства также показали высокую стабильность к периодическим и повторяющимся циклам заряда/разряда постоянным током, что подходит для накопления энергии в суперконденсаторах. В частотной области получены частоты 1820 и 1157 Гц при фазовом угле импеданса -45° для устройств на основе положительного и отрицательного электродов соответственно, что является перспективной характеристикой для применений фильтрации переменного тока.

В последнее время быстрое развитие суперконденсаторов на основе графена привело к тому, что возникла потребность в устройствах с определенной адаптируемостью, что станет фундаментальным преимуществом в инновационных электронных устройствах. Тестируются различные материалы, чтобы убедиться в соответствующих свойствах. Графен, обладающий уникальными свойствами, такими как высокая УП, высокая проводимость, рассматривается как потенциальный кандидат для использования в качестве строительного материала сверхпроводников. В работе [50] изучили различные аспекты сверхпроводников на основе графена, их типы, допирование металлом/неметаллом/полимером, а также оксиды и восстановленные оксиды сверхпроводников, включенных в графен. Подводя итоги, были проведены сравнения про-

цессов, которым следовали исследователи, чтобы выяснить, какой из них является наиболее подходящим способом получения наилучших электрохимических характеристик.

В работе [51] было обнаружено, что суперконденсатор с электродами на основе графена имеет удельную плотность энергии 85.6 Вт ч/кг при комнатной температуре и 136 Вт ч/кг при 80°C при 1 А/г. Эти значения плотности энергии сопоставимы с таковой у никель-металлогидридного аккумулятора, но суперконденсатор можно заряжать или разряжать за секунды или минуты. Ключом к успеху стала возможность в полной мере использовать высокую УП однослойного графена путем подготовки изогнутых графеновых листов, что позволяет образовывать мезопоры, доступные и смачиваемые экологически безопасными ионными жидкостями, способными работать при напряжении >4 В.

1.1. Влияние пористой структуры

Характеристики пористой структуры существенно влияют на электрохимические характеристики графеновых электродов и соответствующих суперконденсаторов. К характеристикам пористой структуры относится площадь удельной поверхности, соотношение объемов микро- (иерархический тип пористой нано) пор, мезопор и макропор, суммарная пористость и структуры электродов. Иерархический тип пористой структуры означает, что наиболее мелкие частицы слипаются между собой в агломераты, которые, в свою очередь, агломерируются в более крупные агломераты и т.д.

В работе [52] установили, что хлорид цинка является идеальным порообразователем и в сочетании с капиллярной сушкой может задать удельную поверхность графена от 370 до более чем 1000 м²/г. Обладая хорошим балансом пористости и плотности, гранулированный электрод из графена толщиной до 400 мкм обеспечивает емкость 150 Ф/см³ в ионно-жидкостном электролите, соответствующую объемной плотности энергии ~ 65 Вт ч/л. В этом исследовании представлен принцип проектирования электродных материалов для накопителей энергии следующего поколения.

Суперконденсаторы на основе графена привлекают все большее внимание из-за возможной высокой УП, высокой подвижности электронов и многих других превосходных свойств графена. Тем не менее в некоторых экспериментах современные графеновые электроды рассматриваются в [53] с целью решения проблем комбинации графена с другими видами (например, с ЭПП, оксида-

ми металлов, атомными кластерами, с электродами с наноструктурой и т.д.) для преодоления таких препятствий, как малая площадь поверхности, низкая электропроводность и низкая емкость, что значительно ограничивает их электрохимические характеристики для суперконденсаторов. В этом обзоре обсуждаются различные принципы гибридизации (гибридизация проводников), рекомендаций по подходам к гибридизации для решения этих проблем. Приводятся высокие величины УП до 960, 1330 и 1530 м²/г и очень высокие величины удельной емкости 530, 780 и 990 Ф/г.

Волоконные суперконденсаторы (FSC) могут использоваться для питания гибких устройств, таких как носимая электроника и умный текстиль. В работе [54] описывается высокопористый активированный графен (АГ), который встраивается в графеновые волокна для улучшения электрохимических характеристик FSC на основе емкости двойного электрического слоя. Мокрое прядение АГ в смеси с оксидом графена и последующее химическое восстановление ГО до восстановленного оксида графена позволяют изготавливать непрерывные и проводящие графеновые волокна. Порошки АГ с очень большой УП значительно улучшают электрохимические характеристики FSC. В частности, волокно rGO/АГ с массовым соотношением rGO/АГ 80/20 достигает удельной поверхностной емкости 145.1 мФ/см² при плотности тока 0.8 мА/см² с гелевым электролитом PVA/LiCl. Это соответствует поверхностной энергии и плотности мощности 5.04 мкВт ч/см² и 0.50 мВт/см² для FSC соответственно. Кроме того, гибкие FSC, использующие волокна rGO/АГ, демонстрируют высокую циклическую способность с сохранением 91.5% емкости после 10000 циклов. Эта работа показывает значительный потенциал в производстве волокон на основе АГ для разработки высокоэффективных гибких FSC.

В [55–57] было описано, как имеющиеся в изобилии биоотходы эффективно преобразуются в пористые графеновые листы при низкой температуре 900°C путем использования гидроксида калия (КОН) в качестве активационного агента для создания пористости, а также катализатора для индуцирования графитизации с помощью простого синтетического подхода. Полученный углеродный материал обладает хорошими текстурными свойствами, такими как высокая УП (2308 м²/г), большой объем пор (1.3 см³/г), графеновая листовая морфология с межслойным d-расстоянием 0.345 нм и высокоупорядоченный sp-углерод, что подтверждается детальным тек-

стурным анализом. Благодаря многочисленным синергетическим свойствам материал был протестирован в качестве эффективного электродного материала для применения в суперконденсаторах и обеспечивал высокую удельную емкость 240 Ф/г при 1 А/г. Кроме того, собранный симметричный суперконденсатор продемонстрировал быструю способность удерживать 87% емкости при высоком токе (50 А/г), исключительную циклическую стабильность (удержание 93% емкости после 25000 циклов) и высокую плотность энергии 21.37 Вт ч/кг при высокой плотности мощности 13420 Вт/кг.

Получение углеродного электрода с высокой гравиметрической и объемной емкостью при больших нагрузках имеет решающее значение для суперконденсаторов. При этом дефектные графеновые наносферы (ГНС) хорошо удовлетворяют вышеуказанным требованиям [56–62]. Морфология и структура ГНС контролируются временем микроволнового нагрева и содержанием железа. Типовая ГНС с УП 2794 м²/г, объемом пор 1.48 см³/г и плотностью упаковки 0.74 г/см³ задают высокие гравиметрические и объемные емкости 529 Ф/г и 392 Ф/см³ при 1 А/г с удержанием 62.5% емкости при 100 А/г в трехэлектродной системе в 6 моль/л КОН. В двухэлектродной системе ГНС обладает плотностью энергии 18.6 Вт ч/кг (13.8 Вт ч/л) при высокой удельной мощности 504 Вт/кг.

Окислительно-восстановительные ковалентные органические каркасы (COFs) представляют собой новый класс материалов для хранения энергии из-за значительного количества их активных центров, четко очерченных каналов и высокой площади поверхности. Однако их низкая электропроводность и низкая электрохимическая доступность к активным центрам серьезно ограничивают их практическое применение. В статье [57] описано изготовление электрода на основе антрахинона COFs/композитного аэрогеля и графена (DAAQ–COFs/GA) путем электростатической самосборки между отрицательно заряженными нанослоями оксида графена и модифицированными положительно заряженными наночетками DAAQ–COFs. Благодаря иерархической пористой структуре и быстропротекающим реакциям окислительно-восстановительных центров электрод обладает высокой удельной емкостью 378 Ф/г при 1 А/г и быстрой кинетикой с емкостным вкладом около 93.4% при 3 мВ/с. Кроме того, электрод DAAQ–COFs/GA, не содержащий связующего вещества, и электрод из чистого графенового аэ-

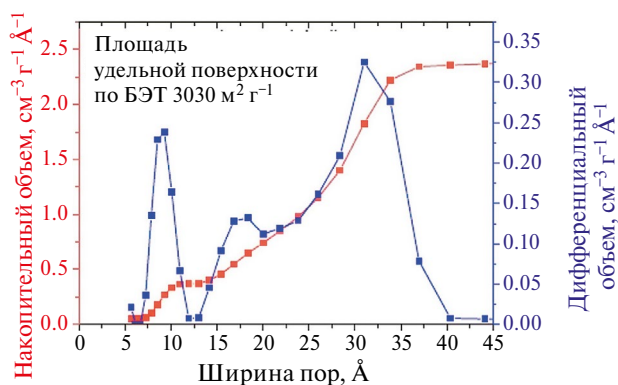


Рис. 2. Интегральная и дифференциальная кривые распределения пор по размерам (ширине) [59].

рогеля (GA) были собраны в асимметричный суперконденсатор (ASC) с плотностью энергии до 30.5 Вт ч/кг при удельной мощности 700 Вт/кг. Данная работа демонстрирует большой потенциал разработки высокопроизводительных накопителей энергии на основе COF.

В работе [58] представлен простой метод получения графена с иерархической пористой структурой путем активации оксида графена с помощью двухступенчатого процесса термического отжига. Сначала GO обрабатывали при 600°C быстрым термическим отжигом на воздухе с последующим термическим отжигом в N₂. Приготовленный графеновый порошок содержал большое количество щелевых нанопор с большой УП 653.2 м²/г и с площадью микропористой поверхности 367.2 м²/г. Пористую структуру можно было легко настроить, контролируя степень окисления GO и второй процесс отжига. При использовании графенового порошка в качестве электрода суперконденсатора была достигнута удельная емкость 372.1 Ф/г при 0.5 А/г в электролите 1 М Н₂SO₄. Производительность суперконденсатора была очень стабильной, демонстрируя сохранение удельной емкости на 103.8% после 10000 циклов при 10 А/г. Систематически исследовано влияние пористой структуры на производительность суперконденсатора путем варьирования соотношений между микро-, мезо- и макропорами.

Активированный восстановленный оксид графена (a-rGO) представляет собой материал с жесткой 3D-пористой структурой, высокой УП и иерархическим типом пористой структуры. Используя варьирование параметров активации и механическую обработку после синтеза, в [59] получили два набора материалов с широким диапазоном УП по БЭТ ~1000–3000 м²/г, а также существенные различия в распределении пор по

размерам и содержанию поверхностного кислорода. Эффективность активированного графена в качестве электрода в суперконденсаторе с электролитом КОН коррелировала со структурными параметрами материалов и водосорбционными свойствами. Было установлено, что a-rGO является гидрофобным материалом, о чем свидетельствует пренебрежимо малая величина УП БЭТ по Н₂O, определяемая с помощью анализа изотерм сорбции водяного пара. Однако общий объем пор, определенный с помощью сорбции водяного пара и сорбции жидкой воды, практически не отличался от объема, полученного при анализе изотерм сорбции азота. Наилучшие гравиметрические и объемные емкости в электролите КОН были достигнуты не для образцов с наибольшим значением УП БЭТ (N₂) для материалов с 80–90% от общего объема пор в микропорах и повышенно УП по БЭТ (Н₂O). Сравнение характеристик электродов, изготовленных с использованием rGO и a-rGO, показывает, что более гидрофильная поверхность благоприятна для хранения заряда в суперконденсаторах с электролитом КОН.

На рис. 2 приведены интегральная и дифференциальная кривые распределения пор по размерам (ширине). Как видим, дифференциальная кривая имеет два явных максимума и один слабо выраженный максимум. УП по БЭТ равна очень большой величине 3030 м²/г.

В [60] сообщается о разработке бесшовного мезопористого углеродного листа, состоящего из сплошных графеновых стенок, который проявляет необычайно высокую стабильность в условиях высокого напряжения. Данный материал имеет высокую УП 1500 м²/г и содержит очень мало краевых участков углерода (всего 4% от количества, присутствующего в обычных активированных углях), и его можно использовать для сборки симметричных суперконденсаторов с высокой стабильностью для электролита 1 Me₃MeNB₄/карбонат пропилена. Работа при высоком напряжении 4.4 В приводит к увеличению плотности энергии в 2.7 раза по сравнению с использованием обычного активированного угля.

Производство черного щелока, лигнина, углеродных нанослоев и многослойного графена, полученного при каталитической никелевой графитизации, было осуществлено с целью получения электродных материалов суперконденсаторов (Ni@WE) экологически чистым способом [61]. NaCO-активация, допирование никелем и каталитическая графитизация выполнялись

синхронно; при этом естественная иерархическая пористая структура древесины частично сохранялась. Циклическая вольтамперометрия (CV), гальваностатическая спектроскопия заряда-разряда и электрохимическая импедансная спектроскопия Ni@WE подтвердили, что образец, спеченный при 1000°C, имеет удельную емкость 163.7 Ф/г при частоте сканирования 0.2 В/с. Кроме того, более высокая плотность энергии 26.2 Вт ч/кг при плотности мощности 124.6 Вт/кг была получена в ЭХСК, а 89.37% емкости сохраняется даже после 2000 циклов.

В [3] описаны электрохимические свойства и характеристики аккумуляирования энергии высокой плотности твердотельного суперконденсатора на основе графеновых нанослоев. Графеновый электрод изготовлен в электролите, содержащем 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат (BMIMBF₄) (ионная жидкость) LiClO₄. Допирующая добавка была заключена в полимерную матрицу в виде геля. Мезопористый графеновый электрод был сформирован путем диспергирования в аморфном поливинилиденфториде, в результате чего был получен графен с минимальным количеством слоев (<5 слоев). Используя обилие ионов в ионно-жидкостном гелевом электролите и их эффективный доступ к графеновым слоям через мезопоры, на основе данных циклической вольтамперометрии была получена высокая удельная емкость 214 Ф/г. Импедансные исследования показывают низкое сопротивление переносу заряда и импеданс Варбурга, что указывает на высокую диффузионную способность к переносу ионов. Данные заряда-разряда показывают, что графеновый суперконденсатор, вследствие наличия широкого (~2 В) окна потенциалов в ионно-жидкостном электролитном геле, значительно повысил плотность энергии до 33.3 Вт ч/кг при плотности мощности 3 кВт/кг при высокой ~3 А/г плотности разрядного тока. Сообщается об интеграции графеновых суперконденсаторов с солнечными элементами и хранении электроэнергии, генерируемой светом.

Трехмерный (3D) пористый графен с плоскими нанопорами и иерархической пористой структурой привлек большой интерес в [48] вследствие его применения в суперконденсаторах из-за большой УП, очень высокой проводимости и уникальной пористой структуры. Сочетая в себе преимущества как пористых материалов, так и графена, 3D-пористый графен рассматривается как воплощение идеи для создания иерархического гибрида с комплексными электрохими-

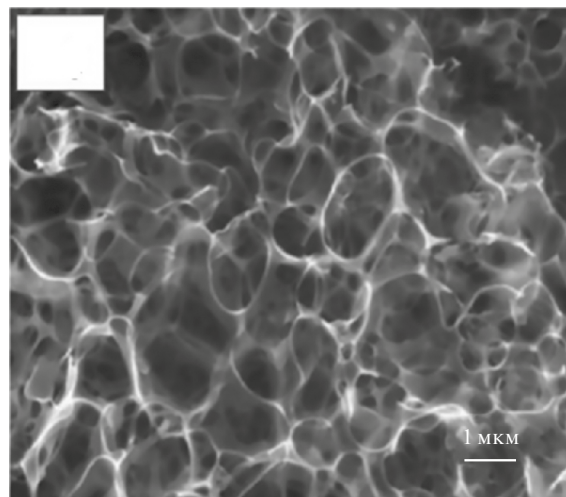


Рис. 3. СЭМ-изображение 3D-графена с макропорами, образованными путем удаления порообразователя Na₂CO₃ [48].

ческими характеристиками с целью получения высокой удельной энергии. В данном обзоре были обобщены достижения последних лет в области изготовления 3D-пористых структур на основе графена с микро-, мезо- и макропорами, а также исследованы взаимосвязи между структурой и электрохимическими свойствами, а также обсуждено их применение в суперконденсаторах. На рис. 3 приведено СЭМ-изображение 3D-графена с макропорами, образованными путем удаления порообразователя Na₂CO₃.

В работе [48] пористые частицы с иерархической пористой структурой активированного угля, покрытые графеном, получали методом распылительной сушки водной суспензии GO/мальтодекстрина с последующей карбонизацией и активацией. Изготовленные частицы типа “ядро-оболочка” имели высокую удельную поверхность (до 2457 м²/г) и показали очень высокую удельную емкость (до 405 Ф/г при 0.2 А/г, 299 Ф/г при 1 А/г и 199 Ф/г при 50 А/г) наряду с превосходной стабильностью циклирования, высокой плотностью энергии и высокой плотностью мощности в электролите КОН. Кроме того, самопроизвольное формирование структуры “ядро-оболочка” в процессе распылительной сушки было подтверждено расчетами по методу DFT с использованием химического анализа XPS и метода ТЕМ. Эта проектируемая и контролируемая стратегия распылительной сушки может быть внедрена для разработки новых композитных материалов со структурой “ядро-оболочка” для потенциальных применений в хранении энергии, катализе и адсорбции.

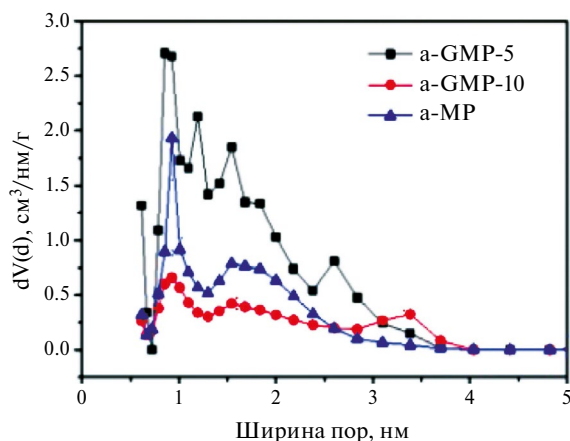


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам (по ширине) для различных материалов с иерархической пористой структурой, описанных в [48].

На рис. 4 изображены дифференциальные кривые распределения пор по размерам (по ширине) для различных материалов с иерархической пористой структурой, описанных в [48].

1.2. Влияние допирования и облучения

Одним из эффективных способов повышения электрохимических характеристик графенов является их допирование различными химическими веществами. Согласно [50], графен, допированный азотом, получают микроволновым методом с ЭДА (этилендиамином) в качестве источника азота. Результаты экспериментов показывают, что атомы азота из привитых молекул ЭДА на поверхности графена эффективно допируются в графеновые решетки. Образец NGS (допированные азотом графеновые нанолиты) демонстрирует высокие удельные емкости 197 и 151 Ф/г при плотности тока 0.5 и 5 А/г в водном растворе 6.0 моль КОН соответственно. Кроме того, суперконденсатор демонстрирует высокую способность работы при больших токах: сохранение 77 и 70% при плотностях тока 5 и 40 А/г соответственно. Кроме того, при этом достигается снижение емкости ниже 2% после 5000 циклов заряда и разряда, что свидетельствует о длительной электрохимической стабильности.

В работе [51] N-допированные графены на основе оксида графена и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (TADPO) были получены с помощью одностадийного гидротермального метода. Полученные данные свидетельствуют о том, что в ходе реакции образовывались бензимидазольные кольца, а весовое содержание азота в полученном материале варьировалось от 12.3 до

14.7% в зависимости от исходной концентрации TADPO. Благодаря окислительно-восстановительной активности бензимидазольных колец новые N-допированные графеновые материалы продемонстрировали высокую удельную емкость, достигавшую 340 Ф/г при 0.1 А/г, что было значительно выше, чем у образца восстановленного оксида графена, полученного в аналогичных условиях без применения TADPO (169 Ф/г при 0.1 А/г). Полученный суперконденсатор также продемонстрировал хорошую циклическую стабильность после 5000 циклов.

В работе [52] двухступенчатый золь-гель-метод применялся для получения образцов графена, допированных азотом, с большой площадью поверхности, различающихся по величинам УП и по содержанию азота. В некоторых электролитах наблюдалось более высокое влияние удельной поверхности и пористости на емкостные характеристики графена, чем содержание азота. Все образцы обладали более высокими емкостными характеристиками, чем оксид графена и образец без азота, но с более высоким содержанием кислотного электролита, чем щелочной, что дает объемную удельную емкость $\sim 118 \text{ Ф/см}^3$ с кулоновской эффективностью $>99\%$ и удержанием емкости $>80\%$ после 10 000 последовательных циклов. Исходя из веса активного материала, максимальная гравиметрическая плотность энергии достигала 39 Вт ч/кг в кислом электролите при 0.1 А/г, что почти в 2.6 раза больше, чем у оксида графена без азота, используемого в этом исследовании.

В [63] для синтеза графена, допированного азотом, был разработан однокамерный, не использующий растворителей и катализаторов мгновенный джоулев нагрев и получен графен, флэш-допированный азотом (FNG). Препараты аморфного технического углерода и мочевины быстро превращаются в высококачественный графен менее чем за 1 с под действием короткого электрического импульса с яркой вспышкой излучения абсолютно черного тела. Готовый продукт FNG отличается высокой графитизацией и иерархической пористой структурой. Он обеспечивает высокую нормированную по площади поверхности емкость 152.8 мкФ/см^2 при 1 А/г, высокую скорость зарядно-разрядных процессов с большим сохранением емкости 86.1% даже при очень большом токе 128 А/г, а время релаксации составляет 30.2 мс. Кроме того, собранный симметричный квазитвердотельный суперконденсатор обладает высокой плотностью энергии 16.9 Вт ч/кг и максимальной удельной мощностью 16.0 кВт/кг,

а также большой циклической стабильностью (91.2% от начальной емкости сохраняется после 10000 циклов). Эти высокие характеристики показывают, что FNG является многообещающим кандидатом для использования высокопроизводительных суперконденсаторов.

3D-губчатый графен, допированный азотом (АГ), был экономично приготовлен в работе [53] с помощью нового одностадийного метода из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ), смешанных с мочевиной при различных температурах. Исследовано влияние температуры и количества мочевины на образование АГ. Измерения с помощью циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии показали, что фиксация азота, влияющая на структуру и морфологию приготовленных материалов, улучшает распространение заряда и диффузию ионов. Полученные материалы демонстрируют высокие характеристики электродов суперконденсаторов с удельной емкостью до 405 Ф/г при 1 А/г. Для оптимального образца регистрировали высокие величины плотности энергии 68.1 Вт ч/кг и удельной мощности 558.5 Вт/кг в 6 М КОН. Образцы АГ показали высокую циклическую стабильность с удержанием 87.7% емкости после 5000 циклов при 4 А/г. Таким образом, приготовленный АГ считается перспективным, дешевым материалом, используемым в системах хранения энергии, а используемый метод является экономически эффективным и экологически чистым методом массового производства АГ, а также открывает возможности переработки отходов для широкого спектра применений. На рис. 5 представлены ЦВА-кривые, из которых следует, что они имеют форму, близкую к прямоугольной, что соответствует зарядению ДЭС. При малых же токах видно влияние также фарадеевских реакций, что выражается в характерном отклонении формы этих кривых от прямоугольной.

В работе [64] описывается высокоориентированный, эффективно допированный азотом графеновый пленочный электрод (NGF), включая его конструкцию. NGF обладает уникальной структурой, обеспечивающей высокую плотность упаковки (до 1.64 г/см³) и эффективный перенос ионов одновременно. Симметричные суперконденсаторы на основе NGF (NGF-SC) показали удельную емкость 370 Ф/см³ или 226 Ф/г при навеске 11.2 мг/см² в водном электролите. В этом случае сохранение емкости составило 90.1% после 100000 циклов. В ионной жидкости NGF-SC показал высокую емкость 352 Ф/см³ или 215 Ф/г при 11.2 мг/см² и при окне потенциалов 0–3.5 В,

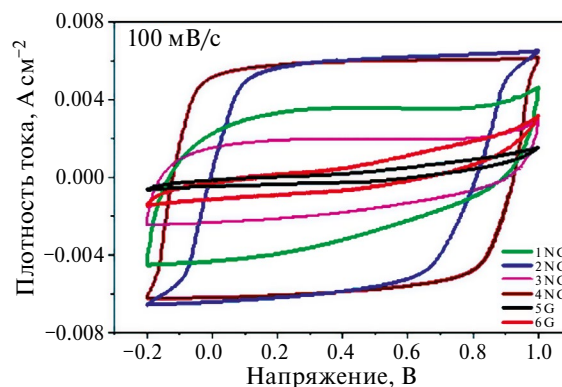


Рис. 5. ЦВА-кривые для суперконденсатора на основе электродов, разработанных в [53].

обеспечивая сверхвысокую плотность энергии 138 Вт ч/л. При 3Н-конструкции и высокой массовой нагрузке плотность энергии всего ЭХСК NGF-SC достигает 65 Вт ч/л, что намного выше, чем у коммерческих суперконденсаторов. Примечательно, что такой NGF-SC продемонстрировал длительный срок службы до 50000 циклов с сохранением 84.8%, что является рекордом.

Пористые волокна графена, допированные азотом и серой (NS-GFs), синтезировались путем гидротермальной самосборки с последующим термическим отжигом, демонстрируя высокие емкостные характеристики 401 Ф/см³ при 400 мА/см³ из-за синергетического эффекта двойного допирования гетероатомами [65]. Изготовленный симметричный полностью твердотельный суперконденсатор с поливиниловым спиртом/H₂SO₄ гелевым электролитом и оксидом графена обладал высокой емкостью 221 Ф/см³ и высокой плотностью энергии 7.7 мВт ч/см³ при 80 мА/см³. Интересно, что преобразование солнечно-тепловой энергии с 0.1 мас. % оксида графена расширяет диапазон рабочих температур суперконденсатора до 0°C. Кроме того, эффект фотокатализа гетероатомов с двойным допированием увеличивает емкость NS-GFs. При температуре окружающей среды 0°C емкость увеличивается до 182 Ф/см³ при солнечном излучении из-за отличного поглощения солнечного света и эффективного преобразования солнечно-тепловой энергии оксидом графена, предотвращая замерзание водного электролита.

В [20] представлен композит углерода/графена (PCG), полученный из пылицы, с допированием азотом и серой с взаимосвязанной структурой “сфера в слое”, в которой углеродные микросферы с иерархической структурой могут служить “пористыми прокладками”, предот-

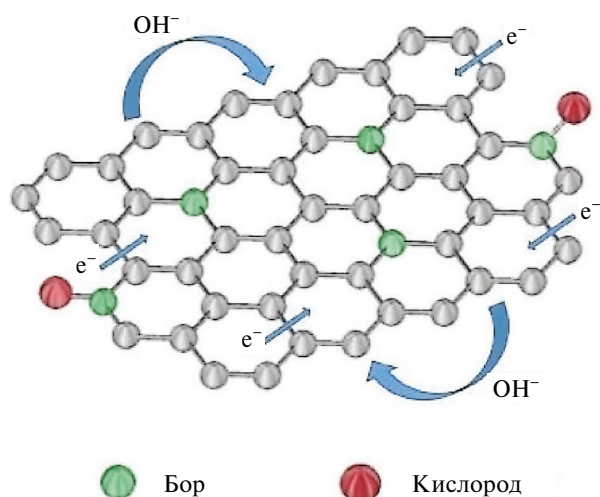


Рис. 6. Схематическое изображение молекулярного строения графенового аэрогеля, допированного бором (B-GA) [68].

вращающими агломерацию нанослоев графена. Оптимизированный композит PCG, изготовленный с 0.5 мас. % оксида графена (PCG-0/5), продемонстрировал высокую удельную емкость (420 Ф/г при 1 А/г), скоростные характеристики (280 Ф/г при 20 А/г) и отличную циклическую стабильность с сохранением 94% емкости после 10000 циклов. Симметричный ЭХСК обеспечивает высокую плотность энергии 31.3 Вт ч/кг в нейтральной среде.

В работе [66] были исследованы суперконденсаторные характеристики с допированными фосфором графеновыми электродами, которые были синтезированы в одну стадию по методу Юджеля. Образование графеновых слоев в структуре мезопор наблюдали методом сканирующей электронной микроскопии. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии идентифицированы обычный фосфор и фосфор, включенный в функциональные группы $-(\text{--PO})$ и $-(\text{PO})$, образующиеся на внутренней поверхности электрода. Для электрохимической характеристики электродов использовали циклическую вольтамперометрию и электрохимическую импедансную спектроскопию. Также были проведены циклические испытания заряда-разряда в течение 1000 циклов для определения циклической стабильности электродных материалов. По мере увеличения числа циклов в процессе синтеза электродов количество различных молекулярных функциональных групп на поверхности увеличивалось. Наибольшая емкость равна 301.3 мФ/см² при плотности тока 10 мА/см² в растворе серной кислоты.

В работе [67] приводится простой подход к получению фосфатно-функционализированных углеродистых композитов на основе графена. Гомогенное осаждение тонкого слоя фенольной смолы на поверхность слоев оксида графена достигалось с использованием ортофосфорной кислоты в качестве катализатора полимеризации и функционализационного агента. В результате последующего пиролиза композита были получены однородные пластинчатые микроструктурированные пористые углерод-графеновые композиты, сочетающие в себе ускоренную молекулярную диффузию и ускоренный перенос электронов. Для выяснения влияния GO и пористости на работу суперконденсатора также были получены и испытаны свободный от графена образец и КОН-активированный композит с использованием водных и органических электролитов. Установлено, что наличие активации GO и КОН приводит к увеличению удельной поверхности в сочетании с прогрессирующим расширением пор. В результате КОН-активированный композит достиг удельных емкостей 211 и 105 Ф/г при использовании 1 М H₂SO₄ и 1.5 М Et₄NBF₄ электролитов соответственно. Установлено также, что фосфорная функционализация электродов дает возможность достичь рабочее напряжение 1.3 В в водном электролите, что приводит к значительному увеличению плотности энергии ячейки. Наконец, как неактивированные, так и активированные композиты на основе графена обеспечивают очень хорошее сохранение емкости, плотности энергии и мощности, а также стабильности циклирования.

В [68] описано использование графеновых аэрогелей, допированных бором (B-GA), которые были изготовлены простым гидротермальным методом. Эти B-GA характеризуются высокой УП и большой мезопористостью. Суперконденсаторы с B-GA обладают высокой удельной емкостью 308.3 Ф/г при 1 А/г. Более того, B-GA обеспечивают высокую стабильность при циклировании, а именно 92% сохранения емкости после 5000 циклов при 1 А/г, что выше, чем у недопированных графеновых аэрогелей (86%). Улучшение характеристик происходит за счет сочетания мезопористой структуры, высокой УП и обилия дефектов B-GA. Данное исследование демонстрирует значительный потенциал электродов B-GA для высокопроизводительных суперконденсаторов. На рис. 6 приведено схематическое изображение молекулярного строения графенового аэрогеля, допированного бором (B-GA).

В [69] методом химического осаждения из газовой фазы с помощью электронных нитей

(EA-HFCVD) был синтезирован допированный бором алмаз (BG/BDD). Атомы бора эффективно допируют графен и алмаз, а листы борированного графена (BG) выращиваются вертикально на борированном алмазе (BDD). Содержание бора в BG влияет на характеристики BG/BDD-электрода, и электрод имеет высокую удельную емкость. Электрохимическое поведение электрода BG/BDD анализировалось как при положительных, так и отрицательных окнах потенциалов в трехэлектродных электрохимических ячейках с использованием насыщенного водного NaCl в качестве электролита. Затем изготавливался симметричный суперконденсатор (SSC) для оценки практического применения электрода BG/BDD. Устройство на базе BG/BDD работает при высоком напряжении 3.2 В. SSC обеспечивает высокую плотность энергии 79.5 Вт ч/кг при удельной мощности 221 Вт/кг и высокую удельную мощность 18.1 кВт/кг при плотности энергии 30.7 Вт ч/кг; он также сохраняет 99.6% своей удельной емкости в диапазоне 0–2.5 В. Следовательно, данный ЭХСК имеет существенное преимущество в стабильности при высоких рабочих напряжениях.

Таким образом, было показано, что суперконденсаторы, в которых используется допирование графенов бором, обладают высокими электрохимическими характеристиками.

В исследовании [70] был реализован одностадийный метод изготовления различных электродов из оксида графена, допированных гетероатомами –S, –N, –Cl, в качестве электродных материалов для суперконденсаторов большой емкости. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено образование групп –ClO₂, –ClO₃, –SO_x (x:2, 3) и –NO₂ в электродах на основе оксида графена. Исследованы детальные механизмы образования этих групп. Электроды из оксида графена, легированные серой, азотом и хлором, использовались в качестве электродных материалов для суперконденсаторов. Емкости электродов из оксида графена, допированных –S, –N и –Cl, были определены как 206.4, 533.2 и 1098 мФ/см² соответственно, при плотности тока 10 мА/см².

В [71] была исследована стабильность и электрохимические свойства графена, допированного атомами B, N, P и S. Атомы B, N, P и S прочно связываются с графеном, и все исследованные системы проявляют металлическое поведение. В то время как графен с большой УП может увеличивать емкость ДЭС, его низкая квантовая емкость ограничивает его применение в супер-

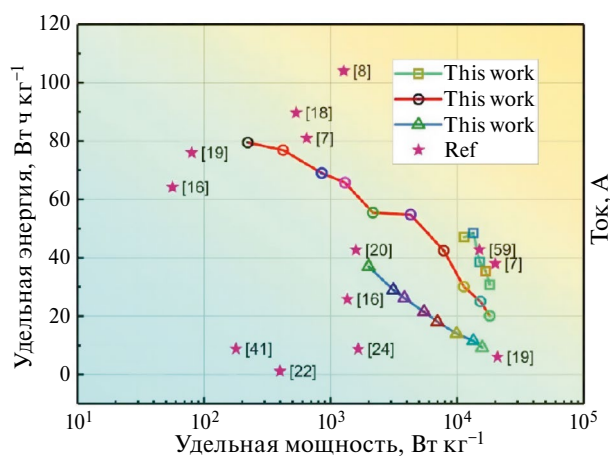


Рис. 7. Диаграмма Рагона для симметричного ЭХСК на основе BG/BDD и других исследованных ЭХСК на основе графена [71].

конденсаторах. Это прямой результат ограниченной плотности состояний вблизи точки Дирака в исходном графене. Установлено, что допирование N и S с одной вакансией имеет относительно стабильную структуру и высокую квантовую емкость. Предполагается, что такие электроды могут быть использованы в качестве идеальных электродов для симметричных суперконденсаторов. Преимущества некоторых содопированных графеновых систем были продемонстрированы путем вычисления квантовой емкости. Было обнаружено, что графен, допированный N/S и N/P с одной вакансией, подходит для асимметричных суперконденсаторов. Повышенная квантовая емкость способствует формированию локализованных состояний вблизи точки Дирака и/или сдвигов уровня Ферми за счет введения допирующего и вакантного комплекса. На рис. 7 приведена диаграмма Рагона для симметричного ЭХСК на основе BG/BDD и других исследованных ЭХСК на основе графена. Как видим, в работе [71] получены высокие характеристики.

1.3. Способы получения восстановленного оксида графена

Получение высококачественных графеноподобных структур и материалов экологически чистым способом до сих пор трудно достижимо. Недавние исследования показали, что лазерное облучение соответствующих прекурсоров представляет большой потенциал и универсальность для реализации высококачественного выращивания графеноподобных материалов при низких затратах. В работе [72] представлено подробное исследование лазерной трансформации гоменизированного сушеного коринфского изю-

ма (*Vitisvinifera* L., var. *Apyrena*) в графеноподобный материал. Это одноэтапный процесс, так как преобразование сырья из биомассы происходит в условиях окружающей среды. Дифракция, комбинационное рассеяние света и электронная микроскопия показали, что структура продукта, облученного лазером, значительно отличается от структуры графитового углерода. Анализ XPS показывает очень высокое соотношение C/O, равное 19, после разложения сырой биомассы. Сочетание турбостратической структуры и практически полного удаления форм кислорода приводит к сверхнизкому сопротивлению, что подтверждает успешную модификацию сырья до графеноподобной структуры с высокой степенью sp-гибридизации. Дополнительным достоинством данного подхода является то, что этот процесс может индуцировать как рост графеноподобных структур на облучаемой мишени, так и дает высококачественные графеноподобные порошки. Последние были использованы для подготовки электродов для симметричных суперконденсаторов, демонстрирующих более высокую производительность по сравнению с суперконденсаторами на основе графена, приготовленного другими лазерными методами.

В работе [73] сообщается об одновременном отшелушивании и восстановлении оксида графена и графеновых нанослоев (GNPs) способом быстрого микроволнового облучения, чтобы преодолеть препятствия, связанные с низкой электрической проводимостью и склонностью к повторному агрегированию, а также реализовать весь свой потенциал в качестве материалов для электродов суперконденсаторов. Морфологические исследования выявили пористую структуру микроволнового оксида графена (MW-GO) и микроволновых графеновых нанослоев (MW-GNPs), что показало отшелушивание материалов на основе графена. Суперконденсатор был изготовлен с использованием смеси MW-GO, MW-GNP и полипиррола и показал удельную емкость 137.2 Ф/г при циклировании, стабильность 89.8% после 1000 циклов заряда/разряда.

В работе [74] графен получали путем облучения эксимерным лазером оксида графита, растворенного в водном электролите при различных энергиях лазера и времени облучения. Морфологию и структуру лазерно-восстановленного графена охарактеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии, малоугловой рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Результаты

рентгеновской дифракции подтверждают, что деоксигенация слоев оксида графита происходила практически полностью для всех использованных условий лазерного облучения. Графен, полученный данным методом, представляет собой хаотично агрегированный, скомканный, неупорядоченный и мелкий листовой твердый материал. В качестве электродного активного материала для суперконденсаторов использовали восстановленный лазером графен, а его удельную емкость оценивали в двухэлектродной ячейке с водным раствором 0.5 M Na₂SO₄ или в 1 M электролите на основе тетраэтиламмония тетрафторбората ацетонитрила. Установлено, что удельная емкость графена, изготовленного с использованием лазера, зависит от энергии и времени облучения лазером. Наибольшая удельная емкость была определена равной 141 Ф/г при 1.04 А/г и 84 Ф/г при 1.46 А/г в водных электролитах и электролитах с ACN (ацетонитрил) соответственно. Сравнение характеристик суперконденсаторов на основе графена затруднено из-за разнообразия методов получения материалов.

В работе [75] сравниваются графены, полученные несколькими способами. К ним относятся анодный и катодный электрохимически вспученный графен, жидкофазный вспученный графен, оксид графена, восстановленный оксид графена и графеновые наноленты. Восстановленный оксид графена показал самую высокую емкость около 154 Ф/г в 6 M KOH при 0.5 А/г, что было объяснено влиянием функциональных кислородсодержащих групп, дающих дополнительную псевдоемкость. Однако сохранение емкости было плохим из-за низкой проводимости. Для сравнения, анодный электрохимически вспученный графен показал емкость около 44 Ф/г и продемонстрировал превосходное удержание емкости благодаря своей более высокой проводимости. Эти результаты подчеркивают важность соответствия метода производства графена конкретному применению. Например, оксид графена и анодный электрохимически вспученный графен лучше всего подходят для применения в ЭХСК с высокой энергией и мощностью соответственно.

Часто синтез графенов включает в себя использование токсичных химических веществ, которые угрожают окружающей среде. В связи с недавним смещением внимания к синтезу наноматериалов из сельскохозяйственных отходов из-за их легкой доступности, экономичности и, самое главное, экологичности, в работе [76] впервые был представлен новый и “зеленый” синтез ма-

лослойных графеновых слоев с использованием кожуры граната в качестве прекурсора при низкой температуре 80°C. Морфология поверхности и микроструктурные свойства определялись с помощью просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), УФ-видимой спектроскопии (UV-vis), а электрические свойства определялись измерениями эффекта Холла. Суперконденсатор также исследовался с помощью циклической вольтамперометрии (CV), гальваностатического зарядно-разрядного циклирования и электрохимической импедансной спектроскопии. Полученный суперконденсатор обеспечивал емкость 3.39 мФ/см² при плотности тока 15.6 мА/см², что делает такой графен хорошим материалом для электрохимических запоминающих устройств.

В [77] сообщается о простом и экономичном способе изготовления водорастворимых графеновых слоев с использованием угля. Синтезированные слои графена, полученного из угля (CDG), были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии (FESEM), рамановской инфракрасной (FTIR) с преобразованием Фурье (FTIR), ультрафиолетовой видимой (UV-vis) спектроскопии и фотолюминесценции (PL). Наличие краевых кислородных функций в листах CDG приводит к индуцированию флуоресцентных свойств. Для определения электрохимических свойств CDG были проведены измерения циклической вольтамперометрии (CV), заряда-разряда и электрохимической импедансной спектроскопии в различных электролитах. Значение удельной емкости CDG в 1 М Na₂SO₄ оказалось равным 277 Ф/г при скорости развертки 5 мВ/с. CDG демонстрируют стабильность длительных циклов, т.е. значение удельной емкости остается на уровне ~91% после 2000 циклов при плотности тока 10 мА/г.

Учитывая небиоразлагаемую природу пластика, его переработка и вторичная переработка имеют решающее значение для обеспечения эффективного управления отходами и сохранения ресурсов. В работе [78] сообщается о малозатратном и экологически чистом способе переработки пластиковых отходов для производства большого количества графеновых нанослоев (GN) с помощью двухступенчатого процесса пиролиза. Чтобы проанализировать полезность GN, син-

тезированных этим способом, было изучено их емкостное поведение с различными токоотводами, такими как медная лента (CuT), стекло из оксида индия-олова (ITO), графитовый лист (GS) и алюминиевый лист (AlS) в PVA (поливиниловый спирт)-H₃PO₄ в гелевом электролите. Полученные результаты подтверждают, что токоотвод AlS обеспечил самую высокую удельную емкость 38.78 Ф/г. Таким образом, настоящее исследование показывает экономически эффективный вариант достижения экономики замкнутого цикла за счет переработки пластиковых отходов с использованием систем хранения энергии.

В [79] сообщается о процессе переработки пластиковых отходов в графеновые нанослои (GN) и их последующее применение в сенсифицированных красителем солнечных элементах (DSSC) и суперконденсаторах. Бентонитовая наноглина была использована в качестве агента для разложения пластиковых отходов с использованием двухстадийных методов пиролиза при 450 и 945°C в инертной атмосфере N₂ для получения GN. Наличие GN с небольшим количеством слоев было подтверждено рамановской спектроскопией, XRD и HRTEM. Кроме того, для идентификации и количественного анализа функциональных групп в GN также были проведены ИК-фурье и EDX-анализы. Использование GN в качестве материала активного слоя электродов суперконденсаторов обеспечило высокую удельную емкость 398 Ф/г при скорости развертки 0.005 В/с. Суперконденсатор также показал значительную плотность энергии и плотности мощности 38 Вт ч/кг и 1009.74 Вт/кг соответственно. Таким образом, этот метод показал пользу переработки пластиковых отходов для сохранения экологии и высоких электрохимических характеристик.

Многие виды сельскохозяйственных отходов можно рассматривать в качестве обильного и недорогого источника углерода для крупномасштабного производства материалов графенового типа. В [80] было показано, что широко доступные кокосовые отходы могут быть эффективно преобразованы в восстановленный оксид графена путем простого каталитического процесса с использованием ферроцена в качестве эффективного и недорогого катализатора. Структура и морфология изготовленных материалов были охарактеризованы методами XRD, SEM и TEM. Полученные результаты подтвердили образование высококачественного восстановленного оксида графена. Было обнаружено, что этот материал показал высокие характеристики в ЭХСК и отличную циклическую

стабильность. Таким образом, восстановленный оксид графена, полученный простым экологически чистым способом из этого типа сельскохозяйственных отходов, может быть хорошим кандидатом на роль электродов суперконденсатора.

Древесина, как разновидность материалов биомассы, имеет потенциальную прикладную ценность во многих аспектах. В работе [81] спроектировали и изготовили композитный материал из карбонизированного оксида графена oxide@PVA (CWCC-rGO@PVC) с высокой удельной емкостью, высокой гибкостью, деформируемостью и способностью вырабатывать электроэнергию из окружающей среды, используя в качестве основы карбонизированные древесные ячейки (CWCC). GO , как промежуточный продукт, связывается с CWCC в виде связей C-C , а полученный промежуточный продукт CWCC-rGO соединяется с PVC (поливиниловый спирт) с образованием водородных связей. Получившийся в результате окончательный гибрид CWCC-rGO@PVC демонстрирует высокие электрохимические характеристики, включая высокую удельную емкость 288 Ф/г , удержание емкости 91% , плотность энергии 36 Вт ч/кг и плотность мощности 3600 Вт/кг .

В работе [82] рассмотрены конструкция и способ сборки наноцеллюлозно-графеновых композиционных материалов, применяемых для гибких суперконденсаторов. Механическая гибкость, удельная емкость, электрохимические характеристики, циклическая стабильность, возобновляемость и биоразлагаемость принимаются во внимание, чтобы оценить характеристики композитных материалов и достоинства этого материала.

В статье [83] описывается новая методика получения хлопьев графена высокой плотности (HDGF) для высокопроизводительных суперконденсаторов. HDGF получают путем измельчения на мелкие кусочки термически восстановленной пленки оксида графена. Высокая плотность упаковки, а также быстрый перенос электронов и ионов были достигнуты одновременно за счет нарушения непрерывности графеновой пленки при сохранении ее плотной структуры. Изготовленный HDGF обладал высокой гравиметрической емкостью (237 Ф/г) и объемной емкостью 261 Ф/см^3 , а также превосходной стабильностью циклов с 98% от начальной емкости после $10\,000$ циклов. Кроме того, симметричный суперконденсатор, использующий HDGF в качестве электродных материалов, может получить объемную емкость до 16 Вт ч/л при плотности мощности 88 Вт/л в водной системе. Эта стратегия обеспечивает новый способ разработки

суперконденсаторов большой объемной емкости для хранения энергии в будущем.

Миниатюризация накопителей энергии имеет решающее значение для разработки портативных электронных устройств следующего поколения. Микросуперконденсаторы (МСК) обладают большим потенциалом для работы в качестве встроенных микроисточников питания и накопителей энергии, дополняющих аккумуляторы и системы сбора энергии. Масштабируемое производство материалов для суперконденсаторов с использованием экономически эффективных и высокопроизводительных методов обработки имеет решающее значение для широкого применения МСК . В [84] сообщается, что мокроструйное фрезерование графита позволяет увеличить производство графена в качестве материала для суперконденсаторов. Рецепт получения графеновых чернил на водной/спиртовой основе позволяет выполнять трафаретную печать гибких МСК , не содержащих металлов. Эти МСК обладают поверхностной емкостью до 5.296 мФ/см^2 для одного электрода, что соответствует очень высокой объемной емкости 1.961 Ф/см^3 . МСК с трафаретной печатью могут работать при плотности мощности более 20 мВт/см^2 . Устройства демонстрируют превосходную устойчивость к циклам заряда-разряда ($10\,000$ циклов), циклам изгиба (100 циклов при радиусе изгиба 1 см) и складыванию (до углов 180°).

В последнее время технологии печати стали перспективными методами изготовления электрохимических накопителей энергии (ЭХНЭ), в то время как недавно разработанные принтеры позволили значительно улучшить напечатанные электроды за счет более низкой стоимости, более легкой подготовки, более высокой производительности и улучшенных электрохимических и механических свойств. В [85] представлен обзор технологий печати для производства ЭХНЭ и основное внимание уделено материалам на основе графена. Была рассмотрена струйная, аэрозольная, трафаретная, рулонная и 3D -печать, проведен обзор новейшей литературы, представлены иллюстративные примеры технического применения технологий печати для хранения энергии и электрохимические характеристики.

2. КОМПОЗИТЫ С ГРАФЕНАМИ

2.1. Композиты с оксидами металлов

Композиты графенов с оксидами переходных металлов, как правило, отличаются высокими электрохимическими характеристиками, обу-

словленными как эффективными характеристиками графенов, так и псевдоемкостными свойствами оксидов переходных металлов [41, 86–137]. Оксиды металлов являются распространенными материалами для электродов суперконденсаторов, демонстрируя высокую плотность энергии и мощности, а также длительный срок службы. В композитах графен и оксиды металлов продемонстрировали сочетание высокой циклической стабильности графена и высокой емкости оксидов металлов, которые значительно улучшают комплексные свойства нанокомпозитов. В [41] освещены современные разработки графеновых композитов с оксидами металлов (**MGr**) (и при допировании азотом) в области электрохимических конденсаторов с учетом их синергетических свойств. Показано, что композиты **MGr**, по сравнению с индивидуальными материалами, достигли существенного повышения скоростной способности, емкости и стабильности циклирования. Изложен обзор характеристик, подходов к приготовлению и применению графена (**Gr**). Подробно описан механизм реализации различных видов электрохимической емкости. Наконец, обсуждались будущие перспективы и проблемы композитов **MGr** для хранения энергии.

В исследовании [86] металлическая токоъемная пленка была нанесена на гибкую подложку в виде микросетки путем селективного лазерного спекания наночастиц серебра.

Удельная емкость составила 5.8 мФ/см^2 при 1.5 мА/см^2 с электролитом ПВС-НЗРО₄. Затем было проведено электроосаждение наночастиц диоксида марганца (MnO_2), что еще больше увеличило емкость до 49.1 мФ/см^2 при 1 мА/см^2 в $0.5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$. В результате уменьшение емкости оставалось ниже 10% в течение 10 000 циклов заряда/разряда.

В работе [87] был представлен новый подход к созданию электродов с иерархической структурой, позволяющей суперконденсаторам сохранять свою емкость при механической деформации. Электроды изготавливаются сначала путем выращивания вертикальных графеновых нанослоев (**VGN**), а затем осаждения диоксида марганца (MnO_2) на проволоках из пластичного никеля. Из двух таких электродов изготавливают симметричный суперконденсатор, использующий твердотельный электролит, содержащий карбоксиметилцеллюлозу и сульфат натрия. Этот суперконденсатор достигает высокой емкости до 56 мФ/см^2 , высокой плотности энергии 7.7 МВт ч/см^2 и высокой плотности мощности

5 МВт ч/см^2 . Эти исключительные свойства обусловлены синергией между **VGN** и MnO_2 , где высокопористые **VGN** выполняют важную функцию механически прочной платформы с большой площадью поверхности, позволяющей наносить на нее псевдоемкостной материал MnO_2 . Суперконденсаторам, изготовленным из этих электродов, можно придавать различные формы путем сгибания и скручивания с небольшой потерей производительности. Многообещающие результаты, представленные в этом исследовании, открывают новый путь для изготовления высокопроизводительных накопителей энергии для носимой электроники и беспроводной связи.

В работе [88] созданы электроды из углеродного волокна (**CF**), модифицированного вертикально ориентированными графенами (**VG**), и диоксида марганца (MnO_2), а также при допировании азотом. Результаты показывают, что гибридизация **VG** и MnO_2 создает значительный синергетический эффект, приводящий к увеличению поверхностной емкости электрода. Этот синергетический эффект объясняется двойным влиянием на **VG**-увеличение эффективной площади поверхности и электропроводности, которые обеспечивают лучшее распределение MnO_2 , а также высокопроводящую сеть. Суперконденсатор на основе гибридного электрода **CF/VG/ MnO₂** и полимерного электролита имеет удельную емкость на площадь поверхности 30.7 мФ/см^2 , плотность энергии 12.2 мВт/кг , а плотность мощности 2210.3 мВт/кг . Кроме того, механические характеристики демонстрируют прочность на растяжение 86 МПа и прочность на изгиб 32 МПа для этой конструкции суперконденсатора.

Работа [89] посвящена получению композитных тонких пленок диоксида марганца (MnO_2)/оксида графена (**GO**), допированных серебром (**Ag**) и азотом. Исследование методом БЭТ показало, что наноленты $\text{MnO}_2\text{—Ag}_3/\text{GO}$ обладают удельной поверхностью $192 \text{ м}^2/\text{г}$. Специально заданная морфология в виде цветка и соединенные между собой нанослой электродов $\text{MnO}_2\text{—Ag}_3/\text{GO}$ позволили достичь высоких электрохимических характеристик. Максимальная удельная емкость 877 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с получена для электрода $\text{MnO}_2\text{—Ag}_3/\text{GO}$, испытанного в $1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ с сохранением 94.57% емкости после 5000 циклов. Гибкий твердотельный симметричный суперконденсатор на основе композита — $\text{MnO}_2\text{Ag}_3/\text{GO}$ выдавал удельную энергию 57 Вт ч/кг при удельной мощности 1.6 кВт/кг и сохранении 94% емкости после 10 000 циклов.

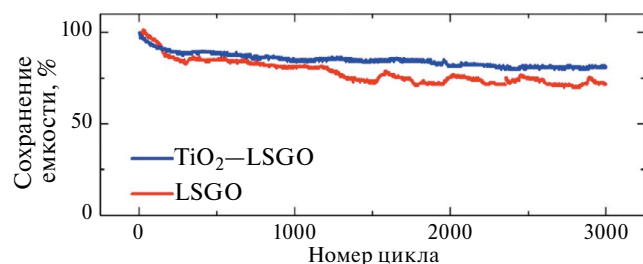


Рис. 8. Изменение емкости на протяжении 3000 зарядно-разрядных циклов при токе 5 мА/см² для микро суперконденсаторов, разработанных в [90].

В работе [39] гидротермальным методом были синтезированы нанокристаллы CuMnO и композит CuMnO/графеновая квантовая точка (с допированием фосфором), и они были использованы при создании суперконденсатора нового типа. GQD были применены для увеличения удельной емкости и повышения эффективности суперконденсатора. Как известно, квантовая точка — это фрагмент проводника или полупроводника, носители заряда которого ограничены в пространстве по всем трем измерениям. Размер квантовой точки настолько мал, чтобы квантовые эффекты были существенными. Для идентификации синтезированного нанокompозита, изучения его морфологии, структуры и площади поверхности использовались различные методы. Для регистрации и отслеживания электрохимического поведения синтезированного нанокompозита, используемого в качестве электродного материала, применялись циклическая вольтамперометрия (CV) и электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS). Исследование изменения емкости электродов CuMnO/GQD и CuMnO₂ в течение 5000 последовательных циклов заряда/разряда показало, что стабильность электрода из нанокompозита выше и его емкость после этого количества циклов достигает 83.3%, в то время как емкость электрода, изготовленного из наночастиц CuMnO, достигает 65.4% от исходной. Удельная емкость нанокompозита CuMnO/GQD и наночастиц CuMnO при плотности тока 1 А/г составила 520.2 и 381.5 Кл/г соответственно. Максимальная удельная энергия асимметричного суперконденсатора CuMnO/GQD/AC, полученная при удельной мощности 1108.1 Вт/кг, равна большой величине 47.9 Вт ч/кг. Емкость асимметричного суперконденсатора уменьшилась всего на 13.3% после 5000 циклов заряда и разряда, что является очень хорошим сроком службы по сравнению с аналогичными материалами. Все эти результаты указывают на то, что нанокompозит CuMnO/GQD может рас-

сматриваться как возможный вариант скоростного и стабильного суперконденсатора.

Миниатюрные суперконденсаторы на основе графена, полученные путем лазерной конверсии подходящих прекурсоров, в последнее время привлекают внимание для производства малогабаритных устройств для хранения энергии. В работе [90] с помощью технологии LightScribe® был осуществлен однокамерный синтез наночастиц TiO, встроенных в пористые электроды на основе графена, путем преобразования материалов-прекурсоров методом поглощения инфракрасного лазерного излучения. Улучшенные электрохимические характеристики суперконденсаторов были достигнуты благодаря сочетанию фарадеевских реакций, происходящих с наночастицами оксида металла, с обычным зарядом ДЭС, имеющим место в пористом графене. Микро суперконденсаторы, состоящие из TiO-графеновых электродов, были протестированы с использованием двух гидрогелевых полимерных электролитов на основе поливинилового спирта/НРО и поливинилового спирта/НСО соответственно. В устройствах на основе TiO-графен получена удельная емкость до 9.9 мФ/см², что соответствует объемной емкости 13 Ф/см³ и удваивает характеристики суперконденсаторов на основе графена. Микро суперконденсаторы достигли удельной поверхностной энергии и удельной поверхностной мощности 0.22 и 39 мВт/см², а также цикличности более 3000 циклов. Эти высокие результаты позволяют предположить, что наноструктуры TiO-графена, полученные лазером, являются замечательными кандидатами в микро суперконденсаторы для экологически чистых, крупномасштабных и недорогих применений. На рис. 8 показано изменение емкости на протяжении 3000 зарядно-разрядных циклов при токе 5 мА/см² для микро суперконденсаторов, разработанных в [90].

В работе [91] продемонстрирован простой метод получения функционализированного губчатого нанокompозита графена/гидрогенизированного из нанотрубок диоксида титана (FG-HTiO₂), допированного бором (в виде взаимосвязанных, пористых 3-мерных (3D) сетевых слоев. Такая структура 3D-сети обеспечивает лучший контакт на границе электрод/электролит и ускоряет кинетику переноса заряда. Изготовленный композит FG-TiO₂ охарактеризовался методами рентгеновской дифракции, ИК-фурье, сканирующей электронной микроскопии (FESEM), спектроскопии комбинационного рассеяния света, термogravиметрического анализа (TGA), спектроско-

пии поглощения и просвечивающей электронной микроскопии. Синтезированные материалы оценены применительно к их использованию в суперконденсаторах в 0.5 М H_2SO_4 с использованием циклической вольтамперометрии (CV) при различных скоростях сканирования потенциалов и гальваностатических испытаний заряда/разряда при различных плотностях тока. FG– HTiO_2 электроды показали максимальную удельную емкость 401 Ф/г при 1 мВ/с. Плотность энергии составила 78.66 Вт ч/кг при плотности мощности 466.9 Вт/кг при 0.8 А/г.

В [92] описывается простая и не требующая связующих веществ методика получения слоистых двойных гидроксидов $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ /никель-кобальта ($\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NiCo}$) в сочетании с графеном, модифицированным фтором (FG) в качестве электрода суперконденсатора. Электроды ($\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NiCo}$) получены гидротермальным методом путем синхронного электрохимического расслоения графита во фтормодифицированный графен и использования композита ($\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NiCo}$). Эта гибридная структура ($\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NiCo}$) модифицированного графена в качестве электрода суперконденсатора демонстрирует высокую проводимость, быструю диффузию ионов и высокую механическую прочность. В результате электрод $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NiCo}@FG$ обладает очень высокой емкостью (3996 мФ/см² при 1 мА/см²), высокой скоростной способностью и увеличенным сроком службы. $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NiCo}$ в сочетании с недопированным электрохимически расслоенным графеном демонстрирует значительно улучшенную циклическую стабильность (сохранение емкости 79% после 1000 циклов при токе 5 мА/см²), превосходящую таковую у $\beta\text{-Ni}(\text{OH})$. Таким образом, эта методика имеет большой потенциал для улучшения характеристик электродов.

В работе [93] сообщается о простом синтезе пористых нанокомпозитов графен-NiO (PGNO) с помощью уникальной системы смешанных растворителей с использованием сольвотермического подхода. Микроскопическая характеристика пористого графена (PG) показывает наличие пор в листах графена; NiO (NO) показывает чешуйчатую структуру, а композит PGNO показывает закрепление нанохлопьев NO на листах PG. Серия электродных материалов была получена путем варьирования процентного состава PG (и материалы были обозначены как 5–30 PGNO соответственно). Электрохимическое исследование показало высокую величину емкости 511 Ф/г при скорости развертки 5 мВ/с для композита 10 PGNO в 3-элек-

тродном методе и 80% сохранения начальной емкости после 10000 циклов при плотности тока 8 А/г. Изготовленный симметричный гибридный суперконденсатор с использованием электродов PGNO также показал хорошее значение емкости 86.0 Ф/г при скорости развертки 5 мВ/с. Изготовленное устройство сохраняло 84% начальной емкости в конце 10000 циклов при плотности тока 8 А/г, демонстрируя хорошую электрохимическую устойчивость и скоростную способность материала. Также был оценен процентный вклад емкости ДЭС и псевдоемкости в общую удельную емкость суперконденсатора PGNO.

Наноллисты оксида графена, а также двумерный $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с очень хорошей однородностью были получены методом Хаммерса и гидротермальным методом соответственно [94]. Наноллисты $\text{Ni}(\text{OH})_2$, обработанные катионными поверхностно-активными веществами и оксидом графена с отрицательными зарядами, перемешивали друг с другом методом электростатической самосборки. После отжига были получены гибридные двумерные наноллисткомпозиата восстановленного оксида графена $\text{NiO}-(\text{NiO}-\text{rGO})$. Благодаря синергетическим эффектам электрод $\text{NiO}-\text{rGO}$ обладает оптимизированными электрохимическими характеристиками, в отличие от чистых NiO или rGO. Результаты показывают, что наноллисты NiO однородно диспергированы на поверхности наноллистов rGO, а гибридный электрод с наноллистами $\text{NiO}-\text{rGO}$ может обеспечить высокую емкость 343 Кл/г (при 1 А/г). Кроме того, электроды, состоящие из наноллистов $\text{NiO}-\text{rGO}$, использовались для сборки симметричного суперконденсатора. Плотность энергии изготовленного суперконденсаторного устройства может достигать 5.4 Вт ч/кг при плотности мощности 0.43 кВт/кг при работе в диапазоне напряжений 0–1.4 В. Кроме того, симметричный суперконденсатор также демонстрирует превосходное удержание емкости на уровне 90% после 10000 циклов (10 А/г).

В [95, 96] изучали композитные структуры из никель-кобальтита/графена (NiCo O/GQD), которые демонстрируют повышенную электропроводность и функционируют как электродные материалы с более высокой плотностью энергии по сравнению с GQD (GQD это графеновые квантовые точки) и NiCoO . Электрохимические характеристики композита NiCoO/GQD получены методом гальваностатического заряда-разряда для трехэлектродных систем с электролитом 0.1 М гидроксидом калия. Обнаружено, что наблюдаемая удельная емкость для композита состав-

ляет большую величину 481.4 Ф/г при 0.35 А/г. Это выше, чем у графеновых квантовых точек (45.6 Ф/г) и связано с повышением электропроводности и диффузией ионов, которые быстрее перемещаются между электродами и электролитом. Эти результаты демонстрируют уникальные характеристики изготовленных композитов в качестве перспективных электродных материалов для применения в суперконденсаторах.

Нанокompозит $W_{18}O_{49}$ с восстановленным оксидом графена (rGO) из нанопроволок (NW) рассматривается в [97] в качестве нового активного материала для электродов суперконденсаторов. Он демонстрирует высокую удельную емкость и отличные скоростные характеристики в водном электролите $AlCl_3$. Электрохимические исследования показывают, что присутствие rGO ускоряет диффузию ионов Al^{3+} в нанокompозите, тем самым обеспечивая больше ионов для интеркаляционной псевдоемкости. Изготовленный асимметричный суперконденсатор $W_{18}O_{49}NWs-rGO//rGO$ демонстрирует высокую удельную емкость 365.5 Ф/г при 1 А/г и отличную циклическую стабильность с сохранением 96.7% емкости при 12000 циклов. Важно отметить, что он обеспечивает высокую плотность энергии 28.5 Вт ч/кг при плотности мощности 751 Вт/кг, что является самым высоким значением плотности энергии для всех известных устройств на основе суперконденсатора $W_{18}O_{49}$.

В [98] были получены многослойные графеновые пленки, равномерно покрытые тонким слоем V_2O_5 (композит графен/ V_2O_5), за счет сочетания лазерного восстановления и низкотемпературного атомно-слоевого осаждения. Чтобы проверить влияние кристалличности на электрохимические характеристики композита графен/ V_2O_5 , сначала проводили высокотемпературный отжиг, а затем детальное сравнительное исследование аморфного и кристаллического покрытия композитом. Было показано, что графен, покрытый аморфным V_2O_5 , может обеспечить более высокую производительность электрода суперконденсатора (т.е. удельную емкость, плотность энергии и циклическую стабильность), чем у кристаллического аналога.

В работе [30] пентаоксид ванадия (V_2O_5) был выращен на графене микроволновым методом, который является простым, быстрым, энергосберегающим и эффективным. Благодаря этому методу микроволнового синтеза однородные наночастицы V_2O_5 с размерами примерно 20 нм равномерно распределены по графену. Результирующий композит V_2O_5 /графен использовался в симме-

тричных суперконденсаторах, показав удельную емкость 673.2 и 474.6 Ф/г при 1 и 10 А/г соответственно, и сохранение 96.8% емкости после 10000 циклов при 1 А/г. Кроме того, суперконденсаторы продемонстрировали высокие характеристики плотности энергии и мощности (46.8 Вт ч/кг при 499.4 Вт/кг и 32.9 Вт ч/кг при 4746.0 Вт/кг), которые превосходят многие аналогичные устройства.

Композиты наночастиц оксидов металлов (MONP)-графен являются высоко ценными кандидатами в качестве электродных материалов для электрохимических суперконденсаторов. В [99] была описана разработка универсального подхода к изготовлению электродов ЭХСК путем импрегнирования MONP ($M = Ti, Ni, Sn$), синтезированных методом лазерной абляции в жидкости на лазерно-индуцированном графене (LIG). Типичный микросуперконденсатор (МСК) SnO_2/LIG обеспечивает удельную емкость 18.58 мФ/см² при скорости сканирования 10 мВ/с, что в 5.2 раза больше, чем у немодифицированного LIG. Кроме того, микросуперконденсатор демонстрирует длительную циклическую стабильность (сохраняет 82.15% удельной емкости после 5000 циклов) и хорошую механическую гибкость (удельная емкость снижается на 5% при угле изгиба 150°). MONP и LIG изготавливаются с использованием одной и той же системы лазерной обработки, без использования химических лигандов или восстановителей в процессе синтеза, что является экономически эффективным и экологически чистым методом. Этот простой и понятный метод обеспечивает высокоэффективное решение для крупномасштабного изготовления МСК.

В работе [100] получены нанокompозиты восстановленного оксида графена/оксида лантана. Восстановленный оксид графена с большой удельной поверхностью был удачно допирован оксидом лантана. Восстановленные композиты оксида графена/оксида лантана изготавливались в качестве электродного материала для суперконденсатора, который продемонстрировал значительную удельную емкость 156.25 Ф/г при плотности тока 0.1 А/г и высокую стабильность циклирования. Материал сохраняет 78% своей первоначальной эффективности заряда-разряда после 500 циклов. Высокие электрохимические характеристики композитного материала могут быть связаны с нанесением наночастиц оксида лантана на поверхность восстановленного оксида графена, которые увеличивают эффективную проводящую площадь восстановленного оксида графена и площадь контакта между электролитом и графеном. Компози-

ты из оксида графена и лантана могут значительно улучшить стабильность и электрические характеристики суперконденсаторов и имеют большой потенциал для химических датчиков, микроэлектроники, хранения и преобразования энергии.

В работе [101] представлен гибридный тип накопителя энергии, состоящий из электродов на основе композита из пластин графена и оксида цинка. Этот композит проявляет как электрохимические характеристики суперконденсатора с высокой плотностью мощности, так и аккумулятора с достаточно высокой плотностью энергии, по сравнению с каждым отдельным материалом. Улучшенные характеристики гибрида коррелировали со структурой электродов. Для повышения электрохимических характеристик суперконденсаторов необходимо иметь четко определенную массу, форму и площадь поверхности электродных материалов. В этой работе была представлена оригинальная конструкция монтажного устройства, позволяющая точно определить все критические параметры электродных материалов — конкретную массу и площадь поверхности. С помощью первоначальной установки было создано суперконденсаторное устройство, которое также могло действовать как аккумулятор из-за его высоких значений плотности энергии, поэтому его называли *superbat*. В данной работе в качестве первого электрода была использована 3D-графеновая пена из-за ее большой поверхности, в то время как для второго электрода были использованы нанокристаллы ZnO из-за их дефектной структуры. Было получено высокое значение удельной емкости 448 Ф/г, что было связано не только с качеством синтеза, но и с выбором материалов электродов и электролитов. Более того, каждый компонент, использованный в конструкции гибридного суперконденсатора, также сыграл ключевую роль в достижении высокого значения емкости. Результаты продемонстрировали высокую производительность и стабильность устройства.

В работе [102] были синтезированы композиты $\text{Ni}_3\text{Si}_2/\text{NiOOH}$ /графеновые наноструктуры путем химического осаждения из газовой фазы при низком давлении. В атмосфере, богатой углеродом, атомы высоких энергий бомбардировали поверхность Ni и Si и уменьшали свободную энергию при термодинамическом равновесии твердых частиц Ni—Si, значительно катализируя рост нанокристаллов Ni—Si. Электрохимические измерения показали, что данные наноструктуры обладают сверхвысокой удельной емкостью 1193.28 Ф/г при 1 А/г. При их интеграции в твер-

дотельный суперконденсатор он обеспечивает высокую плотность энергии до 25.9 Вт ч/кг при плотности мощности 750 Вт/кг, что можно отнести отдельно к Ni_3Si_2 /графеновому скелету, обеспечивающему большую УП, а также к NiOOH в щелочном растворе. На рис. 9 приведены ТЕМ-изображения $\text{Ni}_3\text{Si}_2/\text{NiOOH}$ /графеновых наноструктур, полученных в работе [102].

В работе [113] положительные электроды без связующего изготавливались методом электрохимического осаждения, при котором наностержни (CuONRs), выращенные непосредственно на медной пене (CF), декорируются биметаллическими наноматрицами кобальт—цинк—сульфид (Co—Zn—S NAs). Изготовленные композиты Co—Zn—S@CuO—CF обладают очень высокой удельной емкостью 317.03 мА ч/г при 1.76 А/г, а также очень хорошей циклической стабильностью (удержание 113% после 4500 циклов). Отрицательные электроды были дополнительно изготовлены путем прямого осаждения нанолитов сульфида железа (Fe—S NSs) на оксид графена, показав замечательную удельную емкость 543.9 Ф/г при 0.79 А/г. Имея преимущества вследствие получения высоких значений удельной энергии и удельной мощности (25.71 Вт ч/кг и 8.73 кВт/кг) наряду с приемлемой стабильностью, изготовленный асимметричный суперконденсатор является очень перспективным.

В [104] описывается изготовление гибких микросуперконденсаторов на основе гибридных материалов из одностенных углеродных нанотрубок с лазерно-индуцированными графеновыми волокнами (LIGF), декорированными наночастицами диоксида марганца (MnO_2). ОСУНТ наносят на поверхность LIGF и пространство между ними, что может связывать LIGF с образованием более проводящих путей и обеспечивать более активные области для роста наночастиц MnO_2 . Благодаря синергетическому эффекту между проводящей сетью LIGF одностенными нанотрубами и наночастицами MnO_2 с высокой теоретической емкостью, полученные гибкие МСК на основе гибридных электродов LIGF—C4/ MnO_2 обеспечивают высокую емкость 156.94 мФ/см², что примерно в 8 раз выше, чем у МСК на основе LIGF— MnO_2 (20 мФ/см²). Кроме того, LIGF—C4/ MnO_2 также демонстрируют значительную удельную энергию 21.8 мВт ч/см², долговременную стабильность циклирования, существенную модульную интеграцию и очень высокую механическую гибкость (с сохранением 90.5% емкости после 1200 циклов гибки). Таким обра-

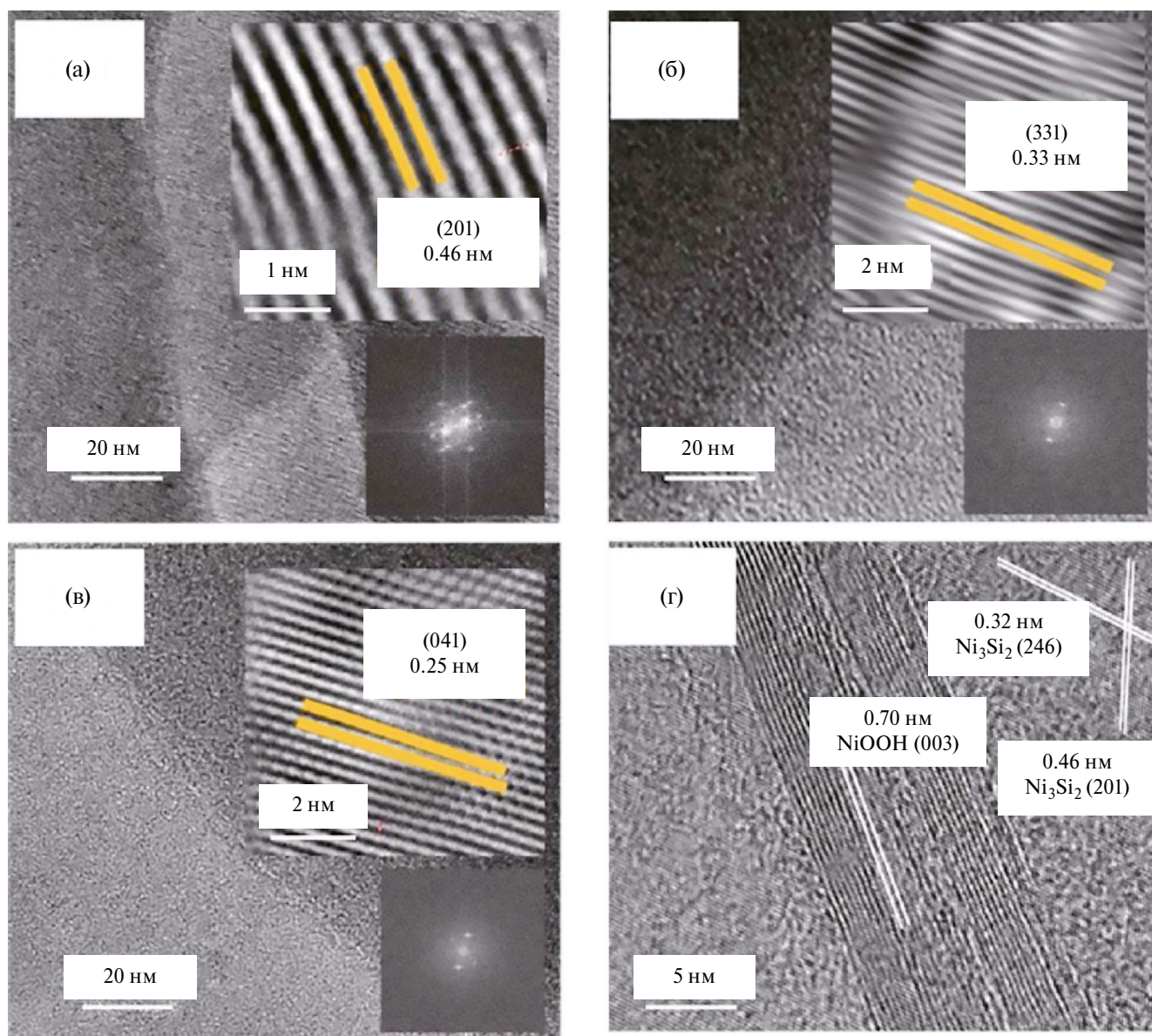


Рис. 9. ТЕМ-изображения $\text{Ni}_3\text{Si}_2/\text{NiOOH}$ /графеновых наноструктур, полученных в работе [102].

зом, предложенная в данной работе конструкция гибридных электродных материалов обеспечивает простой и новый метод разработки гибких накопителей энергии с высокими эксплуатационными характеристиками, что открывает большие перспективы для применения в носимой электронике.

Таким образом, было показано, что суперконденсаторы, в которых используются композиты графенов с оксидами металлов, обладают высокими электрохимическими характеристиками.

2.2. Композиты с сульфидами и селенидами металлов

Другими видами интенсивно разрабатываемых в последнее время композитов с графенами

являются композиты с сульфидами и селенидами переходных металлов. В работах [105–135] была разработана система сорастворения в глубоком эвтектическом растворителе (**DES**) путем смешивания воды и ацетонитрила с типичным электролитом DES, состоящим из ацетамида и перхлората лития. Добавление сорастворителей не только решает проблемы высокой вязкости и низкой проводимости DES, но и создает некоторые уникальные свойства. Например, наличие воды улучшает огнезащитные свойства электролита DES. Напротив, добавление ацетонитрила дополнительно улучшает ионную проводимость без ущерба для широкого окна электрохимической стабильности (**ESW**). Было исследовано влияние количества со-

растворителя в DES и оптимального молярного соотношения между соразтворителями. Когда молярное соотношение ацетонитрила к воде составляет 4.4:1, гибридный DES демонстрирует лучшие физические свойства, включая широкое окно потенциалов ESW (2.55 В), высокую проводимость (15.6 мСм/см) и низкую вязкость (5.82 мПа·с). Кроме того, была проведена серия спектроскопических измерений, чтобы понять взаимодействие между компонентами электролита. С другой стороны, было продемонстрировано использование гидрогеля, состоящего из MoS_2 и восстановленного оксида графена (rGO) в качестве электродных материалов для суперконденсаторов. Этот гидрогель унаследовал пористую структуру гидрогеля rGO и высокую проводимость MoS_2 . Наконец, были изготовлены высоковольтные симметричные суперконденсаторы с использованием гибридного DES и гидрогеля в качестве электролита и электрода соответственно. Оптимизированный суперконденсатор работает при широком окне рабочего напряжения 2.3 В и достигает максимальной плотности энергии 31.2 Вт·ч/кг при плотности мощности 1164 Вт/кг. Кроме того, этот ЭХСК продемонстрировал сохранение 91% емкости после 20000 циклов.

Композит полипиррол (PPy) на восстановленном графене с вертикально ориентированным сульфидом MoS_2 изготавливался в [106] с помощью одноступенчатого гидротермального метода (MP-rGO). Ультратонкие нанолиты MoS_2 , смешанные с ламелями PPy, хорошо покрываются rGO, образуя тройную наноструктуру. Ламели PPy формируются на rGO с помощью нанолитов MoS_2 в результате окислительно-восстановительной реакции между тетраэтиломолибдатом аммония и пирролом. Проводимость MoS_2 была эффективно повышена за счет использования PPy и rGO, а MoS_2 /PPy (MP) наногибрид наделяет MoS_2 низкокristалличностью, а PPy — аморфностью. Электрод MP-rGO имеет высокую удельную емкость 1942 Ф/г (215.8 мА·ч/г) при плотности тока 1 А/г и удовлетворительную устойчивость при циклировании. Был собран асимметричный суперконденсатор MP-rGO/AC, обладающий высокой плотностью энергии 39.1 Вт·ч/кг при удельной мощности 0.70 кВт/кг, что подтверждает его потенциальное применение в накопителях энергии. На рис. 10 приведены зависимости удельной емкости от удельного тока для образцов, разработанных в [106].

Кобальтовый пентландит (CoS) в последнее время стал перспективным электродным матери-

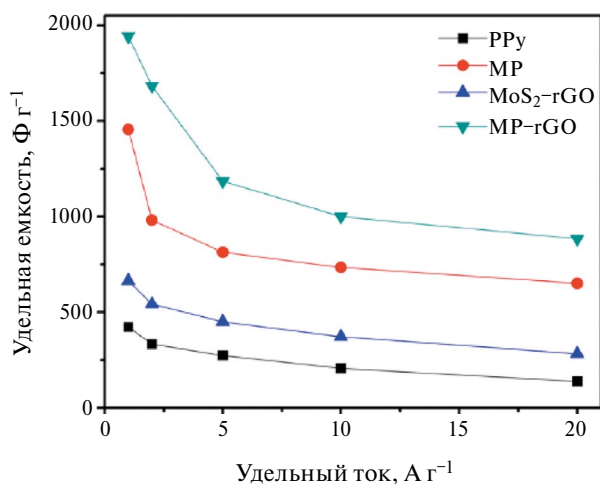


Рис. 10. Зависимости удельной емкости от удельного тока для образцов, разработанных в [106].

алом для накопителей энергии. Гибрид CoS и графена синтезировали гидротермальным методом [107]. Хлопья CoS небольшого размера тонко осаждаются на поверхности графенового листа, и получается взаимосвязанная структура CoS/графен. Результаты электрохимических испытаний показали, что электрод CoS/графен обеспечивает высокую зарядную емкость 540 Кл/г в течение 1 мин и сохраняет 74.5% емкости в течение 14 с. Гибридный суперконденсатор в сборе с электродом, включающим CoS, обеспечивает высокую плотность энергии 37 Вт·ч/кг при плотности мощности 170 Вт/кг, а 15.3 Вт·ч/кг может поддерживаться даже при высокой плотности мощности 12 кВт/кг. Очень высокие электрохимические характеристики следует объяснить большим количеством активных центров, улучшенными характеристиками переноса заряда и максимальным емкостным вкладом электрода CoS/графен.

Селенид никеля и его наноконкомпозиты (селенид-графен никеля; NiSe/G, графен, легированный азотом и бором, обозначенные как NiSe/NG и NiSe/BG соответственно), были получены с использованием гидротермального метода, и эти материалы были использованы для хранения энергии [108]. Данные материалы были исследованы с помощью различных аналитических и морфологических методов, таких как рентгеновская дифрактометрия и анализ FESEM. Далее подготовленные материалы были исследованы электрохимическими методами, такими как вольтамперометрия и контролируемый потенциостатический тест для расчета емкости, энергии и плотности мощности изготовленного электрода. Электрохимическое поведение графеновых наноконкомпозитов

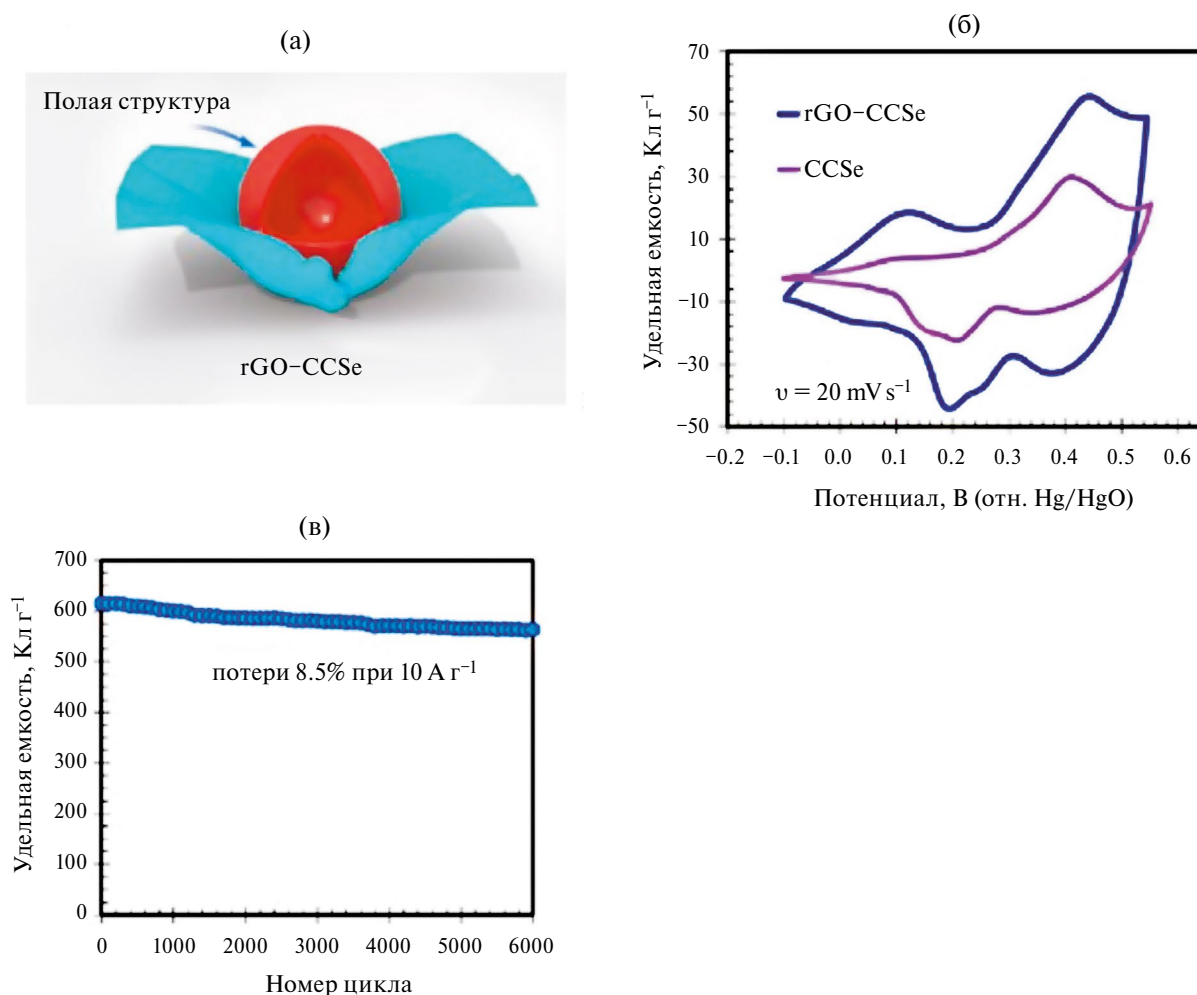


Рис. 11. (а) Схематическое образование полых структур селенида кобальта и меди (rGO-CCSe), обернутых графеном; (б) ЦВА-кривые для rGO-CCSe и CCSe; (в) изменение емкости в процессе циклирования rGO-CCSe [109].

селенида никеля было исследовано в электролите КОН. Было обнаружено, что NiSe/NG показал удельную емкость 99.03 Ф/г при плотности мощности 0.55 Вт/кг. Результаты доказали, что допирование графеном дает синергетический эффект.

В [109] разработали легкий шаблонный метод получения пористых полых микросфер селенида меди-кобальта, обернутых в проводящие сети восстановленного оксида графена (rGO-CCSe). Синтезированный электрод способен обеспечить значительное сохранение емкости на уровне 91.5% после 6000 циклов заряда благодаря продуманному структурному дизайну и использованию преимуществ биметаллической синергии на атомном уровне, с очень высокой удельной емкостью 724 Кл/г при 2 А/г. Кроме того, была изготовлена асимметричная ячейка с использованием полого микросферического электрода rGO-CCSe для достижения очень высоких значений плотности

энергии (57.8 Вт ч/кг). Графеновый проводящий носитель вместе с кубиками CCSe аккумуляторного типа создают синергетический эффект, который объясняет столь высокие электрохимические характеристики (рис. 11а). Из рис. 11б видно, что существенный вклад в емкость rGO-CCSe и CCSe вносит псевдоемкость. Из рис. 11в видно, что имеет место незначительное уменьшение емкости в процессе циклирования электрода rGO-CCSe на протяжении 6000 циклов [109].

В работе [110] сообщается о получении наночастиц NiSe₂ при допировании азотом восстановленного оксида графена (N-rGO/NiSe₂) с помощью простого двухстадийного метода, который включает гидротермальное получение Ni(OH)₂ прекурсорный, а затем сольвотермический синтез композитов N-rGO/NiSe₂ с различным содержанием N-rGO. Свежеприготовленные композиты N-rGO/NiSe₂ охарактеризованы методами рент-

геновской дифракции, рамановской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения, автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и БЭТ. Результаты показывают, что N-rGO действует как защитник наночастиц NiSe₂, предотвращая их агрегацию, что приводит к увеличению удельной поверхности и электропроводности материала. Оптимизированный композит N-rGO/NiSe₂ может обеспечить очень высокую удельную емкость 2451.4 Ф/г при плотности тока 1 А/г (рис. 12). Используя активированный уголь (AC) в качестве отрицательного электрода и оптимизированный композит N-rGO/NiSe₂ качестве положительного электрода, был создан асимметричный суперконденсатор. Он стабильно работал в потенциальном окне 0–1.6 В и обеспечивал высокую максимальную плотность энергии 40.5 Вт ч/кг при плотности мощности 841.5 Вт/кг. Кроме того, асимметричный суперконденсатор N-rGO/NiSe₂/AC продемонстрировал хорошую циклическую стабильность (рис. 12).

Таким образом, было показано, что суперконденсаторы, в которых используются композиты графенов с селенидами, обладают высокими электрохимическими характеристиками.

2.3. Композиты с частицами металлов

Высокую эффективность работы в суперконденсаторах продемонстрировали электроды на основе композитов, допированных частицами металлов. В [122], чтобы увеличить запасенную энергию, дефектный графен был допирован наночастицами Ni. Во время первого цикла заряда в водном электролите (3.5 М КОН) было обнаружено, что Ni, прикрепленный к графену, легко превращается в Ni(OH) на наноуровне. Такой обратимый фарадеевский механизм приводил к увеличению удельной емкости электродов на порядок, достигая очень высокой величины 1900 Ф/г при 2 мВ/с в 3.5 М КОН. Был изготовлен асимметричный суперконденсатор путем сопряжения отрицательного электрода из чистого графена с положительным графеновым электродом, декорированным никелем. Такой суперконденсатор был успешно циклирован в диапазоне напряжений 0–1.5 В, достигнув максимальной удельной энергии 37 Вт ч/кг и максимальной удельной мощности 5 кВт/кг. Суперконденсатор показал хорошую обратимость и сохранение 72% удельной энергии на протяжении 10 000 циклов.

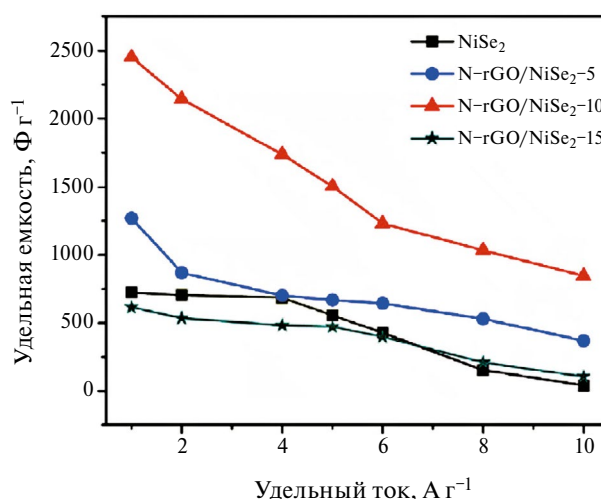


Рис. 12. Зависимости удельной емкости ЭХСК N-rGO/ NiSe₂ от удельного тока [121].

В [123] был изготовлен электрод методом получения бумаги с волокнами, модифицированными серебром, и волокнами, модифицированными оксидом графена (GO), с последующим восстановлением GO. Ag- и GO-модифицированные волокна были получены путем *in situ* выращивания наночастиц Ag и самосборки листов GO на целлюлозных волокнах соответственно. Волокна, модифицированные Ag, действуют как гибкий токоприемник с многочисленными трехмерными взаимосвязанными путями переноса электронов, что позволяет использовать восстановленные GO-модифицированные волокна в качестве электродных материалов для достижения высокой проводимости и высокой производительности. Простая сушка может снизить вес суперконденсатора на 40%, чтобы облегчить транспортировку и хранение, а эффективность емкости может быть восстановлена при необходимости путем смачивания.

В [124] был успешно получен эффективный электрод на текстильной основе путем введения наночастиц серебра (AgNPs) на поверхность хлопчатобумажной ткани (CF) с восстановленным оксидом графена (rGO). Электрод CF с покрытием Ag/rGO показал высокую удельную емкость 426 ± 10 Ф/г в 0.5M NaOH. Симметричные суперконденсаторные ячейки на основе композита Ag/rGO/CF обладали очень большим ресурсом (126% сохранение начальной удельной емкости после 1000 циклов заряда-разряда) и хорошими скоростными характеристиками. Слой покрытия rGO наделяет электрод отличной электропроводностью, большой УП и большой емкостью ДЭС. В то же время химическое покрытие серебром улучшает емкостные свойства за счет увеличения прово-

димости и индуцирует псевдоемкостные эффекты. Таким образом, благоприятные синергетические эффекты rGO, AgNPs и 3D-иерархической структуры CF приводят к высоким электрохимическим характеристикам. Полностью твердотельный гибкий симметричный суперконденсатор был собран с использованием этой композитной ткани. Он продемонстрировал высокую электрохимическую стабильность при механическом изгибе (89% начальной емкости сохраняется после 1000 циклов гибки) и обеспечил высокую плотность энергии до 34.6 Вт ч/кг (при плотности мощности 125 Вт/кг).

3. КОМПОЗИТЫ С ЭЛЕКТРОНОПРОВОДЯЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ (ЭПП)

Одним из достижений электрохимии последних 25–30 лет была разработка ЭПП. Электронная проводимость ЭПП осуществляется в процессе его допирования противоионами вследствие образования делокализованных π -электронов или дырок и переноса их под воздействием электрического поля по системе полисопряженных двойных связей, которыми обладает любой ЭПП. К ЭПП относятся: полиацетилен (PAC), полианилин (PANi), поли-(*p*-фенилен) (PPh), политиофен (PT), полипиррол (PPy), полипорфин (PP) и их производные. Поскольку во многих ЭПП могут протекать квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы, то они широко используются в ЭХСК [125–150]. ЭПП добавляют псевдоемкостную фарадеевскую емкость в суммарную емкость композитов.

Растущее развитие гибких и носимых суперконденсаторов стимулировало индустрию интеллектуальной электроники. Проводящие полимерные гидрогели считаются наиболее перспективными и жизнеспособными источниками для изготовления гибких суперконденсаторов, а также для питания гибких миниатюрных электронных устройств. Как сообщается в [127], проводящие полимерные гидрогели могут быть синтезированы с помощью многочисленных способов физического и химического связывания. Проводящие полимерные гидрогели в качестве электродов обладают сочетанием высокой электропроводности, выдающихся электрохимических характеристик и уникальной трехмерной пористой морфологии с характеристиками набухания, идеального взаимодействия с электролитом, экологичности, прочности и механической гибкости. Эти особенности делают их идеальными вариантами для гибких суперконденсаторов.

Проводящие полимеры, такие как полипиррол, полианилин и поли (3,4-этилендиокситиофен): полистиролсульфонат (PEDOT: PSS), являются эффективными электродными материалами для суперконденсаторов с вышеупомянутыми важными свойствами. Эти проводящие полимеры в композитном гибриде с графеновым гидрогелем применяются в качестве электродных материалов в высокоэффективных и стабильных гибких суперконденсаторах. Впоследствии эти высокоэффективные гибкие суперконденсаторы будут способствовать развитию носимой электроники, а также экологически чистого транспорта.

Электропроводящие полимеры потенциально могут стать электродами ЭХСК следующего поколения из-за их низкой стоимости, легких методов синтеза и высокой псевдоемкости. Композиты на основе графена/ЭПП демонстрируют достаточно высокие электрохимические характеристики при использовании в качестве электродных материалов для ЭХСК. В [128] обобщены методы синтеза и электрохимические характеристики композитов графен/ЭПП для ЭХСК. Кроме того, обсуждается метод синтеза электродных материалов для улучшения электрохимических характеристик.

В работе [129] для сборки суперконденсатора успешно использовался прочный высокоэффективный графеновый электрод, модифицированный полианилином. Графен ковалентно связался с допированным полианилином (SPANi) и поэтому используется в суперконденсаторах. Слоистый же графен, модифицированный 4-аминобензойной кислотой (ABF-G), сначала был прикреплен к анилиновым функциональным группам. Затем анилин, мономер *o*-аминобензолсульфоновой кислоты и окислитель добавляли в водную дисперсию ABF-G для достижения полимеризации на поверхности ABF-G. Этот ковалентно связанный тонкопленочный электродный материал ABF-G (SPANi-ABF-G), модифицированный SPANi, затем использовался для изготовления суперконденсаторов. Суперконденсатор с предлагаемыми электродами SPANi-ABF-G обладает высоким значением удельной емкости 642.6 Ф/г при плотности тока 1 А/г. После испытаний на срок службы 5000 циклов этот суперконденсатор продемонстрировал сохранение зарядной и разрядной емкости 100 и 98.13% при плотности тока 1 и 2 А/г соответственно. Эти удержания емкости выше, чем у суперконденсаторов с проводящими полимерными электродами. Полученные результаты доказывают, что электродные материалы,

приготовленные с использованием ковалентно связанного графена и PANi, могут значительно улучшить характеристики суперконденсаторов.

В [130] пленка на основе графена (CNT@PANi/rGO/TA) была изготовлена из биомассы с использованием электроактивного танина (TA), который служит клеем, приклеивающим углеродные нанотрубки композиту (CNT@PANi), и для склеивания с восстановленным оксидом графена. Благодаря тонкому слою PANi на CNT@PANi нанопроволоки интеркалируются в промежуточные слои rGO, тем самым связывая нанослои и образуя четко определенную пористую многослойную структуру. Полученная пленка CNT@PANi/rGO/TA обладает высокой механической прочностью (174.6 МПа) и ударной вязкостью (9.17 МДж м³). Между тем полностью твердотельный гибкий суперконденсатор в сборе с CNT@PANi/rGO/TA демонстрирует высокую емкость 548.6 Ф/см³ и очень высокую производительность 70.5% от 1 до 50 А/г. Даже при –40°C удельная емкость суперконденсатора составляет до 454.9 Ф/см³, т.е. примерно 83% от емкости, получаемой при комнатной температуре.

В обзорной статье [131] представлены последние достижения в области синтеза, изготовления и характеристики гибридных нанокompозитов PANi@r-GO для суперконденсаторов. Также представлены рыночные данные для таких ЭХСК.

Для разработки высокоэффективных суперконденсаторов в [132] химическим методом были успешно изготовлены исходный PANi и нанокompозиты PANi с высокопроводящим двумерным графеном. Электрохимические свойства готовых твердотельных суперконденсаторов, установленные для исходных полианилиновых композитов (PANi/PVA/PANi) и нанокompозитов на основе полианилина/графена (PANi-графен/PVA/PANi-графен), были исследованы методами ЦВА, гальваностатики и электрохимической импедансной спектроскопии. Электрохимическое устройство на основе электродов PANi обладает емкостью ~160 Ф/г при сохранении ~64% емкости. Эта емкость полианилиновых электродов была значительно увеличена до ~1412 Ф/г с сохранением ~89% емкости после 10 000 циклов заряда-разряда, при содержании 8 мас. % графеновых нанослоев в электродах ПАНИ. Суперконденсатор на основе нанокompозита полианилина с содержанием 8 мас. % графена также обладал очень высокими значениями плотности энергии (~1382 Вт ч/кг) и мощности (~49 786 Вт/кг).

В качестве перспективных материалов для электродов суперконденсаторов широко изучены нанокompозиты графеновых материалов и проводящих полимеров. В работе [133] была исследована гетероструктура композита графен/PANi, состоящая из монослоя графена и полианилина, а также его электрохимическая работа в суперконденсаторе. Синтез основан на функционализации графена фениленсульфовыми группами и окислительной полимеризации анилина персульфатом аммония в условиях реакции, и не дающих объемного полианилина. Сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и рамановская спектроскопия показали селективное образование полианилина на графене. Рамановская спектроскопия *in situ* и циклическая вольтамперометрия (обе в микрокапельной установке) подтвердили обратимость полианилиновых окислительно-восстановительных переходов и электрохимического допирования графена. После увеличения в течение начальных 200 циклов из-за образования дефектов бензохинон-гидрохинон в полианилине удельная поверхностная емкость сохранялась в течение 2400 циклов с удержанием $\pm 1\%$ при 21.2 мкФ см⁻²; это на порядок выше, чем емкость исходного графена.

В работе [134] демонстрируется простой синтетический метод ковалентной прививки анилинового тетрамера (TANI), основного строительного блока PANi к 3D-графеновым сетям с перфторфенилазида для создания гибридного электродного материала для суперконденсаторов со сверхдлительным сроком службы. Конструкция, которая заменяет длинноцепочечный PANi на короткоцепочечный TANI и вводит ковалентные связи между TANI и 3D-графеном, значительно повышает стабильность циклического заряда-разряда суперконденсаторов на основе PANi. Материал электрода, а также изготовленные симметричные полностью твердотельные суперконденсаторы демонстрируют необычайно долгий срок службы (сохранение емкости >85% после 30 000 циклов заряда-разряда). Емкость может быть дополнительно увеличена за счет быстрых и обратимых окислительно-восстановительных реакций на поверхности электрода с использованием окислительно-восстановительного электролита при сохранении превосходной стабильности циклов (сохранение 82% емкости после 100 000 циклов для симметричного полностью твердотельного устройства). Несмотря на то что проводящие полимеры, как известно, ограничены своей низкой циклической стабильностью, эта работа предлага-

ет эффективную стратегию для достижения увеличенного срока службы суперконденсаторов.

В работе [135] представлено получение гидрофильных нанослоев оксида графена методом жидкостно-сдвигового отслаивания. Нанослои оксида графена применялись для синтеза трехмерных композитов графен/полианилин, которые применялись непосредственно в качестве электродов суперконденсаторов. Композиты обладают лучшими электрохимическими свойствами (гравиметрическая емкость 483 Ф/г при 1 А/г) по сравнению с материалами, изготовленными из смеси графена, оксида графена и полианилина в качестве прекурсоров. Кроме того, симметричный суперконденсатор, изготовленный из композитов, продемонстрировал высокую плотность энергии 17.9 Вт ч/кг при плотности мощности 500 Вт/кг.

В работе [9] при полимеризации для получения PANi контролировали время электрохимической полимеризации, что привело к образованию графеновой бумаги с покрытием (PANi-Графен). Свежеприготовленный электрод показал высокую поверхностную емкость 176 мФ/см² в трехэлектродной ячейке при плотности тока 0.2 мА/см², что примерно в 10 раз больше, чем у чистой графеновой бумаги из-за псевдоемкостного поведения PANi. Что еще более важно, полностью твердотельный симметричный конденсатор, собранный с двумя электродами PANi-Графен с полимерным электролитом, имел поверхностную емкость 123 мФ/см², что соответствует поверхностной плотности энергии 17.1 мВт·ч/см² и поверхностной плотности мощности 0.25 мВт/см². Симметричный конденсатор сохранил 74.8% емкости после 500 испытаний на изгиб от 0 до 120°, что свидетельствует о хорошей гибкости и механической стабильности.

В [136] был исследован синтез стабильного, проводящего и высокоактивного политиофена, обогащенного графеновыми нанопластинками (GNPL), путем химической полимеризации *in situ*. Рентгеноструктурные исследования подтвердили формирование готовых наноматериалов. Морфологические исследования показали, что политиофен успешно закрепляется на поверхности GNPL в процессе полимеризации. Элементное картирование показало наличие углерода, кислорода и серы в электроде GNPLs/PTh. Измерения методом циклической вольтамперометрии показали, что электрод GNPLs/PTh имеет максимальную удельную емкость 960.71 Ф/г при скорости сканирования 10 мВ/с. Гравиметрическая емкость изготовленных электродов достигала 673 Ф/г при

плотности тока 0.25 А/г, что соответствует плотности энергии 2.25 Вт ч/кг. Исследование циклической стабильности показало, что суперконденсатор на основе GNPLs/PTh может сохранять 84.9% начальной емкости после 1500 последовательных циклов CV, что свидетельствует об отличной циклической стабильности материала.

В исследовании [137] композитные пленки восстановленного оксида графена (rGO) и поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфоната (PEDOT: PSS) были приготовлены методом испарения растворителя с использованием PEDOT: PSS в качестве связующего для фиксации ориентированного графена с целью обеспечения его хорошей проводимости и сильных π-π-упаковочных взаимодействий со слоями графена. Анализы с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), адсорбции-десорбции азота и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показали, что слои графена были хорошо выровнены при приложении магнитного поля, хотя без магнитного поля они были ориентированы случайным образом. В качестве материала электрода конденсатора композит ориентированного rGO (PEDOT: PSS) продемонстрировал удельную емкость 169/г с сохранением около 70% емкости при плотности тока 50 А/г, а его кривые CV сохраняют прямоугольную форму при скорости сканирования напряжения 2 В/с.

В [138] разработали высокоактивную 2D-наноструктуру, состоящую из армированного проводящего полипиррола с декорированным rGO и гибридным комплексом оксидов металлов Ni/W (PPy-G-Ni-W) для применения в суперконденсаторах. Гибридная 2D-платформа показала замечательную удельную емкость 597 и 557 Ф/г при измерениях CV- и гальваностатического анализа соответственно, при использовании трехэлектродной системы. Разработанный суперконденсатор продемонстрировал очень высокую стабильность, сохранив 98.2% своей общей производительности после 5000 циклов заряда-разряда. Аналогичным образом, исследования в двухэлектродной электрохимической ячейке, состоящей из PPy-G-Ni-W/PPy-G-Ni-W, показало удельные емкости 361 и 342 Ф/г при скорости сканирования и плотности тока 2 мВ/с и 0.5 А/г с использованием методов CV и гальваностатики соответственно. При этом была получена высокая плотность энергии 14.4 Вт ч/кг при плотности мощности 275 Вт/кг. Что еще более важно, устройство сохранило 96.4% своей общей удельной емкости после 5000 циклов заряда-разряда (рис. 13), что подчеркивает высо-

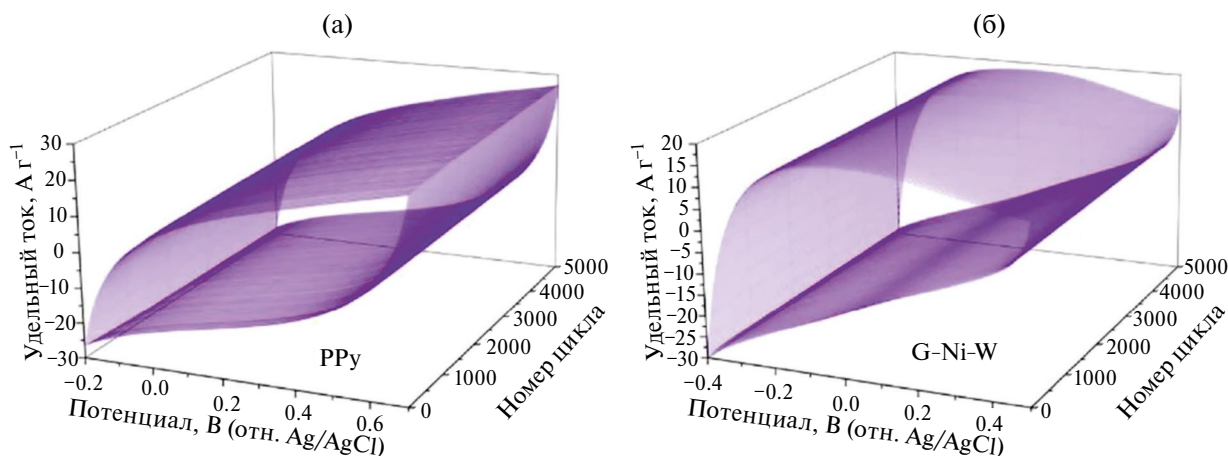


Рис. 13. Трехмерная демонстрация циклической устойчивости трехэлектродной системы суперконденсатора на основе (а) PPu, (б) G-Ni-W [138].

кую емкость, мобильность и сверхстабильность разработанного ЭХСК по отношению к реальным энергетическим приложениям.

4. КОМПОЗИТЫ С MXenes

MXenes представляют собой класс двумерных неорганических соединений, которые состоят из атомарно тонких слоев карбидов, нитридов или карбонитридов переходных металлов. MXenes имеют различные гидрофильные поверхностные группы. О MXenes впервые сообщили в 2012 г., и их исследования претерпевают экспоненциальный рост. С 2020 г. количество патентов о MXenes превысило количество журнальных статей о MXenes, что свидетельствует о том, что они потенциально являются коммерчески успешными материалами. В последние годы MXenes стали применяться в суперконденсаторах [5, 139–146].

Большая популярность портативной умной электроники интенсивно стимулировала развитие накопителей энергии и других передовых продуктов, таких как дисплеи и сенсорные панели. Интерактивные устройства, такие как смартфоны, планшеты и другие сенсорные устройства, требуют механически прочных прозрачных проводящих электродов (ТСЕ). Разработка прозрачного суперконденсатора в качестве источника питания имеет важное значение для прозрачной электроники следующего поколения. В последнее время графен и MXene — два представителя большого двумерного семейства, показали отличную электронную проводимость и привлекли большое внимание исследователей в области хранения энергии. Важно отметить, что высокопроизводительные ТСЕ являются необходимыми

условиями для создания прозрачных суперконденсаторов. В обзорах [139, 140] представлен всесторонний анализ гибких ТСЕ на основе графена и MXene, охватывающий подробные методы изготовления тонких пленок, оценки, ограничения производительности, а также подходы к преодолению этих ограничений. Особое внимание уделено фундаментальным аспектам ТСЕ, таким как перколяция и проводимость.

Новый материал 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$ (T_x — поверхностные функциональные группы) широко изучается в области суперконденсаторов. Тем не менее электрохимические характеристики суперконденсаторов снижаются из-за присутствия $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Однако синтезированный в [140] гибкий композит $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /композитная мембрана/графен эффективно устраняет этот недостаток. В отличие от использования традиционного восстановленного оксида графена, структурная целостность и крупные чешуйки графена синтезировались в данной работе с помощью безводного хлорида железа FeCl_3 . Собранный симметричный суперконденсатор без связующего показал высокую плотность энергии 13.1 Вт ч/кг при удельной мощности 75 Вт/кг. В статье представлен новый взгляд на анализ механизма ингибирования самоукладки MXene.

Несмотря на то что при использовании электродов с MXene в суперконденсаторах были получены большие емкости, относительно высокое сопротивление ограничивает область применения этих материалов. В работе [141] сообщается об инновационном простом методе изготовления MXene, обернутого графеном в сочетании с плазменным отшелушиванием. Этот метод включает в себя два ключевых аспекта: 1) включение оксида

графена (GO) в MXene и 2) плазменное отшелушивание GO-модифицированного MXene. Полученные материалы, обозначаемые как MXene@rGO, имеют слоистую структуру с восстановленным оксидом графена на поверхности MXene. Были изготовлены полностью твердотельные гибкие суперконденсаторы из материалов MXene@rGO. По сравнению с обычными MXene, суперконденсаторы MXene@rGO показали в два раза более высокую удельную емкость, а также отличную циклируемость и механическую стабильность.

В работе [142] изготавливался суперконденсатор сверхвысокой емкости с использованием нанослоистого MXene в качестве активного электродного материала, а никелевая фольга использовалась в качестве токосъемника. Высококачественный титан для $Ti_3C_2T_x$, получаемый из надосадочной жидкости, в процессах травления и промывки существенно повышает удельную емкость. В качестве другой методики на поверхность никелевой фольги наносился графен, выращенный методом химического осаждения из газовой фазы. Графен, выращенный непосредственно на никелевой фольге, используется в качестве токосъемника, образуя электродную структуру $Ti_3C_2T_x$ /графен/Ni. Установлено, что емкость суперконденсаторов на основе графена более чем в 1/5 раза превышает емкость без графена. Высокая удельная емкость ~ 542 Ф/г достигается при скорости сканирования 5 мВ/с. Кроме того, суперконденсатор на основе графена демонстрирует квазипрямоугольную форму на циклических вольтамперометрических кривых и симметричное поведение на гальваностатических кривых заряда/разряда. Циклическая стабильность до 5000 циклов подтверждается сохранением высокой емкости при высокой скорости сканирования 1000 мВ/с.

Из известной формулы для плотности энергии [2] следует, что расширение окна напряжения и увеличение емкости являются эффективными способами повышения плотности энергии суперконденсаторов. Тем не менее устройства на основе водного электролита обычно имеют окно напряжения менее 1.2 В с учетом электролиза воды, а химически преобразованный графен дает посредственную емкость. Согласно [143], многоэлектронные окислительно-восстановительные, структурно стабильные π -каркасы индантрона (IDT:(6,15-дигидродинафто[2,3-а;2',3'-h]феназин-5,9,14,18-тетраон)) были эффективно связаны с восстановленным оксидом графена для образования молекулярного гетероперехода IDT@

rGO. Такие электроды, не содержащие проводящих агентов и связующих веществ, обеспечивали максимальную емкость до 345 Ф/г в диапазоне потенциалов от -0.2 до 1.0 В. Пленочный электрод-партнер — $Ti_3C_2T_x$ MXene, работающий в диапазоне отрицательных потенциалов от -0.1 до -0.6 В, давал емкость до 769 Ф/г. Благодаря реализованным потенциалам IDT@rGO гетеропереходного положительного электрода $Ti_3C_2T_x$ MXene и отрицательного электрода — поливиниловый спирт/ H_2SO_4 — гибкий асимметричный суперконденсатор на основе гидрогелевого электролита обеспечивал увеличенное окно напряжения 1.6 В и впечатляющую плотность энергии 17 Вт ч/кг при высокой удельной мощности 8 кВт/кг, а также эффективную скоростную способность и большой срок службы (сохранение 90% емкости после 10000 циклов), а также исключительную гибкость.

По мере роста спроса на носимые электронные устройства растет и интерес к небольшим, легким и деформируемым устройствам хранения энергии. Среди этих устройств проволочные суперконденсаторы считаются ключевыми компонентами носимых устройств из-за их геометрического сходства с тканым волокном. Одним из потенциальных методов создания устройств WSC является метод послойной сборки (LbL), который представляет собой метод изготовления электродов “снизу вверх”. WSC означает конформное и адгезионное покрытие функционального материала на проволочной подложке, что трудно получить с помощью других методов обработки, таких как вакуумная фильтрация или нанесение покрытий распылением. Технология сборки LbL позволяет получать удобные и прочные покрытия, которые можно наносить на различные подложки и формы, включая проволоку. В исследовании [144] сообщается о WSC, изготовленных с использованием LbL-сборки чередующихся слоев положительно заряженного восстановленного оксида графена, функционализированного поли(диаллилдиметиламмония хлоридом) и отрицательно заряженными нанослоями $Ti_3C_2T_x$ MXene, эффективно нанесенными на нити из активированного угля. В этой конструкции добавленная пленка LbL увеличивает емкость, плотность энергии и плотность мощности на 240, 227 и 109% соответственно, по сравнению с пряжей с активированным углем без покрытия, обеспечивая высокую удельную и объемную емкость (237 Ф/г, 2193 Ф/см³). Кроме того, WSC обладает хорошей механической стабильностью, сохраняя 90% своей первоначальной производительности

после 200 циклов гибки. Данное исследование демонстрирует, что LbL-покрытия на углеродных нитях перспективны в качестве накопителей энергии для волокнистой электроники.

Материалы 2D-MXene привлекли пристальное внимание в области хранения энергии. Тем не менее MXene обычно подвергаются серьезной переукладке для повышения стабильности, что значительно препятствует их дальнейшему коммерческому применению. В статье [145] для подавления окисления и самоукладки MXene демонстрируется эффективный и быстрый способ самосборки для получения 3D-пористого композита MXene/графен (PMG), устойчивого к окислению. Самоорганизующаяся 3D-пористая архитектура может эффективно предотвращать окисление слоев MXene без видимых изменений электропроводности на воздухе при комнатной температуре, гарантируя высокую электропроводность и большое количество электрохимических активных центров, доступных ионам электролита. Электрод PMG обладает высокой удельной емкостью 393 Ф/г при 10 В/с, превосходной производительностью и выдающейся устойчивостью при циклировании. Кроме того, асимметричный суперконденсатор в собранном виде обладал высокой плотностью энергии 50.8 Вт ч/кг и замечательной стабильностью циклов с ухудшением удельной емкости всего на 4.3% после 10 000 циклов. Эта работа прокладывает новый путь для решения важных проблем с MXene в будущем.

Ожидается, что двумерные (2D) материалы войдут в число самых эффективных соединений для использования в энергетике. Способность накапливать энергию в двух двумерных материалах, восстановленном оксиде графена и NbCMXene за счет создания гетеросборки, впервые было осуществлено в работе [146] путем двойного допирования азотом на обеих решетках с использованием метода сверхкритической обработки флюидов. Как известно, сверхкритический флюидный синтез гетеросборки на основе 2D/2D MXene уникален и самобытен. Высокая способность к аккумулярованию заряда композитами N-(NbC/rGO) и типичная кинетика реакции способствуют очень высоким электрохимическим характеристикам благодаря этой уникальной синтетической методике. Таким образом, N-(NbC/rGO) демонстрирует исключительные электрохимические характеристики с высокой удельной емкостью 816 Ф/г при плотности тока 1 А/г и замечательной плотностью энергии 29 Вт ч/кг в водном электролите H₂SO₄ и 33 Вт ч/кг в неводном электролите TEABF₄/аце-

тонитрил. Кроме того, после 100 000 циклов сохраняется 100% от начальной емкости в квазитвердом электролите на основе PVA/H₂SO₄.

5. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

Нобелевскую премию по химии в 2023 г. получили сразу три ученых за одно открытие. Мунги Бавенди, Луис Брюс и Алексей Екимов удостоились высшей научной награды за открытие и синтез квантовых точек — полупроводниковых нанокристаллов с уникальными оптическими и электронными свойствами.

Квантовая точка — это фрагмент проводника или полупроводника, носители заряда которого ограничены в пространстве по всем трем измерениям. Размер квантовой точки должен быть настолько мал, чтобы квантовые эффекты были существенными.

Включение новых функциональных компонентов в трехмерный графеновый (3DG) каркас улучшает характеристики суперконденсаторов на основе 3DG в электродах за счет адаптации структуры и свойств каркаса. В последнее время материалы с квантовыми точками стали применяться в суперконденсаторах [7, 32, 94, 113, 147–150]. В работе [147] графеновые квантовые точки были включены в 3DG путем одноступенчатой гидротермической обработки GQD и оксида графена (GO). Путем простой регулировки соотношения GQDs/GO по весу были сформированы различные композиты GQD/3DG. Максимальное соотношение составило 80%, в то время как композиты, полученные с соотношением GQDs/GO 40% для электродов, показали максимальную удельную емкость 242 Ф/г для суперконденсаторов, что означает увеличение на 22% по сравнению с чистыми электродами 3DG (198 Ф/г). Это улучшение характеристик было, в основном, связано с более высокой электропроводностью и большей площадью поверхности композитов GQD/3DG. Изготовленные композиты GQD/3DG в качестве электродов для суперконденсаторов показали высокую электрохимическую стабильность. Их емкость сохраняла 93% от первоначального значения после 10 000 циклов заряда-разряда.

Несмотря на то что активированные угли с большой площадью поверхности широко используются в суперконденсаторах, они обычно имеют ограниченные емкость и скоростные характеристики, в первую очередь из-за низкой проводимости и медленной электрохимической кинетики, вызванной их аморфной микропористой структурой. В статье [148] предлагается простая

стратегия повышения электрохимических характеристик АУ путем встраивания высококристаллизованных графеновых квантовых точек. Благодаря образованию общих проводящих сетей кинетика переноса заряда и миграции ионов в АУ значительно улучшается, облегчая транспортировку и хранение ионов электролита в глубоких и разветвленных микропорах. В результате квантовые точки графена встраиваются в активированный уголь, обладающий микропористой структурой с удельной площадью поверхности $2829 \text{ м}^2/\text{г}$. Это приводит к получению высокой двойнослойной емкости 388 Ф/г при 1 А/г , а также к отличным скоростным характеристикам с сохранением 60% емкости при 100 А/г в двухэлектродной системе. Емкостные и скоростные характеристики намного выше, чем у АУ без графеновых квантовых точек, а также у большинства пористых углей, о которых сообщается в литературе. Эта стратегия открывает новые возможности для разработки современных пористых углеродных материалов для высокопроизводительного хранения энергии.

В работе [149] сообщается о математическом моделировании для исследования вклада квантовых точек в общую дифференциальную емкость функционализированного графена в качестве материала электродов суперконденсаторов на водной основе. Рассмотрены эффекты включения азота и кислорода в квантовую и двойнослойную емкость графена в четырех различных моделях суперконденсаторов с водными электролитами Li_2SO_4 и LiTFSI . Было обнаружено, что суммарная дифференциальная емкость ограничена двойнослойной емкостью. Лучшая модель системы электрод/электролит была получена для симметричного суперконденсатора, собранного из эпоксидных/гидроксил-функционализированных графеновых электродов, пропитанных $1 \text{ М Li}_2\text{SO}_4$ водным электролитом.

В [150] сообщается о простом гидротермальном методе синтеза квантовых точек $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$, закрепленных на слоях восстановленного оксида графена (rGO) различных весовых фракций, для применения в качестве электрода суперконденсатора. Из всех протестированных образцов образец, содержащий 7 мас. % rGO (CrGO_3), измеренный методом термогравиметрии, продемонстрировал самую высокую удельную емкость 1027 Ф/г при 1 А/г наряду с хорошей циклической стабильностью. При плотности тока 4 А/г образец CrGO_3 показал сохранение заряда 79% после 5000 циклов, тогда как при 20 А/г он показал сохранение заряда в 85% после 3000 циклов. Зна-

чения, полученные для электрода CrGO_3 , выше, чем для всех предыдущих электродов на основе церия и rGO, что позволяет предположить его потенциальное использование в суперконденсаторах. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения четко выявила кристаллические наночастицы CeO_2 ($\sim 5 \text{ нм}$), равномерно распределенные на слоях rGO, а также несколько плоскостей решетки, указывающих на присутствие некоторого количества Ce_2O_3 , смешанного с CeO_2 . Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) выявила наличие смешанных оксидов, содержащих, в основном, CeO_2 с некоторой фазой Ce_2O_3 на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре рассмотрена литература, в основном последних лет, по актуальной теме применения графенов в суперконденсаторах. Проанализировано влияние пористой структуры графенов, влияние допирования и облучения графенов. Рассмотрены способы получения графенов, композиты графенов с оксидами, сульфидами и селенидами металлов, композиты с частицами металлов, с электронопроводящими полимерами, с MXenes, а также квантовые точки. Для различных типов графенов и их композитов приведены электрохимические характеристики.

Особенно высокие электрохимические характеристики получены для композитов графенов с полианилином, с оксидами металлов, с селенидами, с MXenes и при допировании графенов бором.

Были получены следующие максимальные величины удельной энергии: 40.5 Вт ч/кг (для NiSe_2), 78.66 Вт ч/кг (для TiO_2), 79.5 Вт ч/кг (для допирования бором), 1382 Вт ч/кг (полианилин).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 11.
2. Dhaka, T.P., Chapter 8 — Simple Parallel-Plate Capacitors to High—Energy Density Future Supercapacitors:

- A Materials Review (Carbide-Derived Carbon – an overview), *Emerging Mater. for Energy Conversion and Storage*, 2018, p. 247.
3. Chee, W.K., Lim, W.K., Zainal, H.N., Huang, Z., Harrison, N.M., and Andou, Y., Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 4153.
4. Hussain, N., Abbas, Z., and Nabeela, K., Free-standing metal–organic frameworks on electrospun core–shell graphene nanofibers for flexible hybrid supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2024.
<https://doi.org/10.1039/D4TA02221A>
5. Karim, G.M., Dutta, P., Majumdar, A., Patra, A., and Deb, S.K., Ultra-fast electro-reduction and activation of graphene or high energy density wearable supercapacitor asymmetrically designed with MXene, *Carbon*, 2023, vol. 23, p. 191.
6. Liu, L., Xie, Z., Du, X., Yu, D., Yang, B., Li, and Liu, X., Large-scale mechanical preparation of graphene containing nickel, nitrogen and oxygen dopants as supercapacitor electrode materia, *Chem. Engineering J.*, 2022, vol. 430, 132815.
7. Xiaoshan, L., Ruiyi, L., Zaijun, L., and Yongqiang, Y., Construction of advanced Nb₉VO₂₅ electrode material by introducing graphene quantum dot for high energy supercapacitors with exceptionally high diffusive, *J. Industrial and Engineering Chem.*, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.06.036>
8. Haridas, H., Kader, A.K., and Sellathurai, A., Noncovalent functionalization of graphene nanoplatelets and their applications in supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, vol. 16, p. 16630.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c18174>
9. Morengi, A., Scaravonati, S., Magnani, G., and Sidoli, M., Asymmetric supercapacitors based on nickel decorated graphene and porous graphene electrodes, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 424, p. 140626.
10. Liu, B., Zhang, Q., Zhang, L., Xu, C., and Pan, Z., Electrochemically exfoliated chlorine doped graphene for flexible all solid state microsupercapacitors with high volumetric energy density, *Advanced Mater.*, 2022, vol. 34, p. 2106309.
11. Mohanty, G.C., Gowda, C.C., and Gakhad, P., Enhanced energy density of high entropy alloy (Fe–Co–Ni–Cu–Mn) and green graphene hybrid supercapacitor, *Energy Storage*, 2024, vol. 6, p. e668.
<https://doi.org/10.1002/est2.668>
12. Tyagaraj, H.B., Mahamiya, V., and Marje, S.J., Waste-to-Energy Material: Winery-Waste Derived Heteroatoms Containing Graphene-like Porous Carbon for High-Voltage Supercapacitor, *Mater. Today Sustainability*, 2024, p. 100901.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100901>
13. Mohamed, N.B. and El Kady, M.F., Macroporous graphene frameworks for sensing and supercapacitor applications, *Advanced Functional Mater.*, 2022, vol. 32, p. 2203101.
14. Najafi, M.D., Ehsani, A., Nabatian, M., and Hamza, Z., Advanced Supercapacitor Electrodes: Synthesis and Electrochemical Characterization of Graphene xide-Bismuth Metal-Organic Framework Composites for, *Electrochim. Acta*, 2024, p. 144636.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144636>
15. Subrahmanian, S.K. and Palliyal, K.V., In-situ green gram scale synthesis of carbon sphere/graphene for high-performance supercapacitors, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2024, vol. 37, p. 101107.
<https://doi.org/10.1016/j.nanos.2024.101107>
16. Shi, Z. Sun, G., Yuan, R., Chen, W., Wang, Z., and Zhang, L., Scalable fabrication of NiCo₂O₄/reduced graphene oxide composites by ultrasonic spray as binder-free electrodes for supercapacitors with ultralong lifetime, *J. Mater. Sci. & Technol.*, 2022, vol. 99, p. 260.
17. Mupit, M., Islam, M.R., Azam, M.A., and Yunus, R., Magnetic particle-filled polyaniline-doped graphene oxide nanocomposite-based electrode in application of supercapacitor, *Energy & Fuels*, 2024, vol. 35.
<https://doi.org/10.1177/0958305X221145>
18. Hoque, M.I., Donne, S.W., and Holze, R., Graphene Nanocomposite Materials for Supercapacitor Electrodes, *Encyclopedia*, 2024, vol. 4, p. 101.
<https://doi.org/10.3390/encyclopedia4010009>
19. Kalicharan, A., Pitchaimani, J., and Kanna, C.B., Green Chemistry Approach for One Step Synthesis of Iodinated Graphene Material for Supercapacitor Applications, *Chem. Europe*, 2024, vol. 9, e202400820.
20. Ahmad, F., Zahid, M., Jamil, H., Khan, M.A., and Atiq, S., Advances in graphene-based electrode materials for high-performance supercapacitors: a review, *J. Energy Storage*, 2023, vol. 72, p. 108731.
21. Smaisim, G.F., Abed, A.M., Al-Madhhachi, H., and Hadrawi, S.K., Graphene-Based Important Carbon Structures and Nanomaterials for Energy Storage Applications as Chemical Capacitors and Supercapacitor Electrodes: A Review, *BioNanoSci.*, 2023, vol. 13, p. 219.
22. Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R.K., and Yadav, R.M., Graphene-metal oxide hybrid materials with 2D and 3D morphologies for advanced supercapacitor electrodes: status, challenges and prospects, *Mater. Today Nano*, 2023, vol. 24, p. 100399.
23. Mousavi, S.M., Hashemi, S.A., and Kalashgrani, M.Y., Recent advances in energy storage with graphene oxide – for supercapacitor technology, *Sustainable Energy Fuels*, 2023, vol. 7, p. 5176.
24. Xia, C., Ren, T., Darabi, R., and Shabani-Nooshabadi, M., Spotlighting the boosted energy storage capacity of CoFe₂O₄/Graphene nanoribbons: A promising positive electrode material for high-energy-density asymmetric supercapacitor, *Energy*, 2023, vol. 270, p. 126914.
25. Ran, J., Liu, Y., Feng, H., Shi, H., and Ma, Q., A review on graphene-based electrode materials for supercapacitor, *J. Industrial and Engineering Chem.*, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.03.043>

26. Li, Z., Xiong, Z., Pan, H., and Shang, N., Graphene Oxide-Based Aluminum Complex Ion Supercapacitor, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, vol. 6, p. 10554.
27. Youssry, S.M., Abd Elkodous, M., Kumar, R., and Kawamura, G., Thermal-assisted synthesis of reduced graphene oxide-embedded Ni nanoparticles as high-performance electrode material for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 463, p. 142814.
28. Sayahi, H., Mehrvar, Z., Mohsenzadeh, F., and Darabi, H.R., Room-temperature defect-controlled fabrication of graphene via sustainable electrochemical exfoliation: An ultra-performance supercapacitor, *J. Energy Storage*, 2023, vol. 68, p. 107646.
29. Anagbonu, P., Ghali, M., and Allam, A., Low-temperature green synthesis of few-layered graphene sheets from pomegranate peels for supercapacitor applications, *Sci. Rep.*, 2023, vol. 13, p. 15627.
30. Méndez-Reséndiz, A. and Méndez-Romero, U.A., Highly crystalline selectively oxidized graphene for supercapacitors, *FlatChem*, 2023, vol. 38, vol. 201, p. 100483.
31. Peng, Q., Tan, X., Venkataraman, M., and Militký, J., Application of Graphene in Supercapacitor and Wearable Sensor, *Advanced Structured Mater.*, 2023, vol. 201. https://doi.org/10.1007/978-981-99-6002-6_3
32. Zhou, Q., Wang, L., Ju, W., Su, D., Zhu, J., Yong, Y., and Wu, S., Quantum capacitance of graphene-like/graphene heterostructures for supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 461, p. 142655.
33. Wu, C., Zhu, J., Zhang, B., Shi, H., Zhang, H., and Yuan, S., Efficient pH-universal aqueous supercapacitors enabled by an azure C-decorated N-doped graphene aerogel, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2023, vol. 650, p. 1871.
34. He, M., Wu, L., Yu, A., Li, X., Guan, S., Han, Q., and Wang, H., Surface functionalization of vertical graphene significantly enhances the energy storage capability for symmetric supercapacitors, *Carbon*, 2024, vol. 216, p. 118511. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118511>
35. Bo, W., Zhang, H., Yin, G., Zhang, L., and Qin, J., Recent advances in graphene-based mesoporous nanosheets for supercapacitors, *J. Carbon Res.*, 2023, vol. 9, p. 91. <https://doi.org/10.3390/c9040091>
36. Madhushani, K.A. and Gupta, R.K., 3D Graphene for High-Performance Supercapacitors, *Graphene: Fundamentals, Synthesis, Carbon Nanostructures*. Springer, Cham., 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-031-36249-1_16
37. Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., and Singh, R.K., A review on the current research on microwave processing techniques applied to graphene-based supercapacitor electrodes: An emerging approach beyond, *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 74, p. 252.
38. Arvas, M.B., Gürsu, H., Gencten, M., and Sahin, Y., Supercapacitor applications of novel phosphorus doped graphene-based electrodes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 55, p. 105766.
39. Saad, A.G., Emad-Eldeen, A., and Tawfik, W.Z., Data-driven machine learning approach for predicting the capacitance of graphene-based supercapacitor electrodes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 55, p. 105411.
40. Zhu, S., Zhang, F., Lu, H.G., Sheng, J., and Wang, L., Flash nitrogen-doped graphene for high-rate supercapacitors, *ACS Mater. Lett.*, 2022, vol. 4, p. 1863.
41. Li, X., Li, Y., Zhao, X., Kang, F., and Dong, L., Elucidating the charge storage mechanism of high-performance vertical graphene cathodes for zinc-ion hybrid supercapacitors, *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 53, p. 505.
42. Ibrahim, M., Abdelhamid, H.N., and Abuelftooh, A.M., Covalent organic frameworks (COFs)-derived nitrogen-doped carbon/reduced graphene oxide nanocomposite as electrodes materials for supercapacitors, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 55, p. 105375.
43. Athanasiou, M., Yannopoulos, S.N., and Ioannides, T., Biomass-derived graphene-like materials as active electrodes for supercapacitor applications: A critical review, *Chem. Engineering J.*, 2022, vol. 446, p. 137191.
44. Sawant, S.A., Patil, A.V., Waikar, M.R., and Rasal, A.S., Advances in chemical and biomass-derived graphene/graphene-like nanomaterials for supercapacitors, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 51, p. 104445.
45. Shulga, Yu.M., Baskakova, S.A., Baskakova, Yu.V., Lobach, A.S., Kabachkov, Volkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N. Yu., Nefedkin, S.I., Kumar, Y., and Michtchenko, A., Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors, *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 730, p. 88.
46. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Lobach, A.S., Volkovich, Yu.M., Sosenkin, N.Y., Shulga, Parkhomenko, Y.N., Michtchenko, A., and Kumar, Y., Hybrid porous carbon materials derived from composite of humic acid, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2017, vol. 245, p. 24.
47. Кряжев, Ю.Г., Вольфович, Ю.М., Мельников, И.П., Рычагов, А.Ю., Тренихин, М.В., Солдовниченко, В.С., Лихолобов, В.А. Синтез и исследование электрохимических свойств нанокompозита с графеноподобными частицами, встроенными в высокопористую углеродную матрицу. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. С. 422. [Kryazhev, Yu.G., Volkovich, Yu.M., Mel'nikov, V.P., Rychagov, A. Yu., Trenikhin, M.V., Solodovnichenko, V.S., and Likhobolov, V.A., Synthesis and study of electrochemical properties of nanocomposites with graphene-like particles integrated into a high-porosity carbon matrix, *Protection Metals and Phys. Chem. Surfaces*, 2017, vol. 53, p. 422.]
48. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Volkovich, Yu.M., Shulga, N. Yu., Skryleva, E.A., Parkhomenko, Y.N., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Rychagov, A.Y., Sosenkin, V.E., and Kovalev, I.D., Su-

- percapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, p. 722.
49. Ke, Q. and Wang, J., Graphene-based materials for supercapacitor electrodes. A review, *J. Materiomics*, 2016, vol. 2, p. 37.
50. Lee, H. and Lee, K.S., Interlayer distance controlled graphene, supercapacitor and method of producing the same, *US Patent* 10, 214, 422 B2, 2019.
51. Yang, X., Cheng, C., Wang, Y., Qiu, L., and Li, D., Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science*, 2013, vol. 341, p. 534.
52. Aboutaleb, H., Chidembo, A.T., Salari, M., Konstantinov, K., Wexler, D., Liu, H.K., and Dou, S.X., Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 1855.
53. Zhong, M., Song, Y., Li, Y., Ma, C., Zhai, X., Shi, J., Guo, Q., and Liu, L., Effect of reduced graphene oxide on the properties of an activated carbon cloth/polyaniline flexible electrode for supercapacitor application, *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, p. 6.
54. Sun, D., Yan, X., Lang, J., and Xue, Q., High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 52.
55. Zhou, Z. and Wu, X.F., Graphene-beaded carbon nanofibers for use in supercapacitor electrodes: Synthesis and electrochemical characterization, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 410.
56. Mohammadi, A., Arsalani, N., Tabrizi, A.G., Moosavifard, S.E., Naqshbandi, Z., and Ghadimi L.S., Engineering rGO-CNT wrapped Co_3S_4 nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2018, vol. 334, p. 66.
57. Smirnov, V.A., Denisov, N.N., Dremova, N.N., Volkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Sosenskin, V.E., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Shulga, N.Yu., and Shulga, Yu.M., A comparative analysis of graphene oxide films as proton conductors, *Appl. Phys. A*, 2014, vol. 117, p. 1859.
58. Volkovich, Yu.M., Lobach, A.S., Spitsyna, N.G., Baskakov, S.A., Sosenskin, V.E., Rychagov, A.Yu., Kabachkov, E.N., Sakars, A., Michtchenko, A., and Shulga, Yu.M., Hydrophilic and Hydrophobic Pores in Reduced Graphene Oxide Aerogel, *J. Porous Mater.*, 2019, vol. 26, p. 1111.
59. Рычагов, А.Ю., Вольфович, Ю.М., Воротынцев, М.А., Квачева, Л.Д., Конев, Д.В., Крестинин, А.В., Кряжев, Ю.Г., Кузнецов, В.Л., Кукушкина, Ю.А., Мухин, В.М., Соколов, В.В., Червонобродов, С.П. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов. *Электрохим. энергетика*. 2012. Т. 12. С. 167. [Rychagov, A. Yu., Volkovich, Yu.M., Vorotyntzev, M.A., Kvacheva, L.D., Konev, D.V., Krestinin, A.V., Kryazhev, Yu.G., Kuznetsov, V.L., Kukushkina, Yu.A., Mukhin, V.M., Sokolov, V.V., and Chervonobrodov, S.P., Promising Electrode Materials for Supercapacitors, *Electrochemical Energetika*. 2012, vol. 12, p. 167]
60. Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., and Wei, F., Carbon nanotube and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 467.
61. Вольфович, Ю.М., А.Ю. Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Ефимов, О.Н., Осьмаков, М.И., Селиверстов, А.Ф. Измерение разными методами удельной поверхности углеродных наноматериалов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1222. [Volkovich, Yu.M., Rychagov, A. Yu., Sosenskin, V.E., Efimov, O.N., Os'makov, M.I., and Seliverstov, A.F., Measuring the Specific Surface Area of Carbon Nanomaterials by Different Methods, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 1099.]
62. Eftekhari, A., Shulga, Y.M., Baskakov, S.A., and Gutsev, G.L., Graphene oxide membranes for electrochemical energy storage and conversion. Intern, *J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 2307.
63. Liu, H., Wang, Y., Gou, X., Qi, T., Yang, J., and Ding, Y., Three-dimensional graphene/polyaniline composite material for high-performance supercapacitor applications, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2013, vol. 178, p. 293.
64. Inagaki, M., Konno, H., and Tanaike, O., Carbon materials for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 7880.
65. Vivekchand, S.R., Rout, C.S., and Subrahmanyam, K.S., Graphene-based electrochemical supercapacitors, *J. Chem. Sci.*, 2008, vol. 120, p. 9.
66. Šedajová, V., Jakubec, P., Bakandritsos, A., and Ranc, V., New limits for stability of supercapacitor electrode material based on graphene derivative, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, p. 1731.
67. Khakpour, I., Rabiei, and Baboukani, A., Bipolar exfoliation and in situ deposition of high-quality graphene for supercapacitor application, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 4813.
68. Malik, M.T., Sarker, A., and Rahat, S.M., Performance enhancement of graphene/GO/rGO based supercapacitors: A comparative review, *Mater. Today*, 2021, vol. 28, p. 102685.
69. Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., and Jang, B.Z., Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density, *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, p. 4863.
70. Li, H., Tao, Y., Zheng, X., Luo, J., and Kang, F., Ultra-thick graphene bulk supercapacitor electrodes for compact energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 3135.
71. Zhang, H., Yang, D., Lau, A., Ma, T., Lin, H., and Jia, B., Hybridized graphene for supercapacitors: Beyond the limitation of pure graphene, *Small*, 2021, vol. 17, p. 2007311.
72. Ho, B.T., Lim, T.G., Jeong, M.H., and Suk, J.W., Graphene fibers containing activated graphene for

- high-performance solid-state flexible supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, p. 8883.
73. Sarada, K.B.V., Varadaraju, U.V., and Rao, T.N., A novel approach to synthesize porous graphene sheets by exploring KOH as pore inducing agent as well as a catalyst for supercapacitors with ultra-fast rate capability, *Renewable Energy*, 2021, vol. 172, p. 502.
 74. An, N., Guo, Z., Xin, J., He, Y., Xie, K., and Sun, D., Hierarchical porous covalent organic framework/graphene aerogel electrode for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 16824.
 75. Yan, Z., Gao, Z., Zhang, Z., Dai, C., Wei, W., and Shen, P.K., Graphene nanosphere as advanced electrode material to promote high performance symmetrical supercapacitor, *Small*, 2021, vol. 17, p. 2007915.
 76. Kim, J., Eum, J.H., Kang, J., Kwon, O., Kim, H., and Kim, D.W., Tuning the hierarchical pore structure of graphene oxide through dual thermal activation for high-performance supercapacitor, *Sci. Rep.*, 2021, vol. 11, p. 2063.
 77. Iakunkov, A., Skrypnichuk, V., and Nordenström, A., Activated graphene as a material for supercapacitor electrodes: Effects of surface area, pore size distribution and hydrophilicity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, vol. 21, p. 17901.
 78. Nomura, K., Nishihara, H., and Kobayashi, N., V supercapacitors based on super-stable mesoporous carbon sheet made of edge-free graphene walls, *Energy Environ. Sci.*, 2019, vol. 12, p. 1542.
 79. Sun, D., Yu, X., Ji, X., Sun, Z., and Sun, D., Nickel/woodceramics assembled with lignin-based carbon nanosheets and multilayer graphene as supercapacitor electrode, *J. Alloys and Compounds*, 2019, vol. 805, p. 327.
 80. Obeidat, A.M., Luthra, V., and Rastogi, A.C., Solid-state graphene-based supercapacitor with high-density energy storage using ionic liquid gel electrolyte: electrochemical properties and performance in storing solar electricity, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 1667.
 81. Xiong, C., Li, B., Lin, X., Liu, H., Xu, Y., Mao, J., and Duan, C., The recent progress on three-dimensional porous graphene-based hybrid structure for supercapacitor, *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 165, p. 10.
 82. Huang, Y., Shi, Y., Gong, Q., Weng, M., Li, Y., and Gan, J., Scalable preparation of hierarchical porous activated carbon/graphene composites for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 10058.
 83. Wang, K., Li, L., Zhang, T., and Liu, Z., Nitrogen-doped graphene for supercapacitor with long-term electrochemical stability, *Energy*, 2014, vol. 70, p. 612.
 84. Gorenskaia, E.N. and Kholkhoev, B.C., Hydrothermal synthesis of N-doped graphene for supercapacitor electrodes, *J. Nanosci. and Nanotechnol.*, 2020, vol. 20, p. 3258.
 85. Karaman, K., Bayram, E., and Aktash, O., Preparation of high surface area graphene doped with nitrogen to evaluate the influence of morphological properties and nitrogen content on supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 868, p. 114197.
 86. Ellessawy, N.A., Nady, J.E., Wazeer, W., and Kashyout, A.B., Development of high-performance supercapacitor based on a novel controllable green synthesis for 3D nitrogen doped graphene, *Sci. Rep.*, 2019, vol. 9, p. 1129.
 87. Huang, T., Chu, X., Cai, S., Yang, Q., Chen, H., and Liu, Y., Tri-high designed graphene electrodes for long cycle-life supercapacitors with high mass loading, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 17, p. 349.
 88. Zhao, T., Yang, D., Xu, T., and Zhang, M., Cold Resistant Nitrogen/Sulfur Dual Doped Graphene Fiber Supercapacitors with Solar-Thermal Energy Conversion Effect, *Chemistry A Europ. J.*, 2021, vol. 27, p. 3473.
 89. Cao, L., Li, H., Liu, X., Liu, S., Zhang, L., Xu, W., and Yang, H., Nitrogen, sulfur co-doped hierarchical carbon encapsulated in graphene with "sphere-in-layer" interconnection for high-performance supercapacitor, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2021, vol. 599, p. 443.
 90. Moreno-Fernández, G. and Gómez-Urbano, J.L., Flat-shaped carbon-graphene microcomposites as electrodes for high energy supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 14646.
 91. Li, J., Li, X., Xiong, D., Wang, L., and Li, D., Enhanced capacitance of boron-doped graphene aerogels for aqueous symmetric supercapacitors, *Appl. Surface Sci.*, 2019, vol. 475, p. 285.
 92. Cui, D., Li, H., Li, M., Li, C., Qian, L., and Zhou, B., Boron-doped graphene directly grown on boron-doped diamond for high-voltage aqueous supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 1526.
 93. Arvas, M.B., Gürsu, H., Gencten, M., and Sahin, Y., Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications, *J. Energy Storage*, 2021, vol. 35, 102328.
 94. Xu, Q., Yang, G., Fan, X., and Zheng, W., Improving the quantum capacitance of graphene-based supercapacitors by the doping and co-doping: first-principles calculations, *ACS Omega*, 2019, vol. 4, p. 13209.
 95. Athanasiou, M., Samartzis, N., Sygellou, L., and Dracopoulos, V., High-quality laser-assisted biomass-based turbostratic graphene for high-performance supercapacitors, *Carbon*, 2021, vol. 172, p. 750.
 96. Hamra, A.A., Lim, H.N., and Huang, H.N., Microwave exfoliated graphene-based materials for flexible solid-state supercapacitor, *J. Molec. Structure*, 2020, vol. 1220, p. 128710.
 97. Yang, D. and Bock, C., Laser reduced graphene for supercapacitor applications, *J. Power sources*, 2017, vol. 337, p. 73.
 98. Le Fevre, L.W., Cao, J., Kinloch, I.A., and Forsyth, A.J., Systematic comparison of graphene mate-

- rials for supercapacitor electrodes, *Chem. Open*, 2019, vol. 8, p. 418.
99. Singh, A. and Ojha, A.K., Coal derived graphene as an efficient supercapacitor electrode material, *Chem. Physics*, 2020, vol. 530, p. 110607.
100. Karakoti, M., Pandey, S., and Jangra, R., Waste plastics derived graphene nanosheets for supercapacitor application, *Materials and Manufacturing Proc. Mater.*, 2021, vol. 36, p. 171.
101. Pandey, S., Karakoti, M., Surana, K., and Dhapola, P.S., Graphene nanosheets derived from plastic waste for the application of DSSCs and supercapacitors, 2021, *Sci. Rep.*, vol. 11, p. 3916.
102. Tamilselvi, R., Ramesh, M., Lekshmi, G.S., and Bazaka, O., Graphene oxide-based supercapacitors from agricultural wastes: A step to mass production of highly efficient electrodes for electrical transportation systems, *Renewable Energy*, 2020, vol. 151, p. 731.
103. Xiong, C. and Li, B., Carbonized wood cell chamber-reduced graphene oxide@PVA flexible conductive material for supercapacitor, strain sensing and moisture-electric generation applications, *Chem. Engineering J.*, 2021, vol. 15, 129518.
104. Xing, J., Tao, P., Wu, Z., Xing, C., Liao, X., and Nie, S., Nanocellulose-graphene composites: A promising nanomaterial for flexible supercapacitors, *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 207, p. 447.
105. Peng, X., Cao, H., Qin, Z., Zheng, C., Zhao, M., Liu, P.Z., and Xu, B., A simple and scalable strategy for preparation of high density graphene for high volumetric performance supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 305, p. 56.
106. Bellani, S., Petroni, E., and Del Rio Castillo, A.E., Scalable production of graphene inks via wet-jet milling exfoliation for screen-printed microsupercapacitors, *Advanced Functional Mater.*, 2019, vol. 29, p. 1807659.
107. Mensing, J.P., Lomas, T., and Tuantranont, A., 2D and 3D printing for graphene based supercapacitors and batteries: A review, *Sustainable Mater. and Technol.*, 2020, vol. 25, p. 190.
108. Nandi, D., Mohan, V.B., and Bhowmick, A.K., Metal/metal oxide decorated graphene synthesis and application as supercapacitor: a review, *J. Mater. Sci.*, 2020, vol. 55, p. 63752020.
109. Choi, H., Nguyen, P.T., Van Tran, P.T., and In, J.B., Micro-patterned metal current collectors for high aspect ratio flexible graphene supercapacitors, *Appl. Surface Sci.*, 2020, vol. 510, 145432.
110. Zhou, Y., Cheng, X., Huang, F., Sha, Z., Han, Z., and Chen, J., Hierarchically structured electrodes for moldable supercapacitors by synergistically hybridizing vertical graphene nanosheets and MnO_2 , *Carbon*, 2021, vol. 172, p. 272.
111. Sha, Z., Huang, F., Zhou, Y., Zhang, J., Wu, S., and Chen, J., Synergies of vertical graphene and manganese dioxide in enhancing the energy density of carbon fibre-based structural supercapacitors, *Composites Sci. and Technol.*, 2021, vol. 201, p. 108568.
112. Mane, V.J., Kale, S.B., Ubale, S.B., and Lokhande, V.C., Enhanced specific energy of silver-doped MnO_2 /graphene oxide electrodes as facile fabrication symmetric supercapacitor device, *Mater. Today Chem.*, 2021, 20, p. 100473.
113. Ashourdan, M., Semnani, A., and Hasanpour, F., Synthesis of CuMnO_2 /graphene quantum dot nanocomposites as novel electrode materials for high performance supercapacitors, *J. Energy Storage*, 2021, vol. 36, p. 102449.
114. Fornasini, L., Scaravonati, S., Magnani, G., and Morengi, A., In situ decoration of laser-scribed graphene with TiO_2 nanoparticles for scalable high-performance micro-supercapacitors, *Carbon*, 2021, vol. 176, p. 296.
115. El-Gendy, D.M., Ghany, N.A., and Allam, N.K., Black titania nanotubes/spongy graphene nanocomposites for high-performance supercapacitors, *RSC advances*, 2019, vol. 9, 12555.
116. Jiang, D., Zheng, M., You, Y., Li, F., Yuan, H., and Zhang, W., $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ /nickel-cobalt layered double hydroxides coupled with fluorine-modified graphene as high-capacitance supercapacitor electrodes with improved cycle life, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 875, p. 159929.
117. Sethi, M., Shenoy, U.S., and Bhat, D.K., Simple solvothermal synthesis of porous graphene-NiO nanocomposites with high cyclic stability for supercapacitor application, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 854, p. 157190.
118. Gao, X., Zhang, H., Guo, E., Yao, F., Wang, Z., and Yue, H., Hybrid two-dimensional nickel oxide-reduced graphene oxide nanosheets for supercapacitor electrodes, *Microchem. J.*, 2021, vol. 164, p. 105979.
119. Le, K., Wang, Z., Wang, F., Wang, Q., and Shao, Q., Sandwich-like NiCo layered double hydroxide/reduced graphene oxide nanocomposite cathodes for high energy density asymmetric supercapacitors, *Dalton Trans.*, 2019, vol. 48, p. 5193.
120. Kharangarh, P.R., Ravindra, N.M., and Rawal, R., Graphene quantum dots decorated on spinel nickel cobaltite nanocomposites for boosting supercapacitor electrode material performance, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 876, 159990.
121. Thalji, M.R., Ali, G.A., Liu, P., and Zhong, Y.L., $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowires-graphene nanocomposite for asymmetric supercapacitors employing AlCl_3 aqueous electrolyte, *Chem. Engineering J.*, 2021, vol. 409, p. 128216.
122. Lee, S.M., Park, Y.J., Kim, J.H., and Lee, K., Effects of annealing on electrochemical performance in graphene/ V_2O_5 supercapacitor, *Appl. Surface Sci.*, 2020, vol. 512, p. 145626.
123. Fu, M., Zhuang, Q., Zhu, Z., Zhang, Z., Chen, W., and Liu, Q., Facile synthesis of V_2O_5 /graphene composites as advanced electrode materials in supercapacitors, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 862, p. 158006.
124. Zhu, C., Dong, X., Mei, X., Gao, M., Wang, K., and Zhao, D., General fabrication of metal oxide

- nanoparticles modified graphene for supercapacitors by laser ablation, *Appl. Surface Sci.*, 2021, vol. 568, p. 150978.
125. Zhang, J., Zhang, Z., Jiao, Y., Yang, H., Li, Y., and Zhang, J., The graphene/lanthanum oxide nanocomposites as electrode materials of supercapacitors, *J. Power Sources*, 2019, vol. 419, p. 99.
 126. Kasap, S., Kaya, I.I., Repp, S., and Erdem, E., Superbat: battery-like supercapacitor utilized by graphene foam and zinc oxide (ZnO) electrodes induced by structural defects, *Nanoscale Advances*, 2019, vol. 1, p. 2586.
 127. Ning, J., Xia, M., Wang, D., Feng, X., Zhou, H., and Zhang, J., Ni₃Si₂/NiOOH/Graphene Nanostructure for an All-Solid-State Supercapacitor, *Nano-Micro Letters*, 2021, vol. 13, p. 2.
 128. Shahi, M., Hekmat, F., and Shahrokhian, S., Hybrid supercapacitors constructed from double-shelled cobalt-zinc sulfide/copper oxide nanoarrays and ferrous sulfide/graphene oxide nanostructures, *J. colloid and interface*, 2021, vol. 585, p. 750.
 129. Yuan, M., Luo, F., Rao, Y., Yu, J., Wang, Z., Li, H., and Chen, X., SWCNT-bridged laser-induced graphene fibers decorated with MnO₂ nanoparticles for high-performance flexible micro-supercapacitors, *Carbon*, 2021, vol. 183, p. 128.
 130. Lien, C.W., Vedhanarayanan, B., Chen, J.H., and Lin, J.Y., Optimization of acetonitrile/water content in hybrid deep eutectic solvent for graphene/MoS₂ hydrogel-based supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2021, vol. 405, p. 126706.
 131. Hao, J., Liu, H., Han, S., and Lian, J., MoS₂ Nanosheet-Polypyrrole Composites Deposited on Reduced Graphene Oxide for Supercapacitor Applications, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, vol. 4, p. 2339.
 132. Xie, B., Yu, M., Lu, L., Feng, H., Yang, Y., Chen, Y., and Cui, H., Pseudocapacitive Co₉S₈/graphene electrode for high-rate hybrid supercapacitors, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 134.
 133. Sitaaraman, S.R., Santhosh, R., Kollu, P., and Jeong, S.K., *Diamond and Related Mater.*, 2020, vol. 108, p. 107983.
 134. Moosavifard, S.E., Mohammadi, A., and Darzi, M.E., A facile strategy to synthesis graphene-wrapped nanoporous copper-cobalt-selenide hollow spheres as an efficient electrode for hybrid supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2021, vol. 415, p. 128662.
 135. Gu, Y., Fan, L.Q., Huang, J.L., Geng, C.L., and Lin, J.M., N-doped reduced graphene oxide decorated NiSe₂ nanoparticles for high-performance asymmetric supercapacitors, *J. Power Sources*, 2019, vol. 425, p. 60.
 136. Huang, Q., Yang, Y., Chen, R., and Wang, X., High performance fully paper-based all-solid-state supercapacitor fabricated by a papermaking process with silver nanoparticles and reduced graphene oxide-modified pulp fibers, *EcoMat*, 2021, vol. 3, p. 12076.
 137. Karami, Z., Youssefi, M., Raeissi, K., and Zhiani, M., An efficient textile-based electrode utilizing silver nanoparticles/reduced graphene oxide/cotton fabric composite for high-performance wearable supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 368, p. 137647.
 138. Conway, B., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Berlin: Springer Science & Business Media, Germany, 2013.
 139. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors*. N.J.: Jhon Wiley & Sons Inc. Publisher, 2015.
 140. Snook, G.A., Kao, P., and Best, A.S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 1.
 141. Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., and Chen, G.Z., Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Progress in Natural Sci.*, 2008, vol. 8, p. 777.
 142. Huang, Z., Li, L., Wang, Y., Zhang, C., and Liu, T., Polyaniline/graphene nanocomposites towards high-performance supercapacitors: A review, *Composites Commun.*, 2018, vol. 8, p. 83.
 143. Wang, J., Xu, Y., Chen, X., and Sun, X., Capacitance properties of single wall carbonnanotube/polypyrrole composite films, *Composites Sci. and Technol.*, 2007, vol. 67, p. 2981.
 144. Kim, B.C., Kwon, J.S., Ko, J.M., Park, J.H., Too, C.O., and Wallace, G.G., Preparation and enhanced stability of flexible supercapacitor prepared from Nafion/polyaniline nanofiber, *Synthetic Metals*, 2010, vol. 160, p. 94.
 145. Cong, H.P., Ren, X.C., Wang, P., and Yu, S.H., Flexible graphene-polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor, *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, p. 1185.
 146. Qin, W., Jian-ling, L., Fei, G., Wen-sheng, L., Ke-zhong, W., and Xin-dong, W., Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor, *New Carbon Mater.*, 2008, vol. 1, p. 275.
 147. Cai, J.J., Kong, L.B., Zhang, J., Luo, Y.C., and Kang, L., A novel polyaniline/mesoporous carbon nanocomposite electrode for asymmetric supercapacitor, *Chinese Chem. Letters*, 2010, vol. 21, p. 1509.
 148. Yang, M., Cheng, B., Song, H., and Chen, X., Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7021.
 149. Fang, Y., Liu, J., Yu, D.J., Wicksted, J.P., Kalkan, K., Topal, C.Q., Flanders, B.N., Wu, J., and Li, J., Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 674.
 150. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., Devillers, Ch.H., Bezverkhyy, I., and Heintz, Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium (II) polyporphine, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 3436.

REFERENCES

1. Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 11.
2. Dhaka, T.P., Chapter 8 – Simple Parallel-Plate Capacitors to High-Energy Density Future Supercapacitors: A Materials Review (Carbide-Derived Carbon – an overview), *Emerging Mater. for Energy Conversion and Storage*, 2018, p. 247.
3. Chee, W.K., Lim, W.K., Zainal, H.N., Huang, Z., Harrison, N.M., and Andou, Y., Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 4153.
4. Hussain, N., Abbas, Z., and Nabeela, K., Free-standing metal-organic frameworks on electrospun core-shell graphene nanofibers for flexible hybrid supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4TA02221A>
5. Karim, G.M., Dutta, P., Majumdar, A., Patra, A., and Deb, S.K., Ultra-fast electro-reduction and activation of graphene for high energy density wearable supercapacitor asymmetrically designed with MXene, *Carbon*, 2023, vol. 23, p. 191.
6. Liu, L., Xie, Z., Du, X., Yu, D., Yang, B., Li, and Liu, X., Large-scale mechanical preparation of graphene containing nickel, nitrogen and oxygen dopants as supercapacitor electrode materia, *Chem. Engineering J.*, 2022, vol. 430, 132815.
7. Xiaoshan, L., Ruiyi, L., Zaijun, L., and Yongqiang, Y., Construction of advanced Nb₉VO₂₅ electrode material by introducing graphene quantum dot for high energy supercapacitors with exceptionally high diffusive, *J. Industrial and Engineering Chem.*, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.06.036>
8. Haridas, H., Kader, A.K., and Sellathurai, A., Noncovalent functionalization of graphene nanoplatelets and their applications in supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, vol. 16, p. 16630. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c18174>
9. Morengi, A., Scaravonati, S., Magnani, G., and Sidoli, M., Asymmetric supercapacitors based on nickel decorated graphene and porous graphene electrodes, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 424, p. 140626.
10. Liu, B., Zhang, Q., Zhang, L., Xu, C., and Pan, Z., Electrochemically exfoliated chlorine doped graphene for flexible all solid state microsupercapacitors with high volumetric energy density, *Advanced Mater.*, 2022, vol. 34, p. 2106309.
11. Mohanty, G.C., Gowda, C.C., and Gakhad, P., Enhanced energy density of high entropy alloy (Fe-Co-Ni-Cu-Mn) and green graphene hybrid supercapacitor, *Energy Storage*, 2024, vol. 6, p. e668. <https://doi.org/10.1002/est2.668>
12. Tyagaraj, H.B., Mahamiya, V., and Marje, S.J., Waste-to-Energy Material: Winery-Waste Derived Heteroatoms Containing Graphene-like Porous Carbon for High-Voltage Supercapacitor, *Mater. Today Sustainability*, 2024, p. 100901. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100901>
13. Mohamed, N.B. and El Kady, M.F., Macroporous graphene frameworks for sensing and supercapacitor applications, *Advanced Functional Mater.*, 2022, vol. 32, p. 2203101.
14. Najafi, M.D., Ehsani, A., Nabatian, M., and Hamza, Z., Advanced Supercapacitor Electrodes: Synthesis and Electrochemical Characterization of Graphene xide-Bismuth Metal-Organic Framework Composites for, *Electrochim. Acta*, 2024, p. 144636. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144636>
15. Subrahmanian, S.K. and Palliyal, K.V., In-situ green gram scale synthesis of carbon sphere/graphene for high-performance supercapacitors, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2024, vol. 37, p. 101107. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101107>
16. Shi, Z. Sun, G., Yuan, R., Chen, W., Wang, Z., and Zhang, L., Scalable fabrication of NiCo₂O₄/reduced graphene oxide composites by ultrasonic spray as binder-free electrodes for supercapacitors with ultralong lifetime, *J. Mater. Sci. & Technol.*, 2022, vol. 99, p. 260.
17. Mupit, M., Islam, M.R., Azam, M.A., and Yunus, R., Magnetic particle-filled polyaniline-doped graphene oxide nanocomposite-based electrode in application of supercapacitor, *Energy & Fuels*, 2024, vol. 35. <https://doi.org/10.1177/0958305X221145>
18. Hoque, M.I., Donne, S.W., and Holze, R., Graphene Nanocomposite Materials for Supercapacitor Electrodes, *Encyclopedia*, 2024, vol. 4, p. 101. <https://doi.org/10.3390/encyclopedia4010009>
19. Kalicharan, A., Pitchaimani, J., and Kanna, C.B., Green Chemistry Approach for One Step Synthesis of Iodinated Graphene Material for Supercapacitor Applications, *Chem. Europe*, 2024, vol. 9, e202400820.
20. Ahmad, F., Zahid, M., Jamil, H., Khan, M.A., and Atiq, S., Advances in graphene-based electrode materials for high-performance supercapacitors: a review, *J. Energy Storage*, 2023, vol. 72, p. 108731.
21. Smaisim, G.F., Abed, A.M., Al-Madhhachi, H., and Hadrawi, S.K., Graphene-Based Important Carbon Structures and Nanomaterials for Energy Storage Applications as Chemical Capacitors and Supercapacitor Electrodes: A Review, *BioNanoSci.*, 2023, vol. 13, p. 219.
22. Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R.K., and Yadav, R.M., Graphene-metal oxide hybrid materials with 2D and 3D morphologies for advanced supercapacitor electrodes: status, challenges and prospects, *Mater. Today Nano*, 2023, vol. 24, 100399.
23. Mousavi, S.M., Hashemi, S.A., and Kalashgrani, M.Y., Recent advances in energy storage with graphene oxide – for supercapacitor technology, *Sustainable Energy Fuels*, 2023, vol. 7, p. 5176.
24. Xia, C., Ren, T., Darabi, R., and Shabani-Nooshabadi, M., Spotlighting the boosted energy storage capacity of CoFe₂O₄/Graphene nanoribbons: A promising pos-

- itive electrode material for high-energy-density asymmetric supercapacitor, *Energy*, 2023, vol. 270, p. 126914.
25. Ran, J., Liu, Y., Feng, H., Shi, H., and Ma, Q., A review on graphene-based electrode materials for supercapacitor, *J. Industrial and Engineering Chem.*, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.03.043>
 26. Li, Z., Xiong, Z., Pan, H., and Shang, N., Graphene Oxide-Based Aluminum Complex Ion Supercapacitor, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, vol. 6, p. 10554.
 27. Youssry, S.M., Abd Elkodous, M., Kumar, R., and Kawamura, G., Thermal-assisted synthesis of reduced graphene oxide-embedded Ni nanoparticles as high-performance electrode material for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 463, p. 142814.
 28. Sayahi, H., Mehrvar, Z., Mohsenzadeh, F., and Darabi, H.R., Room-temperature defect-controlled fabrication of graphene via sustainable electrochemical exfoliation: An ultra-performance supercapacitor, *J. Energy Storage*, 2023, vol. 68, p. 107646.
 29. Anagbonu, P., Ghali, M., and Allam, A., Low-temperature green synthesis of few-layered graphene sheets from pomegranate peels for supercapacitor applications, *Sci. Rep.*, 2023, vol. 13, p. 15627.
 30. Méndez-Reséndiz, A. and Méndez-Romero, U.A., Highly crystalline selectively oxidized graphene for supercapacitors, *FlatChem*, 2023, vol. 38, vol. 201, p. 100483.
 31. Peng, Q., Tan, X., Venkataraman, M., and Militký, J., Application of Graphene in Supercapacitor and Wearable Sensor, *Advanced Structured Mater.*, 2023, vol. 201. https://doi.org/10.1007/978-981-99-6002-6_3
 32. Zhou, Q., Wang, L., Ju, W., Su, D., Zhu, J., Yong, Y., and Wu, S., Quantum capacitance of graphene-like/graphene heterostructures for supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 461, p. 142655.
 33. Wu, C., Zhu, J., Zhang, B., Shi, H., Zhang, H., and Yuan, S., Efficient pH-universal aqueous supercapacitors enabled by an azure C-decorated N-doped graphene aerogel, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2023, vol. 650, p. 1871.
 34. He, M., Wu, L., Yu, A., Li, X., Guan, S., Han, Q., and Wang, H., Surface functionalization of vertical graphene significantly enhances the energy storage capability for symmetric supercapacitors, *Carbon*, 2024, vol. 216, p. 118511. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118511>
 35. Bo, W., Zhang, H., Yin, G., Zhang, L., and Qin, J., Recent advances in graphene-based mesoporous nanosheets for supercapacitors, *J. Carbon Res.*, 2023, vol. 9, p. 91. <https://doi.org/10.3390/c9040091>
 36. Madhushani, K.A. and Gupta, R.K., 3D Graphene for High-Performance Supercapacitors, *Graphene: Fundamentals, Synthesis, Carbon Nanostructures*. Springer, Cham., 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-031-36249-1_16
 37. Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., and Singh, R.K., A review on the current research on microwave processing techniques applied to graphene-based supercapacitor electrodes: An emerging approach beyond, *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 74, p. 252.
 38. Arvas, M.B., Gürsu, H., Gencten, M., and Sahin, Y., Supercapacitor applications of novel phosphorus doped graphene-based electrodes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 55, p. 105766.
 39. Saad, A.G., Emad-Eldeen, A., and Tawfik, W.Z., Data-driven machine learning approach for predicting the capacitance of graphene-based supercapacitor electrodes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 55, p. 105411.
 40. Zhu, S., Zhang, F., Lu, H.G., Sheng, J., and Wang, L., Flash nitrogen-doped graphene for high-rate supercapacitors, *ACS Mater. Lett.*, 2022, vol. 4, p. 1863.
 41. Li, X., Li, Y., Zhao, X., Kang, F., and Dong, L., Elucidating the charge storage mechanism of high-performance vertical graphene cathodes for zinc-ion hybrid supercapacitors, *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 53, p. 505.
 42. Ibrahim, M., Abdelhamid, H.N., and Abuelftooh, A.M., Covalent organic frameworks (COFs)-derived nitrogen-doped carbon/reduced graphene oxide nanocomposite as electrodes materials for supercapacitors, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 55, p. 105375.
 43. Athanasiou, M., Yannopoulos, S.N., and Ioannides, T., Biomass-derived graphene-like materials as active electrodes for supercapacitor applications: A critical review, *Chem. Engineering J.*, 2022, vol. 446, p. 137191.
 44. Sawant, S.A., Patil, A.V., Waikar, M.R., and Rasal, A.S., Advances in chemical and biomass-derived graphene/graphene-like nanomaterials for supercapacitors, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 51, p. 104445.
 45. Shulga, Yu.M., Baskakova, S.A., Baskakova, Yu.V., Lobach, A.S., Kabachkov, Volfkovich, Yu.M., Sosenskin, V.E., Shulga, N. Yu., Nefedkin, S.I., Kumar, Y., and Michtchenko, A., Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors, *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 730, p. 88.
 46. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Lobach, A.S., Volfkovich, Yu.M., Sosenskin, N.Y., Shulga, Parkhomenko, Y.N., Michtchenko, A., and Kumar, Y., Hybrid porous carbon materials derived from composite of humic acid, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2017, vol. 245, p. 24.
 47. Kryazhev, Yu.G., Volfkovich, Yu.M., Mel'nikov, V.P., Rychagov, A. Yu., Trenikhin, M.V., Solodovnichenko, V.S., and Likholobov, V.A., Synthesis and study of electrochemical properties of nanocomposites with graphene-like particles integrated into a high-porosity carbon matrix, *Protection Metals and Phys. Chem. Surfaces*, 2017, vol. 53, p. 422.
 48. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Volfkovich, Yu.M., Shulga, N. Yu., Skryleva, E.A., Parkhomenko, Y.N., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Ry-

- chagov, A.Y., Sosenkin, V.E., and Kovalev, I.D., Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, p. 722.
49. Ke, Q. and Wang, J., Graphene-based materials for supercapacitor electrodes. A review, *J. Materiomics*, 2016, vol. 2, p. 37.
50. Lee, H. and Lee, K.S., Interlayer distance controlled graphene, supercapacitor and method of producing the same, *US Patent* 10, 214, 422 B2, 2019.
51. Yang, X., Cheng, C., Wang, Y., Qiu, L., and Li, D., Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science*, 2013, vol. 341, p. 534.
52. Aboutalebi, H., Chidembo, A.T., Salari, M., Konstantinov, K., Wexler, D., Liu, H.K., and Dou, S.X., Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 1855.
53. Zhong, M., Song, Y., Li, Y., Ma, C., Zhai, X., Shi, J., Guo, Q., and Liu, L., Effect of reduced graphene oxide on the properties of an activated carbon cloth/polyaniline flexible electrode for supercapacitor application, *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, p. 6.
54. Sun, D., Yan, X., Lang, J., and Xue, Q., High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 52.
55. Zhou, Z. and Wu, X.F., Graphene-beaded carbon nanofibers for use in supercapacitor electrodes: Synthesis and electrochemical characterization, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 410.
56. Mohammadi, A., Arsalani, N., Tabrizi, A.G., Moosavifard, S.E., Naqshbandi, Z., and Ghadimi L.S., Engineering rGO-CNT wrapped Co₃S₄ nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2018, vol. 334, p. 66.
57. Smirnov, V.A., Denisov, N.N., Dremova, N.N., Volkovich, Yu.M., Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V.E., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Shulga, N. Yu., and Shulga, Yu.M., A comparative analysis of graphene oxide films as proton conductors, *Appl. Phys. A*, 2014, vol. 117, p. 1859.
58. Volkovich, Yu.M., Lobach, A.S., Spitsyna, N.G., Baskakov, S.A., Sosenkin, V.E., Rychagov, A. Yu., Kabachkov, E.N., Sakars, A., Michtchenko, A., and Shulga, Yu.M., Hydrophilic and Hydrophobic Pores in Reduced Graphene Oxide Aerogel, *J. Porous Mater.*, 2019, vol. 26, p. 1111.
59. Rychagov, A.Yu., Volkovich, Yu.M., Vorotyntzev, M.A., Kvacheva, L.D., Konev, D.V., Krestinin, A.V., Kryazhev, Yu.G., Kuznetsov, V.L., Kukushkina, Yu.A., Mukhin, V.M., Sokolov, V.V., and Chervonobrodov, S.P., Promising Electrode Materials for Supercapacitors, *Electrochemical Energetics*.
60. Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., and Wei, F., Carbon nanotube and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 467.
61. Volkovich, Yu.M., Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V.E., Efimov, O.N., Os'makov, M.I., and Seliverstov, A.F., Measuring the Specific Surface Area of Carbon Nanomaterials by Different Methods, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 1099.
62. Eftekhari, A., Shulga, Y.M., Baskakov, S.A., and Gutsev, G.L., Graphene oxide membranes for electrochemical energy storage and conversion. Intern, *J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 2307.
63. Liu, H., Wang, Y., Gou, X., Qi, T., Yang, J., and Ding, Y., Three-dimensional graphene/polyaniline composite material for high-performance supercapacitor applications, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2013, vol. 178, p. 293.
64. Inagaki, M., Konno, H., and Tanaike, O., Carbon materials for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 7880.
65. Vivekchand, S.R., Rout, C.S., and Subrahmanyam, K.S., Graphene-based electrochemical supercapacitors, *J. Chem. Sci.*, 2008, vol. 120, p. 9.
66. Šedajová, V., Jakubec, P., Bakandritsos, A., and Ranc, V., New limits for stability of supercapacitor electrode material based on graphene derivative, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, p. 1731.
67. Khakpour, I., Rabiei, and Baboukani, A., Bipolar exfoliation and in situ deposition of high-quality graphene for supercapacitor application, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 4813.
68. Malik, M.T., Sarker, A., and Rahat, S.M., Performance enhancement of graphene/GO/rGO based supercapacitors: A comparative review, *Mater. Today*, 2021, vol. 28, p. 102685.
69. Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., and Jang, B.Z., Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density, *Nano Lett.*, 2010, vol. 10, p. 4863.
70. Li, H., Tao, Y., Zheng, X., Luo, J., and Kang, F., Ultra-thick graphene bulk supercapacitor electrodes for compact energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 3135.
71. Zhang, H., Yang, D., Lau, A., Ma, T., Lin, H., and Jia, B., Hybridized graphene for supercapacitors: Beyond the limitation of pure graphene, *Small*, 2021, vol. 17, p. 2007311.
72. Ho, B.T., Lim, T.G., Jeong, M.H., and Suk, J.W., Graphene fibers containing activated graphene for high-performance solid-state flexible supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, p. 8883.
73. Sarada, K.B.V., Varadaraju, U.V., and Rao, T.N., A novel approach to synthesize porous graphene sheets by exploring KOH as pore inducing agent as well as a catalyst for supercapacitors with ultra-fast rate capability, *Renewable Energy*, 2021, vol. 172, p. 502.
74. An, N., Guo, Z., Xin, J., He, Y., Xie, K., and Sun, D., Hierarchical porous covalent organic framework/

- graphene aerogel electrode for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 16824.
75. Yan, Z., Gao, Z., Zhang, Z., Dai, C., Wei, W., and Shen, P.K., Graphene nanosphere as advanced electrode material to promote high performance symmetrical supercapacitor, *Small*, 2021, vol. 17, p. 2007915.
 76. Kim, J., Eum, J.H., Kang, J., Kwon, O., Kim, H., and Kim, D.W., Tuning the hierarchical pore structure of graphene oxide through dual thermal activation for high-performance supercapacitor, *Sci. Rep.*, 2021, vol. 11, p. 2063.
 77. Iakunkov, A., Skrypnichuk, V., and Nordenström, A., Activated graphene as a material for supercapacitor electrodes: Effects of surface area, pore size distribution and hydrophilicity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, vol. 21, p. 17901.
 78. Nomura, K., Nishihara, H., and Kobayashi, N., V supercapacitors based on super-stable mesoporous carbon sheet made of edge-free graphene walls, *Energy Environ. Sci.*, 2019, vol. 12, p. 1542.
 79. Sun, D., Yu, X., Ji, X., Sun, Z., and Sun, D., Nickel/woodceramics assembled with lignin-based carbon nanosheets and multilayer graphene as supercapacitor electrode, *J. Alloys and Compounds*, 2019, vol. 805, p. 327.
 80. Obeidat, A.M., Luthra, V., and Rastogi, A.C., Solid-state graphene-based supercapacitor with high-density energy storage using ionic liquid gel electrolyte: electrochemical properties and performance in storing solar electricity, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 1667.
 81. Xiong, C., Li, B., Lin, X., Liu, H., Xu, Y., Mao, J., and Duan, C., The recent progress on three-dimensional porous graphene-based hybrid structure for supercapacitor, *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 165, p. 10.
 82. Huang, Y., Shi, Y., Gong, Q., Weng, M., Li, Y., and Gan, J., Scalable preparation of hierarchical porous activated carbon/graphene composites for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 10058.
 83. Wang, K., Li, L., Zhang, T., and Liu, Z., Nitrogen-doped graphene for supercapacitor with long-term electrochemical stability, *Energy*, 2014, vol. 70, p. 612.
 84. Gorenskaia, E.N. and Kholkhoev, B.C., Hydrothermal synthesis of N-doped graphene for supercapacitor electrodes, *J. Nanosci. and Nanotechnol.*, 2020, vol. 20, p. 3258.
 85. Karaman, K., Bayram, E., and Aktash, O., Preparation of high surface area graphene doped with nitrogen to evaluate the influence of morphological properties and nitrogen content on supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 868, p. 114197.
 86. Ellessawy, N.A., Nady, J.E., Wazeer, W., and Kashyout, A.B., Development of high-performance supercapacitor based on a novel controllable green synthesis for 3D nitrogen doped graphene, *Sci. Rep.*, 2019, vol. 9, p. 1129.
 87. Huang, T., Chu, X., Cai, S., Yang, Q., Chen, H., and Liu, Y., Tri-high designed graphene electrodes for long cycle-life supercapacitors with high mass loading, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 17, p. 349.
 88. Zhao, T., Yang, D., Xu, T., and Zhang, M., Cold Resistant Nitrogen/Sulfur Dual Doped Graphene Fiber Supercapacitors with Solar-Thermal Energy Conversion Effect, *Chemistry A Europ. J.*, 2021, vol. 27, p. 3473.
 89. Cao, L., Li, H., Liu, X., Liu, S., Zhang, L., Xu, W., and Yang, H., Nitrogen, sulfur co-doped hierarchical carbon encapsulated in graphene with "sphere-in-layer" interconnection for high-performance supercapacitor, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2021, vol. 599, p. 443.
 90. Moreno-Fernández, G. and Gómez-Urbano, J.L., Flat-shaped carbon-raphene microcomposites as electrodes for high energy supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 14646.
 91. Li, J., Li, X., Xiong, D., Wang, L., and Li, D., Enhanced capacitance of boron-doped graphene aerogels for aqueous symmetric supercapacitors, *Appl. Surface Sci.*, 2019, vol. 475, p. 285.
 92. Cui, D., Li, H., Li, M., Li, C., Qian, L., and Zhou, B., Boron-doped graphene directly grown on boron-doped diamond for high-voltage aqueous supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 1526.
 93. Arvas, M.B., Gürsu, H., Gencten, M., and Sahin, Y., Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications, *J. Energy Storage*, 2021, vol. 35, 102328.
 94. Xu, Q., Yang, G., Fan, X., and Zheng, W., Improving the quantum capacitance of graphene-based supercapacitors by the doping and co-doping: first-principles calculations, *ACS Omega*, 2019, vol. 4, p. 13209.
 95. Athanasiou, M., Samartzis, N., Sygellou, L., and Dracopoulos, V., High-quality laser-assisted biomass-based turbostratic graphene for high-performance supercapacitors, *Carbon*, 2021, vol. 172, p. 750.
 96. Hamra, A.A., Lim, H.N., and Huang, H.N., Microwave exfoliated graphene-based materials for flexible solid-state supercapacitor, *J. Molec. Structure*, 2020, vol. 1220, p. 128710.
 97. Yang, D. and Bock, C., Laser reduced graphene for supercapacitor applications, *J. Power sources*, 2017, vol. 337, p. 73.
 98. Le Fevre, L.W., Cao, J., Kinloch, I.A., and Forsyth, A.J., Systematic comparison of graphene materials for supercapacitor electrodes, *Chem. Open*, 2019, vol. 8, p. 418.
 99. Singh, A. and Ojha, A.K., Coal derived graphene as an efficient supercapacitor electrode material, *Chem. Physics*, 2020, vol. 530, p. 110607.
 100. Karakoti, M., Pandey, S., and Jangra, R., Waste plastics derived graphene nanosheets for supercapacitor

- application, *Materials and Manufacturing Proc. Mater.*, 2021, vol. 36, p. 171.
101. Pandey, S., Karakoti, M., Surana, K., and Dhapola, P.S., Graphene nanosheets derived from plastic waste for the application of DSSCs and supercapacitors, 2021, *Sci. Rep.*, vol. 11, p. 3916.
102. Tamilselvi, R., Ramesh, M., Lekshmi, G.S., and Bazaka, O., Graphene oxide-based supercapacitors from agricultural wastes: A step to mass production of highly efficient electrodes for electrical transportation systems, *Renewable Energy*, 2020, vol. 151, p. 731.
103. Xiong, C. and Li, B., Carbonized wood cell chamber-reduced graphene oxide@PVA flexible conductive material for supercapacitor, strain sensing and moisture-electric generation applications, *Chem. Engineering J.*, 2021, vol. 15, 129518.
104. Xing, J., Tao, P., Wu, Z., Xing, C., Liao, X., and Nie, S., Nanocellulose-graphene composites: A promising nanomaterial for flexible supercapacitors, *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 207, p. 447.
105. Peng, X., Cao, H., Qin, Z., Zheng, C., Zhao, M., Liu, P.Z., and Xu, B., A simple and scalable strategy for preparation of high density graphene for high volumetric performance supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 305, p. 56.
106. Bellani, S., Petroni, E., and Del Rio Castillo, A.E., Scalable production of graphene inks via wet-jet milling exfoliation for screen-printed microsupercapacitors, *Advanced Functional Mater.*, 2019, vol. 29, p. 1807659.
107. Mensing, J.P., Lomas, T., and Tuantranont, A., 2D and 3D printing for graphene based supercapacitors and batteries: A review, *Sustainable Mater. and Technol.*, 2020, vol. 25, p. 190.
108. Nandi, D., Mohan, V.B., and Bhowmick, A.K., Metal/metal oxide decorated graphene synthesis and application as supercapacitor: a review, *J. Mater. Sci.*, 2020, vol. 55, p. 63752020.
109. Choi, H., Nguyen, P.T., Van Tran, P.T., and In, J.B., Micro-patterned metal current collectors for high aspect ratio flexible graphene supercapacitors, *Appl. Surface Sci.*, 2020, vol. 510, 145432.
110. Zhou, Y., Cheng, X., Huang, F., Sha, Z., Han, Z., and Chen, J., Hierarchically structured electrodes for moldable supercapacitors by synergistically hybridizing vertical graphene nanosheets and MnO_2 , *Carbon*, 2021, vol. 172, p. 272.
111. Sha, Z., Huang, F., Zhou, Y., Zhang, J., Wu, S., and Chen, J., Synergies of vertical graphene and manganese dioxide in enhancing the energy density of carbon fibre-based structural supercapacitors, *Composites Sci. and Technol.*, 2021, vol. 201, p. 108568.
112. Mane, V.J., Kale, S.B., Ubale, S.B., and Lokhande, V.C., Enhanced specific energy of silver-doped MnO_2 /graphene oxide electrodes as facile fabrication symmetric supercapacitor device, *Mater. Today Chem.*, 2021, 20, p. 100473.
113. Ashourdan, M., Semnani, A., and Hasanpour, F., Synthesis of CuMnO_2 /graphene quantum dot nanocomposites as novel electrode materials for high performance supercapacitors, *J. Energy Storage*, 2021, vol. 36, p. 102449.
114. Fornasini, L., Scaravonati, S., Magnani, G., and Morengi, A., In situ decoration of laser-scribed graphene with TiO_2 nanoparticles for scalable high-performance micro-supercapacitors, *Carbon*, 2021, vol. 176, p. 296.
115. El-Gendy, D.M., Ghany, N.A., and Allam, N.K., Black titania nanotubes/spongy graphene nanocomposites for high-performance supercapacitors, *RSC advances*, 2019, vol. 9, 12555.
116. Jiang, D., Zheng, M., You, Y., Li, F., Yuan, H., and Zhang, W., $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ /nickel-cobalt layered double hydroxides coupled with fluorine-modified graphene as high-capacitance supercapacitor electrodes with improved cycle life, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 875, p. 159929.
117. Sethi, M., Shenoy, U.S., and Bhat, D.K., Simple solvothermal synthesis of porous graphene-NiO nanocomposites with high cyclic stability for supercapacitor application, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 854, p. 157190.
118. Gao, X., Zhang, H., Guo, E., Yao, F., Wang, Z., and Yue, H., Hybrid two-dimensional nickel oxide-reduced graphene oxide nanosheets for supercapacitor electrodes, *Microchem. J.*, 2021, vol. 164, p. 105979.
119. Le, K., Wang, Z., Wang, F., Wang, Q., and Shao, Q., Sandwich-like NiCo layered double hydroxide/reduced graphene oxide nanocomposite cathodes for high energy density asymmetric supercapacitors, *Dalton Trans.*, 2019, vol. 48, p. 5193.
120. Kharangarh, P.R., Ravindra, N.M., and Rawal, R., Graphene quantum dots decorated on spinel nickel cobaltite nanocomposites for boosting supercapacitor electrode material performance, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 876, 159990.
121. Thalji, M.R., Ali, G.A., Liu, P., and Zhong, Y.L., $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowires-graphene nanocomposite for asymmetric supercapacitors employing AlCl_3 aqueous electrolyte, *Chem. Engineering J.*, 2021, vol. 409, p. 128216.
122. Lee, S.M., Park, Y.J., Kim, J.H., and Lee, K., Effects of annealing on electrochemical performance in graphene/ V_2O_5 supercapacitor, *Appl. Surface Sci.*, 2020, vol. 512, p. 145626.
123. Fu, M., Zhuang, Q., Zhu, Z., Zhang, Z., Chen, W., and Liu, Q., Facile synthesis of V_2O_5 /graphene composites as advanced electrode materials in supercapacitors, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 862, p. 158006.
124. Zhu, C., Dong, X., Mei, X., Gao, M., Wang, K., and Zhao, D., General fabrication of metal oxide nanoparticles modified graphene for supercapacitors by laser ablation, *Appl. Surface Sci.*, 2021, vol. 568, p. 150978.

125. Zhang, J., Zhang, Z., Jiao, Y., Yang, H., Li, Y., and Zhang, J., The graphene/lanthanum oxide nanocomposites as electrode materials of supercapacitors, *J. Power Sources*, 2019, vol. 419, p. 99.
126. Kasap, S., Kaya, I.I., Repp, S., and Erdem, E., Superbat: battery-like supercapacitor utilized by graphene foam and zinc oxide (ZnO) electrodes induced by structural defects, *Nanoscale Advances*, 2019, vol. 1, p. 2586.
127. Ning, J., Xia, M., Wang, D., Feng, X., Zhou, H., and Zhang, J., Ni₃Si₂/NiOOH/Graphene Nanostructure for an All-Solid-State Supercapacitor, *Nano-Micro Letters*, 2021, vol. 13, p. 2.
128. Shahi, M., Hekmat, F., and Shahrokhian, S., Hybrid supercapacitors constructed from double-shelled cobalt-zinc sulfide/copper oxide nanoarrays and ferrous sulfide/graphene oxide nanostructures, *J. colloid and interface*, 2021, vol. 585, p. 750.
129. Yuan, M., Luo, F., Rao, Y., Yu, J., Wang, Z., Li, H., and Chen, X., SWCNT-bridged laser-induced graphene fibers decorated with MnO₂ nanoparticles for high-performance flexible micro-supercapacitors, *Carbon*, 2021, vol. 183, p. 128.
130. Lien, C.W., Vedhanarayanan, B., Chen, J.H., and Lin, J.Y., Optimization of acetonitrile/water content in hybrid deep eutectic solvent for graphene/MoS₂ hydrogel-based supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2021, vol. 405, p. 126706.
131. Hao, J., Liu, H., Han, S., and Lian, J., MoS₂ Nanosheet-Polypyrrole Composites Deposited on Reduced Graphene Oxide for Supercapacitor Applications, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, vol. 4, p. 2339.
132. Xie, B., Yu, M., Lu, L., Feng, H., Yang, Y., Chen, Y., and Cui, H., Pseudocapacitive Co₉S₈/graphene electrode for high-rate hybrid supercapacitors, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 134.
133. Sitaaraman, S.R., Santhosh, R., Kollu, P., and Jeong, S.K., Diamond and Related Mater., 2020, vol. 108, p. 107983.
134. Moosavifard, S.E., Mohammadi, A., and Darzi, M.E., A facile strategy to synthesis graphene-wrapped nanoporous copper-cobalt-selenide hollow spheres as an efficient electrode for hybrid supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2021, vol. 415, p. 128662.
135. Gu, Y., Fan, L.Q., Huang, J.L., Geng, C.L., and Lin, J.M., N-doped reduced graphene oxide decorated NiSe₂ nanoparticles for high-performance asymmetric supercapacitors, *J. Power Sources*, 2019, vol. 425, p. 60.
136. Huang, Q., Yang, Y., Chen, R., and Wang, X., High performance fully paper-based all-solid-state supercapacitor fabricated by a papermaking process with silver nanoparticles and reduced graphene oxide-modified pulp fibers, *EcoMat*, 2021, vol. 3, p. 12076.
137. Karami, Z., Youssefi, M., Raeissi, K., and Zhiani, M., An efficient textile-based electrode utilizing silver nanoparticles/reduced graphene oxide/cotton fabric composite for high-performance wearable supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 368, p. 137647.
138. Conway, B., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Berlin: Springer Science & Business Media, Germany, 2013.
139. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors*. N.J.: Jhon Wiley & Sons Inc. Publisher, 2015.
140. Snook, G.A., Kao, P., and Best, A.S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 1.
141. Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., and Chen, G.Z., Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Progress in Natural Sci.*, 2008, vol. 8, p. 777.
142. Huang, Z., Li, L., Wang, Y., Zhang, C., and Liu, T., Polyaniline/graphene nanocomposites towards high-performance supercapacitors: A review, *Composites Commun.*, 2018, vol. 8, p. 83.
143. Wang, J., Xu, Y., Chen, X., and Sun, X., Capacitance properties of single wall carbonnanotube/polypyrrole composite films, *Composites Sci. and Technol.*, 2007, vol. 67, p. 2981.
144. Kim, B.C., Kwon, J.S., Ko, J.M., Park, J.H., Too, C.O., and Wallace, G.G., Preparation and enhanced stability of flexible supercapacitor prepared from Nafion/polyaniline nanofiber, *Synthetic Metals*, 2010, vol. 160, p. 94.
145. Cong, H.P., Ren, X.C., Wang, P., and Yu, S.H., Flexible graphene-polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor, *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, p. 1185.
146. Qin, W., Jian-ling, L., Fei, G., Wen-sheng, L., Ke-zhong, W., and Xin-dong, W., Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor, *New Carbon Mater.*, 2008, vol. 1, p. 275.
147. Cai, J.J., Kong, L.B., Zhang, J., Luo, Y.C., and Kang, L., A novel polyaniline/mesoporous carbon nanocomposite electrode for asymmetric supercapacitor, *Chinese Chem. Letters*, 2010, vol. 21, p. 1509.
148. Yang, M., Cheng, B., Song, H., and Chen, X., Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7021.
149. Fang, Y., Liu, J., Yu, D.J., Wicksted, J.P., Kalkan, K., Topal, C.Q., Flanders, B.N., Wu, J., and Li, J., Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 674.
150. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., Devillers, Ch.H., Bezverkhyy, I., and Heintz, Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium (II) polyporphine, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 3436.

УДК 544.65; 621.355.9

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ (ОБЗОР)¹

© 2025 г. А.М. Скундин^a, *, Т.Л. Кулова^a

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 05.09.2024 г.

Принята к публикации 25.09.2024 г.

Рассмотрены основные особенности полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов и аналогичных аккумуляторов с металлическим литиевым электродом. Отмечены основные области применения таких аккумуляторов. Подробно рассмотрены твердые неорганические электролиты и материалы электродов. Кратко указаны основные производители.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, литиевый электрод, твердый электролит, электродные материалы

DOI: 10.31857/S0424857025010029, EDN: DKXKDQ

ALL SOLID STATE THIN-FILM LITHIUM-ION BATTERIES (REVIEW)²

© 2025 A. M. Skundin^a, * and T. L. Kulova^a

^aFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia

*e-mail: askundin@mail.ru

The main features of all-solid-state lithium-ion batteries and similar batteries with a lithium metal electrode are considered. The main areas of application of such batteries are noted. Solid inorganic electrolytes and electrode materials are considered in detail. The main manufacturers are briefly listed.

Keywords: li-ion battery, lithium electrode, solid electrolyte, electrode materials

ВВЕДЕНИЕ

Полностью твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы [1] представляют собой особую, относительно малотиражную, но очень важную категорию таких устройств. Полностью твердотельные аккумуляторы обладают определенными преимуществами по сравнению с традиционными аккумуляторами с жидкими электролитами. Во-первых, отсутствие органических растворителей повышает безопасность аккумулятора за счет устранения риска возможной утечки жидкости и паров и, следовательно, снижения риска возгорания и взрыва. Во-вто-

рых, растворители жидких электролитов часто участвуют в процессах деградации литий-ионных аккумуляторов, поэтому предполагается, что срок службы твердотельных аккумуляторов будет намного больше. В-третьих, использование жидкого электролита приводит к ряду ограничений на конструкцию и размер аккумулятора. (Типичная толщина обычных сепараторов в литий-ионных аккумуляторах составляет около 20 мкм, тогда как толщина твердых электролитов составляет 1 мкм). Таким образом, концепция полностью твердотельных устройств открывает путь к созданию тонкопленочных (в том числе гибких и прозрачных) и микроаккумуляторов.

Потребность в полностью твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторах возникает в связи с быстро развивающейся микроэлектроникой, особенно с появлением смарт-карт

¹ По материалам доклада на 17-м Международном Совещании “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”, Черногоровка, 16–23 июня 2024 г.

² Based on the materials of the lecture at the 17th International Meeting “Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics”, Chernogolovka, June 16–23, 2024.



Рис. 1. Схема полностью твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора.

с батарейным питанием, метками радиочастотной идентификации (**RFID**), умными часами (smart watch), имплантируемыми медицинскими устройствами, удаленными микродатчиками и передатчиками, системы Интернета вещей (IoT) и различными другими беспроводными устройствами, включая интеллектуальное управление зданиями и т.д. Часто эти аккумуляторы необходимо размещать на том же кристалле (чипе), что и само устройство микроэлектроники, создавая так называемую встроенную систему. Технология изготовления твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов должна быть совместима с технологией изготовления интегральной микросхемы, микроэлектромеханических систем (МЭМС-устройств), полупроводникового датчика и т.п., т.е. в целом она должна быть СБИС-совместимой (СБИС — “сверхбольшемасштабная интегральная схема” — общепринятый перевод с английского термина “very large scale integration”, VLSI). Достаточно важными видами тонкопленочных аккумуляторов являются гибкие и прозрачные устройства. Следует отметить, что в последнее время значительный прогресс в области твердотельных литий-ионных аккумуляторов был достигнут за счет экспериментальной разработки и оптимизации твердых электролитов и функциональных материалов электродов.

Интерес к полностью твердотельным литий-ионным аккумуляторам неуклонно возрастает. Число публикаций по этой теме в 2010 г. было около 500, а в 2021 г. превысило 2500 [2]. Можно указать на достаточно подробные обзорные работы [3–16].

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Принципиальная схема полностью твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора показана на рис. 1.

Ничтожная толщина тонкопленочного аккумулятора вынуждает размещать его на более или менее крупном конструктивном элементе (подложке), который может быть частью устройства, питаемого от этого аккумулятора. И это, пожалуй, главное отличие тонкопленочных аккумуляторов от обычных коммерческих литий-ионных аккумуляторов. Второе принципиальное отличие состоит в возможности использования металлического лития в качестве отрицательного электрода в полностью твердотельных аккумуляторах. Известно, что главная особенность литий-ионных аккумуляторов заключается в использовании интеркаляционных электродов вместо металлического лития.

Конструктивная основа тонкопленочного аккумулятора в принципе может быть изготовлена из любого материала, включая металлы, керамику, стекло, полимеры и даже бумагу. Если этот материал является электронным проводником, то конструктивная основа (подложка) может играть роль токоотвода одного электрода (обычно литиевого). В любом случае материал подложки должен соответствовать условиям нанесения и эксплуатации функциональных слоев. Материал подложки не должен взаимодействовать с другими слоями аккумулятора. Материал подложки также должен препятствовать диффузии лития из аккумулятора. Аккумулятор, по сути, состоит из двух электродов, между которыми находится электролит. Внешняя сторона каждого электрода контактирует с соответствующим токоотводом. Аккумулятор в целом заключен в соответствующий корпус. Корпус является весьма важным элементом конструкции. Он должен обеспечивать защиту внутреннего содержимого аккумулятора от внешних физических и химических воздействий, в частности предотвращать взаимодействие активных материалов аккумулятора с воздухом и влагой. В идеале аккумулятор и электронное устройство, питаемое от него, должны быть функционально интегрированы с максимальной эффективностью и контролем напряжения.

Хотя первые попытки создания полностью твердотельных тонкопленочных аккумуляторов предпринимались еще в 50-х годах прошлого столетия, реальный успех был достигнут только через 40 лет и был обусловлен разработкой удачного твердого электролита LiPON — фосфор-оксинитрид лития [17–20]. LiPON получают методом магнетронного радиочастотного распыления мишени из Li_3PO_4 в среде азота. Его усредненный состав можно выразить как $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$ с неко-

торой неопределенностью содержания азота. Предполагалось, что введение азота в структуру стекла повысит его химическую и термическую стабильность. LiPON устойчив в контакте с металлическим литием, обладает очень низкой электронной проводимостью и адекватной ионной проводимостью около 2.3 мкСм/см при комнатной температуре, и что особенно важно, имеет число переноса лития, равное единице. Напряжение разложения LiPON превышает 5.5 В. С использованием этого самого электролита были изготовлены тонкопленочные аккумуляторы с различными активными материалами положительного электрода, включая $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, TiS_2 , LiCoO_2 и V_2O_5 .

В первое десятилетие 21-го века несколько компаний наладили производство полностью твердотельных тонкопленочных аккумуляторов емкостью от 0.1 до 5 мАч. В этих аккумуляторах использовались отрицательные электроды как из лития, так и из обычных интеркаляционных материалов (Sn, Si, Ge и C). Общая толщина активной части (токоотводы, электроды и электролит) составляла от 20 до 50 мкм. Первые аккумуляторы с электролитом LiPON выдерживали сотни и даже тысячи циклов с низкой деградацией. Столь превосходная цикличность объяснялась сочетанием нескольких факторов. Во-первых, высокой стабильностью LiPON, во-вторых, способностью тонкопленочных материалов выдерживать объемные изменения, вызванные литированием и делитированием, в-третьих, равномерным распределением тока в тонкопленочной структуре.

Схема на рис. 1 показывает “пластинчатую” (одномерную) конструкцию. Более рациональными являются различные 3D-конструкции [4, 21–27]. 3D-конструкции позволяют значительно увеличить удельную энергию аккумулятора, поскольку увеличивается общая площадь поверхности электродов на единицу площади подложки. Фактически энергетические потребности микро- и наноэлектромеханических систем, включая имплантируемые медицинские устройства, системы доставки лекарств, микро-сенсоры и т.д., открыли своеобразную нишу для 3D-аккумуляторов с характерным размером от 1 до 10 мм³ и мощностью от 10 нВт до 1 мВт.

Описаны разнообразные конструкции 3D-аккумуляторов с регулярной или хаотичной геометрией. Это может быть периодическая решетка или аперриодический ансамбль электродов. Например, это может быть массив цилиндрических (столбчатых) электродов обоих знаков, вращенных на подложках. Два массива разных



Рис. 2. 3D-конструкция с встречно-штыревыми массивами электродов.

электродов вставлены один в другой. Пространство между электродами должно быть заполнено электролитом (рис. 2). Основными недостатками такой конструкции являются довольно большой объем электролита, большое и переменное межэлектродное расстояние.

Более эффективной является конструкция, состоящая из массива столбчатых электродов одного знака, помещенных на подложку и покрытых тонким слоем электролита. Оставшееся пространство в этом случае заполняется активным материалом противоэлектрода.

Интересная конструкция 3D-аккумулятора описана в [21]. Здесь в массивной кремниевой подложке методом анизотропного травления выполнен ряд канавок. Сама подложка играет роль одного токоотвода. Активные слои электродов осаждаются внутри этой высокоструктурированной подложки, начиная с эффективного барьерного слоя, предпочтительно TiN или TaN, для защиты подложки от проникновения лития, за которым следует тонкопленочный кремниевый отрицательный электрод толщиной около 50 нм, твердотельный LiPON-подобный электролит и тонкопленочный материал положительного электрода, в данном примере LiCoO_2 толщиной 1 мкм. Последним наносится второй токоотвод.

Хаотичный аналог регулярной конструкции, изображенной на рис. 2, представляет собой своего рода “губчатая” конструкция (рис. 3). В этом случае сплошная сетка губки (“паутины”), являющаяся катодом, покрыта очень тонким слоем твердого электролита. Остальные пустоты заполнены анодным материалом.

Вероятно, наиболее продвинутой технологией производства 3D-аккумуляторов является 3D-печать (в англоязычной литературе additive manufacturing (AM)) [28–30]. Эта технология обеспечивает возможность изготовления объектов с хорошо контролируемой и очень сложной геометрией посредством послойного осаждения непосредственно на компьютеризированном

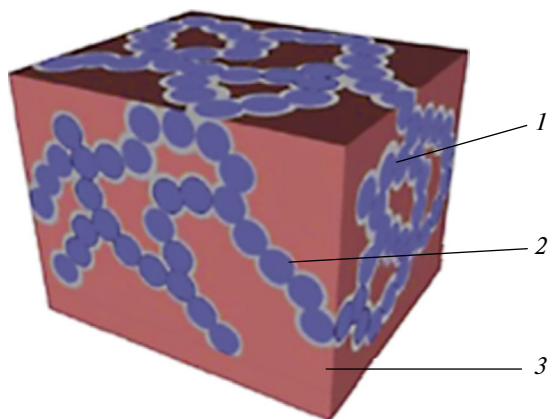


Рис. 3. “Губчатая” конструкция 3D-аккумулятора. 1 — активный материал положительного электрода, 2 — электролит, 3 — активный материал отрицательного электрода (из [24], open access).

оборудовании без использования каких-либо шаблонов. В последнее время разрабатывается 3D-печать литий-ионных аккумуляторов различной геометрии с целью повышения их удельной энергии, удельной мощности и механических характеристик. Фактически, 3D-печать — это не один метод, а группа методов, включающая: (i) экструзию материала (например, прямое письмо чернилами (direct ink writing DIW) и моделирование наплавлением (fused deposition modeling, FDM)); (ii) струйную обработку материалов (например, струйная печать); (iii) струйную очистку связующего; (iv) плавление в порошковом слое (например, селективное лазерное спекание и селективное лазерное плавление); (v) направленное энергосодержание; (vi) фотополимеризацию (например, стереолитография (SLA)); (vii) ламинирование листов. Наиболее популярный метод 3D-печати, применяемый при изготовлении литий-ионных аккумуляторов, — это прямое письмо чернилами. Оборудование для DIW не сложное (и, следовательно, недорогое) и включает в себя простой настольный 3D-принтер, стол с подогревом, пневматический дозатор и микросопло.

Своеобразный вариант 3D полностью твердотельного литий-ионного аккумулятора представляет собой прозрачный (или полупрозрачный) гибкий аккумулятор. Концепция полупрозрачного аккумулятора с непрозрачными активными материалами электродов была предложена в 2011 г. [31] и развита позднее [32]. Концепция основана на принципе электродов с сетчатой структурой. Отличительной особенностью этой сетчатой конструкции является тот факт, что размеры электродов ниже разрешения человеческого глаза, и, таким образом, вся батарея кажется прозрач-

ной. В работе [31] описан тонкопленочный аккумулятор электрохимической системы $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с гель-полимерным электролитом, тогда как в работе [32] описан аккумулятор системы LiCoO_2/Si с электролитом LiPON. Прозрачность обоих аккумуляторов близка к 60%.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Материалы для электролитов. Электролиты твердотельных тонкопленочных аккумуляторов принципиально отличаются от электролитов традиционных литий-ионных аккумуляторов, и разработке и совершенствованию таких электролитов посвящено довольно много исследований (см., например, обзоры [33–42]).

Электролиты для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов должны обладать высокой ионной и низкой электронной проводимостью при рабочей температуре (предпочтительно, комнатной), широким окном электрохимической стабильности, технологичностью, совместимостью с электродами. Последняя особенность предполагает, что электролит должен быть устойчив к взаимодействию с электродами, особенно с электродами из лития и его сплавов, и иметь одинаковые коэффициенты теплового расширения с обоими электродами. В качестве твердых электролитов используются как кристаллические, так и аморфные материалы. Типичным представителем аморфного (стеклообразного) электролита для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов является уже упомянутый LiPON. Другими примерами аморфных твердых электролитов являются оксидные и сульфидные стекла. Кристаллические твердые электролиты представлены твердыми растворами со структурой перовскита, литий-ионными проводниками типа NASICON, LISICON и т.н. LISICON, а также литий-ионными проводниками типа граната.

Интересный пример LiPON-подобного стеклообразного электролита — так называемый LiSON с типичным составом $\text{Li}_{0.29}\text{S}_{0.28}\text{O}_{0.35}\text{N}_{0.09}$ и ионной проводимостью около 2×10^{-5} См/см [43]. Этот материал был изготовлен методом ВЧ-магнетронного распыления с использованием мишени Li_2SO_4 в атмосфере чистого азота. Такой же проводимостью обладает и другой аналогичный стеклообразный электролит, известный как LiPOS ($6\text{LiI}-4\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$) [44].

Сульфидные стеклообразные твердые электролиты, особенно с высокой концентраци-

ей ионов Li^+ , обладают в целом более высокой проводимостью, чем LiPON -подобные электролиты. В системе $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ при содержании Li_2S более 70 мол. % электролиты имеют проводимость более 10^{-4} См/см, что на полтора порядка выше проводимости LiPON -подобных аналогов. Правда, синтез сульфидных стекол с достаточно высокой концентрацией ионов Li^+ затруднен из-за легкой кристаллизации в процессе охлаждения, поэтому такие стекла изготавливают методом двухвалковой быстрой закалки или механического фрезерования. Добавление галогенидов, боргидрида или ортофосфата лития приводит к повышению проводимости стекол до 10^{-3} См/см при комнатной температуре. Например, электролит состава $95(80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5) + 5\text{LiI}$ имеет проводимость 2.7 мСм/см [45], электролит состава $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ со структурой аргиродита – 10.2 мСм/см [46], а электролит состава $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ – 8.4 мСм/см [47].

Своего рода паллиатив представляют промежуточные формы, так называемые стеклокерамические электролиты. Их проводимость выше, чем у аморфных, но ниже, чем у кристаллических электролитов. Такие стеклокерамические электролиты можно получить кристаллизацией настоящих стеклоэлектролитов. Выделение термодинамически стабильных кристаллических фаз из исходного стекла приводит к снижению межзеренного сопротивления. Например, в [48] описаны стеклокерамические электролиты, полученные термообработкой стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. Максимальная проводимость 1.3 мСм/см достигнута в системе, термообработанной при температуре 950°C .

Еще более высокой проводимостью обладают стеклокерамики составов $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ [49], $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ [50], $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ [51] и $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [51]. Стеклокерамику $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ синтезировали термообработкой соответствующего стекла при температуре около 240°C (несколько выше температуры кристаллизации). Такая обработка привела к увеличению проводимости при комнатной температуре до 3.2 мСм/см. Проводимость стеклокерамики $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ составляет 0.74 мСм/см. Стеклокерамики $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ и $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ демонстрируют проводимость при комнатной температуре 1.3 и 17 мСм/см (!) Стеклокерамический электролит $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ($70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$) характеризуется не только самой высокой проводимостью, но и самой низкой энергией активации проводимости 17 кДж/моль при комнатной температуре (и,

следовательно, самой слабой температурной зависимостью проводимости).

Наиболее популярные кристаллические электролиты семейства перовскитов типа (ABO_3) с $\text{A} = \text{Li}, \text{La}$ и $\text{B} = \text{Ti}$ – это твердые растворы с общей формулой $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (где квадрат обозначает вакансию решетки) [52]. Обычно $0.04 < x < 0.17$, в этом случае используется сокращение LLTO. Такие электролиты имеют проводимость при комнатной температуре порядка 1 мСм/см. Еще более высокую проводимость имеют обогащенные литием оксигалогениды со структурой антиперовскита. Например, соединение $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ демонстрирует удельную проводимость около 2 мСм/см при комнатной температуре и около 5 мСм/см при температуре 230°C [53].

Классическим примером электролита со структурой NASICON является $\text{NaA}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}$ и Zr . Такую структуру можно представить как каркас $[\text{A}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^-$, состоящий из октаэдров AO_6 и тетраэдров PO_4 . Наиболее популярным Li^+ -проводящим электролитом с NASICON-подобной структурой является $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), принадлежащий к семейству с общей формулой $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{B}, \text{Sc}$). Среди Li^+ -проводящих электролитов с NASICON-подобной структурой наибольшую проводимость при комнатной температуре 3 мСм/см имеет $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP). Представляет интерес кремнийзамещенный электролит, в котором часть фосфора заменена на кремний $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$.

Аналог электролитов со структурой NASICON – LISICON с формулой $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ обладает слишком низкой проводимостью и не представляет практического интереса. В то же время очень привлекательным является тито-LISICON [54]. Наибольшую проводимость – 2.2 мСм/см – проявляет электролит состава $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ (который можно рассматривать как $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}$ с $x=0.75$). В то же время электролиты $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ оказались несовместимыми с графитовым отрицательным электродом. Для решения этой проблемы авторы работы [55] предложили конструкцию аккумулятора с двухслойным твердым электролитом. Слой, обращенный к отрицательному (графитовому) электроду, представляет собой стекло $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, а слой, обращенный к положительному (LiCoO_2) электроду, – кристаллический материал $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$. Известно, что первый электролит устойчив к электрохимическому восстановлению, а второй – к окислению.

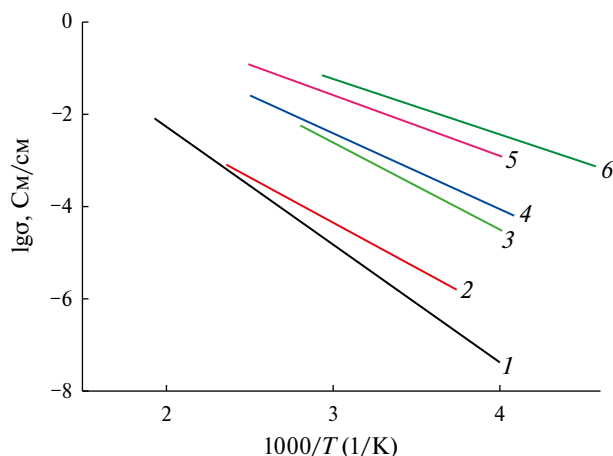


Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости твердых электролитов. 1 – LiPON, 2 – $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$, 3 – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, 4 – стеклокерамический $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 5 – $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, 6 – $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$.

Еще более высокую проводимость – 12 мСм/см – имеет аналогичный суперионный проводник состава $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ со специальной кристаллической структурой [56].

Особое внимание в последнее время уделяется твердым электролитам со структурами, близкими к гранату. Идеальные гранаты можно представить общей формулой $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$, где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Y}, \text{La}$ или редкоземельные элементы; $\text{B} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Mn}, \text{Ni}$ или V ; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ или Al . Важнейшей особенностью структуры граната является способность внедрять в структуру ионы Li^+ . Гранаты обычно содержат от пяти до семи атомов Li на формульную единицу. Увеличение числа атомов лития в формульной единице до пяти, как, например, в $\text{Li}_5\text{La}_3\text{B}'_2\text{O}_{12}$ ($\text{B}' = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Na}, \text{Ta}$), приводит к увеличению ионной проводимости на три порядка до 2×10^{-5} См/см [57]. Частичная замена Zr в литий-обогащенном гранате $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ на Nb позволяет получить материал с литий-ионной проводимостью до 0,8 мСм/см [58]. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, легированный Ga , имеет ионную проводимость 0,54 мСм/см [59]. Для замещенного граната $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ сообщалось о проводимости при комнатной температуре 0,9 мСм/см [60]. Легирование электролита со структурой граната бромид-анионом приводит к увеличению проводимости ионов Li^+ в 2–3 раза.

На рис. 4 приведены сводные данные о температурной зависимости проводимости различных твердых электролитов. Как правило, эти зависимости хорошо описываются уравнением Аррениуса (в отличие от многих жидких электролитов). Рисунок 4 наглядно показывает также, как по-

высилась проводимость новых электролитов по сравнению с LiPON.

Материалы для отрицательных электродов. Как уже указывалось, существенное преимущество твердотельных тонкопленочных аккумуляторов состоит в возможности использования металлического лития в качестве отрицательного электрода. Литий имеет максимальную теоретическую удельную емкость и наиболее отрицательный равновесный потенциал, поэтому использование металлического лития при прочих равных условиях обеспечивает наибольшее разрядное напряжение. Однако использование металлического лития в качестве перезаряжаемого отрицательного электрода в аккумуляторах с жидким апротонным электролитом наталкивается на известные фундаментальные проблемы дендритообразования и инкапсуляции. Обе проблемы приводят к резкому сокращению срока службы.

При контакте металлического лития с твердым электролитом проблемы дендритообразования не играют такой решающей роли, как в случае жидких электролитов. Это утверждение наглядно подтверждается успешной коммерциализацией полностью твердотельных аккумуляторов с металлическим литиевым отрицательным электродом, реализованной в Оак-Риджской национальной лаборатории (США) в начале текущего тысячелетия, а также в таких компаниях, как STMicroelectronics, CymbetTM Corp., Front Edge Technology, Inc., Exxellatron и др. Например, компания STMicroelectronics заявляла, что ресурс ее тонкопленочных аккумуляторов достигает 4000 циклов. Для борьбы с дендритообразованием на границе с твердыми электролитами применяют те же приемы, что были отработаны в системах с жидким электролитом, в первую очередь создание литиефильной подложки-токоотвода и нанесение искусственных SEI (solid electrolyte interface, пассивная пленка) [61].

Как правило, литиевые электроды наносятся методом термического испарения или магнетронного распыления непосредственно на твердый электролит [62]. Типичная толщина литиевого тонкопленочного электрода составляет 2–5 мкм, что соответствует емкости 0,4–1,0 мА ч/см².

Серьезным недостатком аккумуляторов с металлическим литиевым отрицательным электродом является ограниченная рабочая температура, определяемая температурой плавления лития (180,54°C). Поскольку тонкопленочные твердотельные аккумуляторы предназначены в первую очередь для микроэлектронных устройств,

эти аккумуляторы используются в современной полупроводниковой технике, т.е. должны быть пригодны для пайки при более высоких температурах. Достаточно остроумным вариантом, позволившим решить эту проблему, является так называемая “безлитиевая конструкция” [63]. Такой безлитиевый аккумулятор собирается без металлического лития (и, следовательно, выдерживает процедуры высокотемпературного оплавления припоем), но с некоторым избытком активного материала положительного электрода. В ходе первого заряда на токоотводе осаждается необходимое количество лития. (В этом отношении “безлитиевые” аккумуляторы подобны популярным в последнее время так называемым “безанодным” аккумуляторам.) Для правильного функционирования безлитиевого аккумулятора очень важно, чтобы материал токоотвода отрицательного электрода не образовывал интерметаллических соединений с литием. Наиболее подходящим материалом в этом отношении является медь, которая используется в качестве токоотводов в обычных литий-ионных аккумуляторах, хотя обсуждаются и некоторые альтернативные материалы, такие как Ti, Co и TiN.

Другой подход к повышению рабочей температуры тонкопленочных твердотельных аккумуляторов заключается в замене чистого лития литиевым сплавом, например сплавом с магнием. Температура плавления такого сплава в зависимости от содержания магния колеблется от 200°C при содержании магния 4 ат. % до 400°C при содержании магния 40 ат. %.

Однако более фундаментальным решением проблемы является замена литиевого электрода электродом, типичным для литий-ионных аккумуляторов, т.е. электродом, в котором ионы лития обратимо внедряются в некоторую матрицу. В качестве таких матриц (как и в традиционных литий-ионных аккумуляторах) могут использоваться элементы 4-й группы Периодической системы (углерод, кремний, германий, олово), оксиды и некоторые другие соединения.

Кремний, как известно, обладает рекордной способностью к обратимому внедрению лития. При внедрении лития в кремний образуются интерметаллические сплавы, а самым богатым литием интерметаллическим соединением является $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$), что соответствует удельной емкости 4200 мА ч/г. Такой сплав образуется только при повышенных температурах. При комнатной температуре самым богатым литием интерметаллидом является $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), что соответствует

удельной емкости 3590 мА ч/г. Следует подчеркнуть, что указанные значения удельной емкости относятся к процессу внедрения лития в кремний, т.е. к заряду отрицательного электрода. При разряде, т.е. при извлечении лития из интерметаллида $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$, удельная емкость составляет 1852 мА ч/г (напомним, что удельная емкость чистого лития равна 3828 мА ч/г). Внедрение лития в кремний протекает при потенциалах, близких к потенциалу лития, а его анодное извлечение — в основном в интервале 0.3–0.5 В (Li^+/Li).

Принципиальная возможность длительного функционирования кремниевого электрода в контакте с твердым электролитом (LiPON) была экспериментально подтверждена в работе [64]. В [65] был использован электролит LiPON, допированный бором. В более поздней работе [66] показана совместимость пористого кремния с стеклообразным электролитом состава $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$. В этой работе на протяжении 100 циклов емкость кремниевого электрода составляла почти 3000 мА ч/г. В работах [67, 68] показана работоспособность электродов из аморфного кремния в контакте со стекло-керамическим электролитом состава $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$. В [69] описаны характеристики монолитного кремниевого электрода толщиной 1 мкм в контакте с электролитом со структурой граната ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ допированный 3 вес. Al_2O_3). Здесь достигнута удельная емкость 2685 мА ч/г. Увеличение толщины электрода до 2 и 3 мкм привело к ожидаемому снижению емкости до 1700 и 830 мА ч/г. Стабильное циклирование кремниевых электродов со столбчатой структурой в контакте с аргиродито-подобным электролитом состава $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ доложено в [70]. Близкие результаты для электродов из микрочастиц кремния приводятся в [71–73]. В последней работе также показано, что введение в состав сульфидного электролита небольшого количества LiI приводит к повышению эластичности электролита и предохраняет частицы кремния от разрушения при литировании-делитировании.

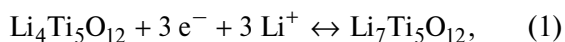
Электроды в виде пленок из смеси кремния с FeS толщиной до 1 мкм в контакте с вышеупомянутым сульфидным стеклокерамическим электролитом демонстрировали удельную емкость 3000 и 2200 мА ч/г при разряде в режимах C/10 и 10 C [74].

Известно, что при внедрении достаточно большого количества лития в кремний происходит значительное увеличение удельного объема, приводящее к возникновению внутренних напряжений и разрушению материала. Для пре-

дотвращения этого разрушения в традиционных литий-ионных аккумуляторах с жидким электролитом широко используются наноматериалы на основе кремния и его сплавов. Обычно используют разнообразные наноформы (нанопорошки, нановолокна, тонкие пленки и т.д.) Особый интерес представляют многослойные структуры, в которых тонкие слои кремния перемежаются слоями других материалов [75–81]. Слоистые структуры Si–O–Al, хорошо зарекомендовавшие себя в контакте с твердым электролитом LiPON, описаны в работах [82–87]. Из других композиционных материалов на основе кремния, использованных в качестве отрицательных электродов в контакте с твердыми электролитами, следует упомянуть композиты с углеродом [88], оловом [89] и даже таким экзотическим материалом, как $\text{Li}_x\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ [90, 91].

При использовании кремния в виде микро- и нанопорошков в состав активной массы электрода вводят твердый электролит [92, 93]. Хорошую способность к циклированию в контакте с твердым электролитом показывают также пленки аморфного кремния [94, 95].

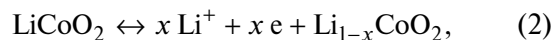
Если максимальной удельной емкостью по внедрению лития обладает кремний, то лучшая циклируемость свойственна титанату лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Отличительной особенностью этого материала является практическое постоянство его удельного объема при полном литировании (и обратном делитировании) и, как следствие, отсутствие внутренних напряжений при циклировании электродов [96]. Процесс обратимого литирования/делитирования описывается уравнением



следовательно, теоретическая удельная емкость этого процесса составляет 175 мА ч/г. Титанат лития, как таковой и в виде различных допированных производных, нашел очень большое применение в аккумуляторах с жидким электролитом. Примеры его использования в контакте с твердыми электролитами довольно редки. В [97, 98] приводятся характеристики модельного аккумулятора с отрицательным электродом из сплава лития с индием и положительным электродом из композита $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, стеклокерамического электролита ($70\text{Li}_2\text{S} \cdot 29\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 1\text{P}_2\text{S}_3$) и электропроводной добавки из углеродного волокна. На зарядных и разрядных характеристиках такой модели отмечались почти горизонтальные прямые (что характерно для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Модели выдержали 700 циклов при плотности тока 10 мА/см² без заметной

деградации. Удельная емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ составила в данном случае 140 мА ч/г. В [99] описаны макеты аккумуляторов с сульфидными электролитами составов $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ и $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$. В этих макетах в качестве положительного электрода использована смесь LiCoO_4 с электролитом и электропроводной добавкой (ацетиленовой сажей), а в качестве отрицательных электродов – смесь композита $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с графитом, электролита и электропроводной добавки. Докладывается о достижении феноменальных результатов – стабильное циклирование до 1000 циклов в режимах до 0.9 С при температуре –30°C и в режимах до 150 С и 1500 С при температурах, соответственно, 25 и 100°C.

Материалы для положительных электродов. Наиболее популярным активным материалом для положительных электродов полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов остается литированный оксид кобальта LiCoO_2 (уже упоминавшийся в ссылках [20, 32, 40, 56, 63, 79, 99]). К сожалению, глубокое циклирование (делитирование при потенциалах выше 4.2 В, что означает извлечение примерно 50% или более Li) приводит к необратимым искажениям кристаллической решетки LiCoO_2 от гексагональной до моноклинной симметрии, и это изменение ухудшает характеристики циклирования. Реально при циклировании извлекается только около 50% лития, т.е. электродный процесс описывается уравнением



где $0 < x < 0.5$.

Теоретическая удельная емкость LiCoO_2 составляет 273 мА ч/г, тогда как реальные значения не превышают 140 мА ч/г. Несмотря на это, LiCoO_2 все-таки используется в тонкопленочных аккумуляторах с различными твердыми электролитами [100–114]. Именно с такими положительными электродами были созданы гибкие полупрозрачные аккумуляторы [100, 102]. Определенную проблему составило, однако, взаимодействие LiCoO_2 с сульфидными электролитами [104–106]. При контакте этих материалов происходит взаимная диффузия и образование некоего промежуточного слоя, затрудняющего межфазный транспорт. Один из путей борьбы с этим неприятным явлением – это нанесение на поверхность электрода из LiCoO_2 тончайшего (несколько монослоев) покрытия из различных материалов, в том числе Al_2O_3 [107], LiNbO_3 [108], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [109] и даже Nb [110].

Радикальным методом увеличения удельной емкости (т.е. глубины циклирования) электродов на основе LiCoO_2 , а также снижения их стоимости является использование смешанных литий-содержащих оксидов, т.е. литированных оксидов кобальта, в которых часть ионов кобальта заменена ионами одного или двух других металлов. Было исследовано довольно много различных многокомпонентных литированных оксидов, из которых наиболее популярными являются системы $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC) и $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA), в частности $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Оба материала в настоящее время считаются экологически чистыми, достаточно дешевыми продуктами с высокой удельной емкостью и хорошей циклируемостью. NMC и NCA очень широко используются в литий-ионных аккумуляторах с жидким электролитом, а примеры их применения в полностью твердотельных аккумуляторах ограничены (например, [115–119]).

Теоретическая удельная емкость NMC составляет 278 мА ч/г, на практике достигается до 230 мА ч/г. NMC имеет ту же структуру, что и LiCoO_2 , т.е. он принадлежит к типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$ слоистой структуры каменной соли. С формальной точки зрения NMC можно рассматривать как твердый раствор $\text{LiCoO}_2\text{--LiNiO}_2\text{--LiMnO}_2$ (1:1:1). В исходном состоянии никель, кобальт и марганец в NMC находятся соответственно в состоянии $2+$, $3+$ и $4+$, при циклировании реализуются переходы Ni ($2+/4+$) и Co ($3+/4+$), причем в ходе делитирования сначала происходит переход $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ (при увеличении x в формуле $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ от 0 до $1/3$), затем переход $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ (при x в диапазоне $1/3 < x < 2/3$) и, наконец, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ (при увеличении x от $2/3$ до 1). Именно такая схема окислительно-восстановительных процессов обеспечивает указанное выше значение теоретической удельной емкости.

Стабильное циклирование NMC обусловлено незначительным изменением кристаллической решетки. При экстракции 60% общего количества лития, содержащегося в $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, объем кристаллической ячейки не изменяется и составляет 0.1 нм^3 , а при его практически полном удалении уменьшается всего до 0.095 нм^3 .

Практическая удельная емкость NCA также превышает 200 мА ч/г, а циклируемость таких электродов не уступает традиционным электродам на основе LiCoO_2 .

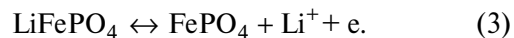
При контакте и NMC и NCA с сульфидными твердыми электролитами так же, как и в слу-

чае с LiCoO_2 , тоже образуется переходный слой с повышенным сопротивлением. На поверхность NMC и NCA также наносят тонкие защитные слои из различных материалов, в том числе из алмазоподобного углерода [115], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [116], HfO_2 [118].

В начальный период развития традиционных литий-ионных аккумуляторов широкое распространение в качестве активного материала положительного электрода получили литий-марганцевые шпинели состава, близкого к LiMn_2O_4 , а также литированные смешанные никель-марганцевые оксиды. Важное преимущество литий-марганцевых шпинелей перед другими материалами состоит в их относительно низкой стоимости. Соединения марганца гораздо менее токсичны, чем соединения кобальта, а содержание марганца в земной коре также намного больше, чем содержание кобальта. В полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторах литированные оксиды марганца применяются гораздо меньше [19, 62, 114, 120, 121], правда, с разными типами электролитов (LiPON [19, 62, 120], типа граната [114], фосфатный [121]).

Очень широкое распространение в аккумуляторах с жидким электролитом получили электроды из феррофосфата лития (LiFePO_4), относящегося к классу полианионных соединений. Теоретическая удельная емкость LiFePO_4 составляет 170 мА ч/г. Важнейшие преимущества феррофосфата лития состоят в относительно низкой стоимости, доступности, нетоксичности, безопасности в работе, а главное — в хорошей циклируемости. Основной недостаток — чрезвычайно низкая электронная проводимость и малый коэффициент диффузии лития, что вынуждает использовать его в виде наноматериала с тонким (порядка 3 нм) покрытием из углерода, а также прибегать к допированию другими катионами, или анионами фторида и хлорида.

Обратимый процесс экстракции и внедрения лития (в ходе заряда и разряда электрода) описывается простым уравнением:



LiFePO_4 и FePO_4 изоструктурны, поэтому протекание реакции (3) не сопровождается какими-нибудь структурными изменениями, что и обеспечивает очень хорошую циклируемость электродов на основе феррофосфата лития и возможность форсированных зарядов и разрядов. Взаимная растворимость LiFePO_4 и FePO_4 незначительна, поэтому процесс (3) протекает по двухфазному механизму. В этом отношении систе-

ма $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ очень похожа на описанную выше систему $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. На гальваностатических кривых, полученных на электродах из феррофосфата лития, также регистрируются практически горизонтальные участки (участки с постоянным потенциалом), соответствующие существованию двух контактирующих фаз Li_8FePO_4 и $\text{Li}_{1-\delta}\text{FePO}_4$. Примером использования электродов на основе LiFePO_4 в системе с твердым электролитом может служить работа [122], в которой описана конструкция 3D-аккумулятора с отрицательными электродами из наностержней кремния, LiPON в качестве электролита и положительным электродом из композита LiFePO_4 с углеродом. Другие примеры использования LiFePO_4 — это работы [123, 124]. Последняя работа примечательна тем, что в ней описан макет литий-ионного аккумулятора, в котором положительный электрод из LiFePO_4 сочетается с отрицательным электродом из $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Ванатадифосфат лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ может функционировать и как отрицательный электрод (тогда в нем реализуется редокс-система $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ с рабочим потенциалом около 1.8 В (Li/Li^+)), и как положительный электрод (в этом случае реализуется редокс-система $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ с рабочим потенциалом, близким к 4 В). В статье [125] описан симметричный твердотельный аккумулятор, в котором в разряженном состоянии оба электрода имеют состав $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Электролитом здесь служит фосфат $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON. При заряде один электрод окисляется до $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$, а другой восстанавливается до $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с переносом двух электронов и двух ионов Li^+ .

Вообще, способность ванадия менять свою валентность в оксидных соединениях в диапазоне от +2 до +5 делает заманчивым использовать оксиды ванадия в качестве положительных электродов литий-ионных аккумуляторов. Теоретически удельная емкость пентоксида ванадия может достигать 883.5 мА ч/г, что намного превышает удельную емкость других соединений. V_2O_5 , действительно, использовался в первых образцах полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов [18, 19, 126–128]. К сожалению, внедрение лития в кристаллическую решетку оксида ванадия связано со значительными структурными изменениями. Уже при внедрении 2 молей лития на моль V_2O_5 появляется фаза $\gamma\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ с необратимым изменением структуры. В отличие от феррофосфата лития материалы на основе оксидов ванадия работают в довольно широком

диапазоне потенциалов, что представляет определенный недостаток.

Существенно меньшее распространение в качестве активных материалов положительного электрода полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов получили сульфиды, в том числе сульфиды никеля [129, 130], титана [131] и молибдена [132].

ПРОИЗВОДСТВО ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Масштабы коммерческого производства полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов до сих пор довольно скромные. В некоторых случаях такое производство существовало несколько лет, а затем закрывалось.

Symbet Corp. (США) выпускала миниатюрные аккумуляторы (с габаритными размерами $1.7 \times 2.25 \times 0.2$ мм и $5.7 \times 6.1 \times 0.2$ мм) номинальной емкостью 5 и 50 мкА ч. Front Edge Technology Inc. (США) выпускала аккумуляторы системы $\text{LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{Li}$ размерами $25 \times 20 \times 0.1$ мм и $25 \times 20 \times 0.3$ мм емкостью 100 и 1000 мкА ч. Аналогичные аккумуляторы емкостью 1000 мкА ч выпускались фирмами Infinity Power Solutions (США), STMicroelectronics (Франция) и Excellatron (США) [82].

Сообщалось [7], что фирмы Fuji film Co. и Samsung выпускали аккумуляторы с сульфидным электролитом в ламинатном корпусе. Аккумуляторы Samsung имели удельную энергию 175 Вт ч/кг, в них использовались положительные электроды на основе NMC и отрицательные электроды на основе графита.

В 2016 г. фирма Sony выпустила аккумуляторы с электролитом LiPON [7]. ProLogium Corporation (Китай) объявила о выпуске аккумуляторов с керамическим электролитом, имеющих удельную энергию 810 Вт ч/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то что полностью твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы представляет собой особую, относительно небольшую по объему производства категорию аккумуляторов, потребность в них возрастает, особенно в последние десятилетия. Эта потребность обусловлена как бурным развитием микроэлектроники и вообще высоких технологий, так и принципиальными преимуществами полностью твердотельных аккумуляторов в сравнении с традиционными аккумуляторами с жидкими

электролитами (повышенной пожаро- и взрывобезопасностью, возможностями использования электродов из металлического лития, возможностями применения технологий, совместимых с технологией изготовления интегральных микросхем и иных полупроводниковых устройств).

Казалось бы, что такие неоспоримые преимущества будут стимулировать развитие крупномасштабного производства полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов, однако, как отмечено в разделе “Производство твердотельных литий-ионных аккумуляторов”, до реального промышленного производства дошли только относительно малогабаритные изделия емкостью не более 1 мА ч. Причины такого отставания промышленного производства как от потребительских запросов, так и от результатов фундаментальных исследований, неоднократно обсуждались в литературе (см., например, [2, 13, 133]). Наряду с упомянутыми преимуществами полностью твердотельных аккумуляторов, им присущи и определенные недостатки, в частности технологические проблемы, причем масштабирование, т.е. переход к все более энергоемким единичным изделиям, сопровождается ужесточением технологических проблем [134]. Например, относительно малая электронная проводимость твердых неорганических электролитов диктует необходимость максимального снижения их толщины; при этом с ростом площади единичного изделия заметно возрастает риск неравномерности толщины и других показателей, а также риск появления дефектов, в частности сквозных пор.

С увеличением площади электродов в единичном аккумуляторе заметно возрастает вероятность возникновения локальных превышений межфазного сопротивления на границе электрода с твердым электролитом (что невозможно в системах с жидким электролитом) [135]. Увеличение размеров (и емкости) единичных изделий наталкивается также на определенные экономические проблемы [136, 137].

Прогресс в развитии твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов определяется, прежде всего, усовершенствованиями твердых электролитов, а также усовершенствованиями функциональных электродных материалов. В будущем можно ожидать появление твердых электролитов с повышенной проводимостью, числом переноса лития, близким к единице. Особый фундаментальный интерес представляет исследование процессов на границе электрода и твердого электролита. В технологи-

ческом отношении особый интерес представляет развитие 3D-конструкций и использование 3D-печати.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulova, T., Mironenko, A., Rudy, A., and Skundin, A. *All Solid State Thin-Film Lithium-Ion Batteries: Materials, Technology, and Diagnostics*, CRC Press. Taylor & Francis Group. 2021. 214 p. ISBN 9780367086824
2. Guo, Y., Wu, S., He, Y., Kang, F., Chen, L., Li, H., and Yang, Q., Solid-state lithium batteries: Safety and prospects, *eScience*, 2022, vol. 2, p. 138. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.02.008>
3. Patil, A., Patil, V., Shin, D.W., Choi, J., Paik, D., and Yoon, S., Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Mat. Res. Bull.*, 2008, vol. 43, p. 1913. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.08.031
4. Oudenhoven, J.F.M., Baggetto, L., and Notten, P.H.L., All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000002>
5. Zhou, Y., Xue, M., and Fu, Z., Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries, *J. Power Sources*, 2013, vol. 234, p. 310. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.183>
6. Ko, J. and Yoon, Y.S., Lithium phosphorus oxynitride thin films for rechargeable lithium batteries: Applications from thin-film batteries as micro batteries to surface modification for large-scale batteries, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, p. 10372. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.173>
7. Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinsone, D.P., and Zhang, J., Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries, *Nano Energy*, 2017, vol. 33, p. 363. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>
8. Patil, A., Patil, V., Choi, J., Kim, J., and Yoon, S., Solid Electrolytes for Rechargeable Thin Film Lithium Batteries: A Review, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2017, vol. 17, p. 29. DOI: 10.1166/jnn.2017.12699
9. Xu, R.C., Xia, X.H., Zhang, S.Z., Xie, D., Wang, X.L., and Tu, J.P., Interfacial challenges and progress for inorganic all-solid-state lithium batteries, *Electrochim.*

- Acta*, 2018, vol. 284, p. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.191>
10. Moitzheim, S., Put, B., and Vereecken, P.M., Advances in 3D Thin-Film Li-Ion Batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 6, article # 1900805.
 DOI: 10.1002/admi.201900805
 11. Clement, B., Lyu, M., Kulkarni, E.S., Lin, T., Hua, Y., Lockett, V., Greig, C., and Wanga, L., Recent Advances in Printed Thin-Film Batteries, *Engineering*, 2022, vol. 13, article # 238.
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.04.002>
 12. Yu, Y., Gong, M., Dong, C., and Xu, X., Thin-film deposition techniques in surface and interface engineering of solid-state lithium batteries, *Next Nanotechnol.*, 2023, vol. 3–4, article # 100028.
<https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2023.100028>
 13. Machín, A., Morant, C., and Márquez, F., Advancements and Challenges in Solid-State Battery Technology: An In-Depth Review of Solid Electrolytes and Anode Innovations, *Batteries*, 2023, vol. 10, article # 29.
<https://doi.org/10.3390/batteries10010029>
 14. Jetybayeva, A., Aaron, D.S., Belharouak, I., and Mench, M.M., Critical review on recently developed lithium and non-lithium anode-based solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2023, vol. 566, article # 232914.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232914>
 15. Wu, D., Chen, L., Li, H., and Wu, F., Solid-state lithium batteries-from fundamental research to industrial progress, *Prog. Mater. Sci.*, 2023, vol. 139, article # 101182.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101182>
 16. Shalaby, M.S., Alziyadi, M.O., Gamal, H., and Hamdy, S., Solid-state lithium-ion battery: The key components enhance the performance and efficiency of anode, cathode, and solid electrolytes, *J. Alloys Comp.*, 2023, vol. 969, article # 172318.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172318>
 17. Bates, J.B., Dudney, N.J., Gruzalski, G.R., Zuhur, R.A., Choudhury, A., Luck, C.F., and Robertson, J.D., Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid State Ionics*, 1992, vol. 53–56, p. 647.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R)
 18. Bates, J.B., Dudney, N.J., Gruzalski, G.R., Zuhur, R.A., Choudhury, A., Luck, C.F., and Robertson, J.D., Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries, *J. Power Sources*, 1993, vol. 43/44, p. 103.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)
 19. Bates, J.B., Dudney, N.J., Lubben, D.C., Gruzalski, G.R., Kwak, B.S., Yu, X., and Zuhur, R.A., Thin-film rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 58.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02040-A](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02040-A)
 20. Wang, B., Bates, J.B., Hart, F.X., Sales, B.C., Zuhur, R.A., and Robertson, J.D., Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 3203.
 DOI: 10.1149/1.1837188
 21. Notten, P.H.L., Roozeboom, F., Niessen, R.A.H., and Baggetto, L., 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 4564.
 DOI: 10.1002/adma.200702398
 22. Ferrari, S., Loveridge, M., Beattie, S.D., Jahn, M., Dashwood, R.J., and Bhagat, R., Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, p. 25.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.133>
 23. Long, J.W., Dunn, B., Rolison, D.R., and White, H.S., Three-dimensional battery architectures, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4463.
<https://doi.org/10.1021/cr0207401>
 24. Edstrom, K., Brandell, D., Gustafsson, T., and Nyholm, L., Electrodeposition as a Tool for 3D Microbattery Fabrication, *Interface*, 2011, vol. 20, no. 2, p. 41.
 DOI: 10.1149/2.F05112if [open access]
 25. Roberts, M., Johns, P., Owen, J., Brandell, D., Edstrom, K., El Enany, G., Guery, C., Golodnitsky, D., Lacey, M., Lecoœur, C., Mazor, H., Peled, E., Perre, E., Shaijumon, M.M., Simon, P., and Taberna, P.-L., 3D lithium ion batteries – from fundamentals to fabrication, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 9876.
 DOI: 10.1039/c0jm04396f
 26. Arthur, T.S., Bates, D.J., Cirigliano, N., Johnson, D.C., Malati, P., Mosby, J.M., Perre, E., Rawls, M.T., Prieto, A.L., and Dunn, B., Three-dimensional electrodes and battery architectures, *MRS Bull.*, 2011, vol. 36, p. 523.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2011.156>
 27. Rolison, D.R., Long, J.W., Lytle, J.C., Fischer, A.E., Rhodes, C.P., McEvoy, T.M., Bourga, M.E., and Lubbers, A.M., Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, p. 226.
<https://doi.org/10.1039/B801151F>
 28. Zhang, F., Wei, M., Viswanathan, V.V., Swart, B., Shao, Y., Wu, G., and Zhou, C., 3D printing technologies for electrochemical energy storage, *Nano Energy*, 2017, vol. 40, p. 418.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.037>
 29. Sun, K., Wei, T.-S., Ahn, B.Y., Seo, J.Y., Dillon, S.J., and Lewis, J.A., 3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures, *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 4539.
 DOI: 10.1002/adma.201301036
 30. Wei, M., Zhang, F., Wang, W., Alexandridis, P., Zhou, C., and Wu, G., 3D direct writing fabrication of electrodes for electrochemical storage devices, *J. Power Sources*, 2017, vol. 354, p. 134.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.042>
 31. Yang, Y., Jeong, S., Hu, L., Wu, H., Lee, S.W., and Cui, Y., Transparent Lithium-Ion Batteries, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2011, vol. 108, p. 13013.
www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1102873108

32. Oukassi, S., Baggetto, L., Dubarry, C., Le Van-Jodin, L., Poncet, S., and Salot, R., Transparent Thin Film Solid-State Lithium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 683. DOI: 10.1021/acsami.8b16364
33. Zhang, Z., Shao, Y., Lotsch, B., Hu, Y.S., Li, H., Janek, J., Nazar, L.F., Nan, C., Maier, J., Armand, M., and Chen, L., New horizons for inorganic solid state ion conductors, *Energy Environ. Sci.*, 2018, vol. 11, p. 1945. DOI: 10.1039/c8ee01053f
34. Takada, K., Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 394, p. 74. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.003>
35. Campanella, D., Belanger, D., and Paoletta, A., Beyond garnets, phosphates and phosphosulfides solid electrolytes: New ceramic perspectives for all solid lithium metal batteries, *J. Power Sources*, 2021, vol. 482, article # 228949. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228949>
36. Thangadurai, V., Narayanan, S., and Pinzar, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, p. 4714. DOI: 10.1039/c4cs00020j
37. Guo, R., Zhang, K., Zhao, W., Hu, Z., Li, S., Zhong, Y., Yang, R., Wang, X., Wang, J., Wu, C., and Bai, Y., Interfacial Challenges and Strategies toward Practical Sulfide-Based Solid-State Lithium Batteries, *Energy Mater. Adv.*, 2023, vol. 4, article #0022. <https://doi.org/10.34133/energymatadv.0022>
38. Liu, D., Zhu, W., Feng, Z., Guerfi, A., Vijn, A., and Zaghib, K., Recent progress in sulfide-based solid electrolytes for Li-ion batteries, *Mat. Sci. Eng. B*, 2016, vol. 213, p. 169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.03.005>
39. Zhang, X., Wang, J., Hu, D., Du, W., Hou, C., Jiang, H., Wei, Y., Liu, X., Jiang, F., Sun, J., Yuan, H., and Huang, X., High-performance lithium metal batteries based on composite solid-state electrolytes with high ceramic content, *Energy Storage Mater.*, 2024, vol. 65, article # 103089. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103089>
40. Zhang, Z., Wang, X., Li, X., Zhao, J., Liu, G., Yu, W., Dong, X., and Wang, J., Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries, *Mater. Today Sustainability*, 2023, vol. 21, article # 100316. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100316>
41. Devaraj, L., Thummalapalli, S.V., Fonseca, N., Nazir, H., Song, K., and Kannan, A.M., Comprehending garnet solid electrolytes and interfaces in all-solid lithium-ion batteries, *Mater. Today Sustainability*, 2024, vol. 25, article # 100614. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100614>
42. Han, Y., Chen, Y., Huang, Y., Zhang, M., Li, Z., and Wang, Y., Recent progress on garnet-type oxide electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 29375. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.153>
43. Joo, K.H., Sohn, H.J., Vinatier, P., Pecquenard, B., and Levasseur, A., Lithium Ion Conducting Lithium Sulfur Oxynitride Thin Film, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A256. DOI: 10.1149/1.1769317
44. Jones, S.D., Akridge, J.R., and Shokoohi, F.K., Thin film rechargeable Li batteries, *Solid State Ionics*, 1994, vol. 69, p. 357. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90423-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90423-5)
45. Ujiie, S., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Preparation and ionic conductivity of $(100-x)(0.8\text{Li}_2\text{S}_{0.2}\text{P}_2\text{S}_5)\cdot x\text{LiI}$ glass-ceramic electrolytes, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, p. 675. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1900-7>
46. Jung, W.D., Kim, J., Choi, S., Kim, S., Jeon, M., Jung, H., Chung, K.Y., Lee, J., Kim, B., Lee, J., and Kim, H., Superionic Halogen-Rich Li-Argyrodites Using In Situ Nanocrystal Nucleation and Rapid Crystal Growth, *Nano Lett.*, 2020, vol. 20, p. 2303. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04597>
47. Zhang, Z., Wu, L., Zhou, D., Weng, W., and Yao, X., Flexible Sulfide Electrolyte Thin Membrane with Ultrahigh Ionic Conductivity for All-Solid-State Lithium Batteries, *Nano Lett.*, 2021, vol. 21, p. 5233. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01344>
48. Fu, J., Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 96, p. 195. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00018-0)
49. Mizuno, F., Hayashi, A., Tadanaga, K., and Tatsumisago, M., New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Glasses, *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, p. 918. DOI: 10.1002/adma.200401286
50. Tatsumisago, M., Glassy materials based on Li_2S for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, p. 13. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.012>
51. Seino, Y., Ota, T., Takada, K., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 627. DOI: 10.1039/c3ee41655k
52. Stramare, S., Thangadurai, V., and Weppner, W., Lithium Lanthanum Titanates: A Review, *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, p. 3974. <https://doi.org/10.1021/cm0300516>
53. Bohnke, O., The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p. 9. DOI: 10.1016/j.ssi.2007.12.022
54. Kanno, R. and Murayama, M., Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ System, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A742. DOI: 10.1149/1.1379028

55. Takada, K., Inada, T., Kajiyama, A., Sasaki, H., Kon-do, S., Watanabe, M., Murayama, M., and Kanno, R., Solid-state lithium battery with graphite anode, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, p. 269.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00823-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00823-8)
56. Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., and Matsui, A., A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, p. 682. DOI: 10.1038/NMAT3066
57. Murugan, R., Weppner, W., Schmid-Beurmann, P., and Thangadurai, V., Structure and lithium ion conductivity of bismuth containing lithium garnets $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Bi}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Bi}_2\text{O}_{12}$, *Mater. Sci. Eng. B.*, 2007, vol. 143, p. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.009>
58. Ohta, S., Kobayashi, T., and Asaoka, T., High lithium ionic conductivity in the garnet type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 3342.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.089>
59. El Shinawi, H. and Janek, J., Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” by addition of gallium, *J. Power Sources*, 2013, vol. 225, p. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.111>
60. Allen, J.L., Wolfenstine, J., Rangasamy, E., and Sakamoto, J., Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *J. Power Sources*, 2012, vol. 206, p. 315.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.131>
61. Shen, Y., Zhang, Y., Han, S., Wang, J., Peng, Z., and Chen L., Unlocking the Energy Capabilities of Lithium Metal Electrode with Solid-State Electrolytes, *Joule*, 2018, vol. 2, p. 1674.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.021>
62. Dudney, N., Thin film micro-batteries, *Interface*, 2008, no. 3, p. 44. DOI: 10.1149/2.F04083IF
63. Neudecker, B.J., Dudney, N.J., and Bates, J.B., “Lithium-Free” Thin-Film Battery with in situ Plated Li Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 517. DOI: 10.1149/1.1393226
64. Baggetto, L., Niessen, R.A.H., and Notten, P.H.L., On the activation and charge transfer kinetics of evaporated silicon electrode/electrolyte interfaces, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 5937. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.070
65. Phan, V.P., Pecquenard, B., and Le Cras, F., High-Performance All-Solid-State Cells Fabricated With Silicon Electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, p. 2580.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201200104>
66. Sakabe, J., Ohta, N., Ohnishi, T., Mitsuishi, K., and Takada, K., Porous amorphous silicon film anodes for high-capacity and stable all-solid-state lithium batteries, *Commun. Chem.*, 2018, vol. 1, article # 24.
<https://doi.org/10.1038/s42004-018-0026-y>
67. Miyazaki, R., Ohta, N., Ohnishi, T., Sakaguchi, I., and Takada, K., An amorphous Si film anode for all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 272, p. 541.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.109>
68. Miyazaki, R., Ohta, N., Ohnishi, T., and Takada, K., Anode properties of silicon-rich amorphous silicon suboxide films in all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2016, vol. 329, p. 41.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.070>
69. Ping, W., Yang, C., Bao, Y., Wang, C., Xie, H., Hitz, E., Cheng, J., Li, T., and Hu, L., A silicon anode for garnet-based all-solid-state batteries: Interfaces and nanomechanics, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 21, p. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.024>
70. Cangaz, S., Hippauf, F., Reuter, F.S., Doerfler, S., Abendroth, T., Althues, H., and Kaskel, S., Enabling High-Energy Solid-State Batteries with Stable Anode Interphase by the Use of Columnar Silicon Anodes, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, article # 2001320. DOI: 10.1002/aenm.202001320
71. Tan, D.H.S., Chen, Y., Yang, H., Bao, W., Sreenarayanan, B., Doux, J., Li, W., Lu, B., Ham, S., Sayahpour, B., Scharf, J., Wu, E.A., Deysher, G., Han, H.E., Hah, H.J., Jeong, H., Lee, J.B., Chen, Z., and Meng, Y.S., Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes, *Science*, 2021, vol. 373, p. 1494. DOI: 10.1126/science.abg7217
72. Okuno, R., Yamamoto, M., Terauchi, Y., and Takahashi, M., Stable cyclability of porous Si anode applied for sulfide-based all solid-state batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 7005. DOI: 10.1021/acsaem.9b01517
73. Kato, A., Yamamoto, M., Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Mechanical properties of $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ glasses with lithium halides and application in all-solid-state batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, p. 1002. DOI: 10.1021/acsaem.7b00140
74. Cervera, R.B., Suzuki, N., Ohnishi, T., Osada, M., Mitsuishi, K., Kambara, T., and Takada, K., High performance silicon-based anodes in solid-state lithium batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 662.
<https://doi.org/10.1039/c3ee43306d>
75. Рогинская, Ю.Е., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Брук, М.А., Клочихина, А.В., Козлова, Н.В., Кальнов, В.А., Логинов, Б.А. Структура и свойства нового типа наноструктурных композиционных электродов для литий-ионных аккумуляторов. Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 1852. [Roginskaya, Yu.E., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Bruk, M.A., Klochikhina, A.V., Kozlova, N.V., Kal'nov, V.A., and Loginov, B.A., The Structure and Properties of a New Type of Nanostructured Composite Si/C Electrodes for Lithium Ion Accumulators, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 82, p. 1655.] DOI: 10.1134/S0036024408100063

76. Рогинская, Ю.Е., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Брук, М.А., Жихарев, Е.Н., Кальнов, В.А., Логинов, Б.А. Новый тип наноструктурированных композитных Si/C-электродов. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 1289. [Roginskaya, Yu.E., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Bruk, M.A., Zhikharev, E.N., Kal'nov, V.A., and Loginov, B.A., New Type of the Nanostructured Composite Si/C Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 1197.] DOI: 10.1134/S1023193508110025
77. Li, W., Yang, R., Wang, X., Wang, T., Zheng, J., and Li, X.J., Intercalated Si/C films as the anode for Li-ion batteries with near theoretical stable capacity prepared by dual plasma deposition, *J. Power Sources*, 2013, vol. 221, p. 242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.042>
78. Kim, J.-B., Lim, S.-H., and Lee, S.-M., Structural Change in Si Phase of Fe/Si Multilayer Thin-Film Anodes during Li Insertion/Extraction Reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. A455. DOI: 10.1149/1.2158567
79. Hwang, C.-M. and Park, J.-W., Electrochemical characterizations of multi-layer and composite silicon-germanium anodes for Li-ion batteries using magnetron sputtering, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6772. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.061>
80. Demirkan, M.T., Trahey, L., and Karabacak, T., Cycling performance of density modulated multilayer silicon thin film anodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, p. 52. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.027>
81. Demirkan, M.T., Yurukcu, M., Dursun, B., Demircan, R., and Karabacak, T., Evaluation of double-layer density modulated Si thin films as Li-ion battery anodes, *Mater. Res. Express*, 2017, vol. 4, article # 106405. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8f88>
82. Рудый, А.С., Мироненко, А.А., Наумов, В.В., Скундин, А.М., Кулова, Т.Л., Федоров, И.С., Васильев, С.В. Твердотельный литий-ионный аккумулятор: структура, технология и характеристики. *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46. № 5. С. 15. DOI: 10.21883/PJTF.2020.05.49101.18083 [Rudy, A.S., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Skundin, A.M., Kulova, T.L., Fedorov, I.S., and Vasil'ev, S.V., A Solid-State Lithium-Ion Battery: Structure, Technology, and Characteristics, *Tech. Phys. Lett.*, 2020, vol. 46, no. 3, p. 217.] DOI: 10.1134/S1063785020030141
83. Кулова, Т.Л., Мазалецкий, Л.А., Мироненко, А.А., Рудый, А.С., Скундин, А.М., Торцева, Ю.С., Федоров, И.С. Экспериментальное исследование влияния пористости тонкопленочных анодов на основе кремния на их зарядно-разрядные характеристики. *Микроэлектроника*. 2021. Т. 50. № 1. С. 49. DOI: 10.31857/S0544126920060071 [Kulova, T.L., Mazaletsky, L.A., Mironenko, A.A., Rudy, A.S., Skundin, A.M., Tortseva, Yu.S., and Fedorov, I.S., Experimental Study of the Influence of the Porosity of Thin-Film Silicon-Based Anodes on Their Charge-Discharge Characteristics, *Russ. Microelectron.*, 2021, vol. 50, no. 1, p. 45.] DOI: 10.1134/S1063739720060074
84. Рудый, А.С., Мироненко, А.А., Наумов, В.В., Федоров, И.С., Скундин, А.М., Торцева, Ю.С. Тонкопленочные твердотельные литий-ионные аккумуляторы системы LiCoO₂/LiPON/Si@O@Al. *Микроэлектроника*. 2021. Т. 50. № 5. С. 370. DOI: 10.31857/S0544126921050057 [Rudy, A.S., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Fedorov, I.S., Skundin, A.M., and Tortseva, Yu.S., Thin-Film Solid State Lithium-Ion Batteries of the LiCoO₂/Lipon/Si@O@Al System, *Russ. Microelectron.*, 2021, vol. 50, no. 5, p. 333.] DOI: 10.1134/S106373972105005X
85. Kurbatov, S., Mironenko, A., Naumov, V., Skundin, A., and Rudy, A., Effect of the Etching Profile of a Si Substrate on the Capacitive Characteristics of Three-Dimensional Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Batteries*, 2021, vol. 7, Article # 65. <https://doi.org/10.3390/batteries7040065>
86. Rudy, A.S., Kurbatov, S.V., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Skundin, A.M., and Egorova, Yu.S., Effect of Si-Based Anode Lithiation on Charging Characteristics of All-Solid-State Lithium-Ion Battery, *Batteries*, 2022, vol. 8, Article # 87. <https://doi.org/10.3390/batteries8080087>
87. Rudy, A.S., Skundin, A.M., Mironenko, A.A., and Naumov, V.V., Current Effect on the Performances of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries – Peukert's Law, *Batteries*, 2023, vol. 9, article # 370. <https://doi.org/10.3390/batteries9070370>
88. Dunlap, N.A., Kim, S., Jeong, J.J., Oh, K.H., and Lee, S., Simple and inexpensive coal-tar-pitch derived Si-C anode composite for all solid-state Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, p. 207. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.013>
89. Whiteley, J.M., Kim, J.W., Piper, D.M., and Se-Hee Lee, S., High-Capacity and Highly Reversible Silicon-Tin Hybrid Anode for Solid-State Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. A251. DOI: 10.1149/2.0701602jes
90. Son, S.B., Kim, S.C., Kang, C.S., Yersak, T.A., Kim, Y.C., Lee, C.G., Moon, S.H., Cho, J.S., Moon, J.T., Oh, K.H., and Lee, S.H., A Highly Reversible Nano-Si Anode Enabled by Mechanical Confinement in an Electrochemically Activated Li_xTi₄Ni₄Si₇ Matrix, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 1226. DOI: 10.1002/aenm.201200180
91. Yersak, T.A., Son, S.B., Cho, J.S., Suh, S.S., Kim, Y.U., Moon, J.T., Oh, K.H., and Lee, S.H., An All-Solid-State Li-Ion Battery with a Pre-Lithiated Si-Ti-Ni Alloy Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, p. A1497. DOI: 10.1149/2.086309jes
92. Yamamoto, M., Terauchi, Y., Sakuda, A., and Takahashi, M., Slurry mixing for fabricating silicon-com-

- posite electrodes in all-solid-state batteries with high areal capacity and cycling stability, *J. Power Sources*, 2018, vol. 402, p. 506.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.070>
93. Kim, D.H., Lee, H.A., Song, Y.B., Park, J.W., Lee, S., and Jung, Y.S., Sheet-type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -infiltrated Si anodes fabricated by solution process for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2019, vol. 426, p. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.028>
 94. Kanazawa, S., Baba, T., Yoneda, K., Mizuhata, M., and Kanno, I., Deposition and performance of all solid-state thin-film lithium-ion batteries composed of amorphous Si/LiPON/VO-LiPO multilayers, *Thin Solid Films*, 2020, vol. 697, article # 137840.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137840>
 95. Chai, L., Wang, X., Su, B., Li, X., and Xue, W., Insight into the decay mechanism of non-ultra-thin silicon film anode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 448, article # 142112.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142112>
 96. Ohzuku, T., Ueda, A., and Yamamoto, N., Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. 1431.
 DOI: 10.1149/1.2048592
 97. Minami, K., Hayashi, A., Ujiie, S., and Tatsumisago, M., Electrical and electrochemical properties of glass-ceramic electrolytes in the systems $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{S}_3$ and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 122.
 DOI: 10.1016/j.ssi.2010.06.018
 98. Tatsumisago, M. and Hayashi, A., Superionic glasses and glass-ceramics in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 342.
 DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.013
 99. Kato, Y., Hori, S., Saito, T., Suzuki, K., Hirayama, M., Mitsui, A., Yonemura, M., Iba, H., and Kanno, R., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nano Energy*, 2016, vol. 1, article # 16030.
 DOI: 10.1038/NENERGY.2016.30
 100. Song, S., Hong, S., Park, H.Y., Lim, Y.C., and Lee, K.C., Cycling-Driven Structural Changes in a Thin-Film Lithium Battery on Flexible Substrate, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, vol. 12, p. A159.
 DOI: 10.1149/1.3139530
 101. Yamamoto, T., Iwasaki, H., Suzuki, Y., Sakakura, M., Fujii, Y., Motoyama, M., and Iriyama, Y., A Li-free inverted-stack all-solid-state thin film battery using crystalline cathode material, *Electrochem. Commun.*, 2019, vol. 105, article # 106494.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106494>
 102. Koo, M., Park, K., Lee, S.H., Suh, M., Jeon, D.Y., Choi, J.W., Kang, K., and Lee, K.J., Bendable Inorganic Thin-Film Battery for Fully Flexible Electronic Systems, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 4810.
[dx.doi.org/10.1021/nl302254v](https://doi.org/10.1021/nl302254v)
 103. Xiao, D., Tong, J., Feng, Y., Zhong, G., Li, W., and Yang, C., Improved performance of all-solid-state lithium batteries using LiPON electrolyte prepared with Li-rich sputtering target, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, p. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.011>
 104. Haruyama, J., Sodeyama, K., Han, L., Takada, K., and Tateyama, Y., Space-Charge Layer Effect at Interface between Oxide Cathode and Sulfide Electrolyte in All-Solid-State Lithium-Ion Battery, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 4248.
<https://doi.org/10.1021/cm5016959>
 105. Haruyama, J., Sodeyama, K., and Tateyama, Y., Cation Mixing Properties toward Co Diffusion at the LiCoO_2 Cathode/Sulfide Electrolyte Interface in a Solid-State Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 286.
 DOI: 10.1021/acsami.6b08435
 106. Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Interfacial Observation between LiCoO_2 Electrode and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 949.
 DOI: 10.1021/cm901819c
 107. Woo, J.H., Trevey, J.E., Cavanagh, A.S., Choi, Y.S., Kim, S.C., George, S.M., Oh, K.H., and Lee, S., Nanoscale Interface Modification of LiCoO_2 by Al_2O_3 Atomic Layer Deposition for Solid-State Li Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A1120.
 DOI: 10.1149/2.085207jes
 108. Ohta, N., Takada, K., Sakaguchi, I., Zhang, L., Ma, R., Fukuda, K., Osada, M., and Sasaki, T., LiNbO_3 -coated LiCoO_2 as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 1486.
 DOI: 10.1016/j.elecom.2007.02.008
 109. Ohta, N., Takada, K., Zhang, L., Ma, R., Osada, M., and Sasaki, T., Enhancement of the High-Rate Capability of Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification, *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2226.
 DOI: 10.1002/adma.200502604
 110. Kato, T., Hamanaka, T., Yamamoto, K., Hirayama, T., Sagane, F., Motoyama, M., and Iriyama, Y., *In-situ* $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ interface modification for advanced all-solid-state battery, *J. Power Sources*, 2014, vol. 260, p. 292.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.102>
 111. Ohta, S., Kobayashi, T., Seki, J., and Asaoka, T., Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte, *J. Power Sources*, 2012, vol. 202, p. 332.
 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.064
 112. Kotobuki, M., Suzuki, Y., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., Yamamoto, K., and Yoshida, T., Fab-

- rication of Three-Dimensional Battery Using Ceramic Electrolyte with Honeycomb Structure by Sol–Gel Process, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A493. DOI: 10.1149/1.3308459
113. Li, C., Zhang, B., and Fu, Z., Physical and electrochemical characterization of amorphous lithium lanthanum titanate solid electrolyte thin-film fabricated by e-beam evaporation, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, p. 1886. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.07.026
114. Kotobuki, M., Suzuki, Y., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., Yamamoto, K., and Yoshida, T., Compatibility of LiCoO_2 and LiMn_2O_4 cathode materials for $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.35}\text{TiO}_3$ electrolyte to fabricate all-solid-state lithium battery, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 5784. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.004
115. Visbal, H., Aihara, Y., Ito, S., Watanabe, T., Park, Y., and Doo, S., The effect of diamond-like carbon coating on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ particles for all solid-state lithium-ion batteries based on $\text{Li}_2\text{SeP}_2\text{S}_5$ glass-ceramics, *J. Power Sources*, 2016, vol. 314, p. 85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.088>
116. Seino, Y., Ota, T., and Takada, K., High rate capabilities of all-solid-state lithium secondary batteries using $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and a sulfide-based solid electrolyte, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6488. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.090
117. Sakuda, A., Takeuchi, T., and Kobayashi, H., Electrode morphology in all-solid-state lithium secondary batteries consisting of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{Li}_2\text{S–P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 2016, vol. 285, p. 112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.010>
118. Kutsche, D., Tang, Y., Ma, Y., Goonetilleke, D., Sann, J., Walther, F., Bianchini, M., Janek, J., and Brezesinski, T., High Performance All-Solid-State Batteries with a Ni-Rich NCM Cathode Coated by Atomic Layer Deposition and Lithium Thiophosphate Solid Electrolyte, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, p. 7338. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01487>
119. Ding, J., Sun, Q., and Fu, Z., Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/4}\text{Co}_{1/2}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as Cathode Material for All-Solid-State Thin-Film Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2010, vol. 13, p. A105. DOI: 10.1149/1.3432254
120. Neudecker, B.J., Zuhr, R.A., Robertson, J.D., and Bates, J.B., Lithium Manganese Nickel Oxides $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_{2-x}\text{O}_2$. II. Electrochemical Studies on Thin-Film Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 4160. DOI: 10.1149/1.1838930
121. Hoshina, K., Yoshima, K., Kotobuki, M., and Kanamura, K., Fabrication of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film cathode by PVP sol–gel process and its application of all-solid-state lithium ion batteries using $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 209–210, p. 30. DOI: 10.1016/j.ssi.2011.12.018
122. Lethien, C., Zegaoui, M., Roussel, P., Tilmant, P., Rolland, N., and Rolland, P.A., Micro-patterning of LiPON and lithium iron phosphate material deposited onto silicon nanopillars array for lithium ion solid state 3D micro-battery, *Microelectron. Eng.*, 2011, vol. 88, p. 3172. DOI: 10.1016/j.mee.2011.06.022
123. Dobbelaere, T., Mattelaer, F., Dendooven, J., Vereecken, P., and Detavernier, C., Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Iron Phosphate as a Positive Electrode for 3D Lithium-Ion Microbatteries, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 3435. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00853
124. Aboulaich, A., Bouchet, R., Delaizir, G., Seznec, V., Tortet, L., Morcrette, M., Rozier, P., Tarascon, J.-M., Viallet, V., and Dollé, D., A New Approach to Develop Safe All-Inorganic Monolithic Li-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 179. DOI: 10.1002/aenm.201000050
125. Kobayashi, E., Plashnitsa, L.S., Doi, T., Okada, S., and Yamaki, J., Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 894. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.04.014
126. Huang, F., Fu, Z.W., Chu, Y.Q., Liu, W.Y., and Qin, Q.Z., Characterization of Composite $0.5\text{Ag: V}_2\text{O}_5$ Thin-Film Electrodes for Lithium-Ion Rocking Chair and All-Solid-State Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A180. DOI: 10.1149/1.1736591
127. Jeon, E.J., Shin, Y.W., Nam, S.C., Cho, W.I., and Yoon, Y.S., Characterization of All-Solid-State Thin-Film Batteries with V_2O_5 Thin-Film Cathodes Using *Ex Situ* and *In Situ* Processes, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A318. DOI: 10.1149/1.1354609
128. Navone, C., Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J.P., and Salot, R., Sputtered Crystalline V_2O_5 Thin Films for All-Solid-State Lithium Microbatteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. A763. DOI: 10.1149/1.3170922
129. Matsumura, T., Nakano, K., Kanno, R., Hirano, A., Imanishi, N., and Takeda, Y., Nickel sulfides as a cathode for all-solid-state ceramic lithium batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, p. 632. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.168
130. Aso, K., Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using NiS–Carbon Fiber Composite Electrodes Coated with $\text{Li}_2\text{S–P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes by Pulsed Laser Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, p. 686. dx.doi.org/10.1021/am302164e

131. Jones, S.D. and Akridge, J.R., Development and performance of a rechargeable thin-film state microbattery, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 63.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02041-Z](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02041-Z)
132. Chen, M., Yin, X., Reddy, M.V., and Adams, S., All-solid-state $\text{MoS}_2/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}/\text{In-Li}$ batteries as a novel type of Li/S battery, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 10698.
DOI: 10.1039/c5ta02372f
133. Mauger, A., Julien, C.M., Paoletta, A., Armand, M., and Zaghbi, K., Building Better Batteries in the Solid State: A Review, *Materials*, 2019, vol. 12, article # 3892.
DOI: 10.3390/ma12233892
134. Singer, C., Schnell, J., and Reinhart, G., Scalable Processing Routes for the Production of All-Solid-State Batteries – Modeling Interdependencies of Product and Process, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, article # 2000665.
<https://doi.org/10.1002/ente.202000665>
135. Xiao, Y., Wang, Y., Bo, S., Kim, J.C., Miara, L.J., and Ceder, G., Understanding interface stability in solid-state batteries, *Nat. Rev. Mater.*, 2020, vol. 5, p. 105.
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0157-5>
136. Fan, L., He, H., and Nan, C., Tailoring inorganic–polymer composites for the mass production of solid-state batteries, *Nat. Rev. Mater.*, 2021, vol. 6, p. 1003.
<https://doi.org/10.1038/s41578-021-00320-0>
137. Banerjee, A., Wang, X., Fang, C., Wu, E.A., and Meng, Y.S., Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes, *Chem. Rev.*, 2020, vol. 120, p. 6878.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00101>
- vol. 234, p. 310.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.183>
6. Ko, J. and Yoon, Y.S., Lithium phosphorus oxynitride thin films for rechargeable lithium batteries: Applications from thin-film batteries as micro batteries to surface modification for large-scale batteries, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, p. 10372.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.173>
7. Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinsone, D.P., and Zhang, J., Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries, *Nano Energy*, 2017, vol. 33, p. 363.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>
8. Patil, A., Patil, V., Choi, J., Kim, J., and Yoon, S., Solid Electrolytes for Rechargeable Thin Film Lithium Batteries: A Review, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2017, vol. 17, p. 29.
DOI: 10.1166/jnn.2017.12699
9. Xu, R.C., Xia, X.H., Zhang, S.Z., Xie, D., Wang, X.L., and Tu, J.P., Interfacial challenges and progress for inorganic all-solid-state lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 284, p. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.191>
10. Moitzheim, S., Put, B., and Vereecken, P.M., Advances in 3D Thin-Film Li-Ion Batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 6, article # 1900805.
DOI: 10.1002/admi.201900805
11. Clement, B., Lyu, M., Kulkarni, E.S., Lin, T., Hua, Y., Lockett, V., Greig, C., and Wang, L., Recent Advances in Printed Thin-Film Batteries, *Engineering*, 2022, vol. 13, article # 238.
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.04.002>
12. Yu, Y., Gong, M., Dong, C., and Xu, X., Thin-film deposition techniques in surface and interface engineering of solid-state lithium batteries, *Next Nanotechnol.*, 2023, vol. 3–4, article # 100028.
<https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2023.100028>
13. Machín, A., Morant, C., and Márquez, F., Advances and Challenges in Solid-State Battery Technology: An In-Depth Review of Solid Electrolytes and Anode Innovations, *Batteries*, 2023, vol. 10, article # 29.
<https://doi.org/10.3390/batteries10010029>
14. Jetybayeva, A., Aaron, D.S., Belharouak, I., and Mench, M.M., Critical review on recently developed lithium and non-lithium anode-based solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2023, vol. 566, article # 232914.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232914>
15. Wu, D., Chen, L., Li, H., and Wu, F., Solid-state lithium batteries—from fundamental research to industrial progress, *Prog. Mater. Sci.*, 2023, vol. 139, article # 101182.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101182>
16. Shalaby, M.S., Alziyadi, M.O., Gamal, H., and Hamdy, S., Solid-state lithium-ion battery: The key components enhance the performance and efficiency of anode, cathode, and solid electrolytes, *J. Alloys Comp.*, 2023,

REFERENCES

1. Kulova, T., Mironenko, A., Rudy, A., and Skundin, A. *All Solid State Thin-Film Lithium-Ion Batteries: Materials, Technology, and Diagnostics*, CRC Press. Taylor & Francis Group. 2021. 214 p. ISBN 9780367086824.
2. Guo, Y., Wu, S., He, Y., Kang, F., Chen, L., Li, H., and Yang, Q., Solid-state lithium batteries: Safety and prospects, *eScience*, 2022, vol. 2, p. 138.
<https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.02.008>
3. Patil, A., Patil, V., Shin, D.W., Choi, J., Paik, D., and Yoon, S., Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Mat. Res. Bull.*, 2008, vol. 43, p. 1913.
DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.08.031
4. Oudenhoven, J.F.M., Baggetto, L., and Notten, P.H.L., All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 10.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201000002>
5. Zhou, Y., Xue, M., and Fu, Z., Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries, *J. Power Sources*, 2013,

- vol. 969, article # 172318.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172318>
17. Bates, J.B., Dudney, N.J., Gruzalski, G.R., Zuhur R.A., Choudhury, A., Luck, C.F., and Robertson, J.D., Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid State Ionics*, 1992, vol. 53–56, p. 647.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R)
18. Bates, J.B., Dudney, N.J., Gruzalski, G.R., Zuhur, R.A., Choudhury, A., Luck, C.F., and Robertson, J.D., Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries, *J. Power Sources*, 1993, vol. 43/44, p. 103.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)
19. Bates, J.B., Dudney, N.J., Lubben, D.C., Gruzalski, G.R., Kwak, B.S., Yu, X., and Zuhur, R.A., Thin-film rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 58.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02040-A](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02040-A)
20. Wang, B., Bates, J.B., Hart, F.X., Sales, B.C., Zuhur, R.A., and Robertson, J.D., Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 3203.
DOI: 10.1149/1.1837188
21. Notten, P.H.L., Roozeboom, F., Niessen, R.A.H., and Baggetto, L., 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 4564.
DOI: 10.1002/adma.200702398
22. Ferrari, S., Loveridge, M., Beattie, S.D., Jahn, M., Dashwood, R.J., and Bhagat, R., Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, p. 25.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.133>
23. Long, J.W., Dunn, B., Rolison, D.R., and White, H.S., Three-dimensional battery architectures, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4463.
<https://doi.org/10.1021/cr0207401>
24. Edstrom, K., Brandell, D., Gustafsson, T., and Nyholm, L., Electrodeposition as a Tool for 3D Microbattery Fabrication, *Interface*, 2011, vol. 20, no. 2, p. 41.
DOI: 10.1149/2.F05112if [open access]
25. Roberts, M., Johns, P., Owen, J., Brandell, D., Edstrom, K., El Enany, G., Guery, C., Golodnitsky, D., Lacey, M., Lecoecur, C., Mazor, H., Peled, E., Perre, E., Shaijumon, M.M., Simon, P., and Taberna, P.-L., 3D lithium ion batteries – from fundamentals to fabrication, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 9876.
DOI: 10.1039/c0jm04396f
26. Arthur, T.S., Bates, D.J., Cirigliano, N., Johnson, D.C., Malati, P., Mosby, J.M., Perre, E., Rawls, M.T., Prieto, A.L., and Dunn, B., Three-dimensional electrodes and battery architectures, *MRS Bull.*, 2011, vol. 36, p. 523.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2011.156>
27. Rolison, D.R., Long, J.W., Lytle, J.C., Fischer, A.E., Rhodes, C.P., McEvoy, T.M., Bourga, M.E., and Lubbers, A.M., Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, p. 226.
<https://doi.org/10.1039/B801151F>
28. Zhang, F., Wei, M., Viswanathan, V.V., Swart, B., Shao, Y., Wu, G., and Zhou, C., 3D printing technologies for electrochemical energy storage, *Nano Energy*, 2017, vol. 40, p. 418.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.037>
29. Sun, K., Wei, T.-S., Ahn, B.Y., Seo, J.Y., Dillon, S.J., and Lewis, J.A., 3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures, *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 4539.
DOI: 10.1002/adma.201301036
30. Wei, M., Zhang, F., Wang, W., Alexandridis, P., Zhou, C., and Wu, G., 3D direct writing fabrication of electrodes for electrochemical storage devices, *J. Power Sources*, 2017, vol. 354, p. 134.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.042>
31. Yang, Y., Jeong, S., Hu, L., Wu, H., Lee, S.W., and Cui, Y., Transparent Lithium-Ion Batteries, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2011, vol. 108, p. 13013.
www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1102873108
32. Oukassi, S., Baggetto, L., Dubarry, C., Le Van-Jodin, L., Poncet, S., and Salot, R., Transparent Thin Film Solid-State Lithium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 683.
DOI: 10.1021/acsami.8b16364
33. Zhang, Z., Shao, Y., Lotsch, B., Hu, Y.S., Li, H., Janek, J., Nazar, L.F., Nan, C., Maier, J., Armand, M., and Chen, L., New horizons for inorganic solid state ion conductors, *Energy Environ. Sci.*, 2018, vol. 11, p. 1945.
DOI: 10.1039/c8ee01053f
34. Takada, K., Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 394, p. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.003>
35. Campanella, D., Belanger, D., and Paoella, A., Beyond garnets, phosphates and phosphosulfides solid electrolytes: New ceramic perspectives for all solid lithium metal batteries, *J. Power Sources*, 2021, vol. 482, article # 228949.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228949>
36. Thangadurai, V., Narayanan, S., and Pinzaru, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, p. 4714.
DOI: 10.1039/c4cs00020j
37. Guo, R., Zhang, K., Zhao, W., Hu, Z., Li, S., Zhong, Y., Yang, R., Wang, X., Wang, J., Wu, C., and Bai, Y., Interfacial Challenges and Strategies toward Practical Sulfide-Based Solid-State Lithium Batteries, *Energy Mater. Adv.*, 2023, vol. 4, article #0022.
<https://doi.org/10.34133/energymatadv.0022>
38. Liu, D., Zhu, W., Feng, Z., Guerfi, A., Vijh, A., and Zaghib, K., Recent progress in sulfide-based solid electrolytes for Li-ion batteries, *Mat. Sci. Eng. B*, 2016,

- vol. 213, p. 169.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.03.005>
39. Zhang, X., Wang, J., Hu, D., Du, W., Hou, C., Jiang, H., Wei, Y., Liu, X., Jiang, F., Sun, J., Yuan, H., and Huang, X., High-performance lithium metal batteries based on composite solid-state electrolytes with high ceramic content, *Energy Storage Mater.*, 2024, vol. 65, article # 103089.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103089>
 40. Zhang, Z., Wang, X., Li, X., Zhao, J., Liu, G., Yu, W., Dong, X., and Wang, J., Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries, *Mater. Today Sustainability*, 2023, vol. 21, article # 100316.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100316>
 41. Devaraj, L., Thummalapalli, S.V., Fonseca, N., Nazir, H., Song, K., and Kannan, A.M., Comprehending garnet solid electrolytes and interfaces in all-solid lithium-ion batteries, *Mater. Today Sustainability*, 2024, vol. 25, article # 100614.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100614>
 42. Han, Y., Chen, Y., Huang, Y., Zhang, M., Li, Z., and Wang, Y., Recent progress on garnet-type oxide electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 29375.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.153>
 43. Joo, K.H., Sohn, H.J., Vinatier, P., Pecquenard, B., and Levasseur, A., Lithium Ion Conducting Lithium Sulfur Oxynitride Thin Film, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A256.
 DOI: 10.1149/1.1769317
 44. Jones, S.D., Akridge, J.R., and Shokoohi, F.K., Thin film rechargeable Li batteries, *Solid State Ionics*, 1994, vol. 69, p. 357.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90423-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90423-5)
 45. Ujiie, S., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Preparation and ionic conductivity of $(100-x)(0.8\text{Li}_2\text{S}_{0.2}\text{P}_2\text{S}_5):x\text{LiI}$ glass-ceramic electrolytes, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, p. 675.
<https://doi.org/10.1007/s10008-012-1900-7>
 46. Jung, W.D., Kim, J., Choi, S., Kim, S., Jeon, M., Jung, H., Chung, K.Y., Lee, J., Kim, B., Lee, J., and Kim, H., Superionic Halogen-Rich Li-Artyrodites Using In Situ Nanocrystal Nucleation and Rapid Crystal Growth, *Nano Lett.*, 2020, vol. 20, p. 2303.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04597>
 47. Zhang, Z., Wu, L., Zhou, D., Weng, W., and Yao, X., Flexible Sulfide Electrolyte Thin Membrane with Ultrahigh Ionic Conductivity for All-Solid-State Lithium Batteries, *Nano Lett.*, 2021, vol. 21, p. 5233.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01344>
 48. Fu, J., Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 96, p. 195.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00018-0)
 49. Mizuno, F., Hayashi, A., Tadanaga, K., and Tatsumisago, M., New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Glasses, *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, p. 918.
 DOI: 10.1002/adma.200401286
 50. Tatsumisago, M., Glassy materials based on Li_2S for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, p. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.012>
 51. Seino, Y., Ota, T., Takada, K., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 627.
 DOI: 10.1039/c3ee41655k
 52. Stramare, S., Thangadurai, V., and Weppner, W., Lithium Lanthanum Titanates: A Review, *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, p. 3974.
<https://doi.org/10.1021/cm0300516>
 53. Bohnke, O., The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p. 9.
 DOI: 10.1016/j.ssi.2007.12.022
 54. Kanno, R. and Murayama, M., Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ System, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A742.
 DOI: 10.1149/1.1379028
 55. Takada, K., Inada, T., Kajiyama, A., Sasaki, H., Kon-do, S., Watanabe, M., Murayama, M., and Kanno, R., Solid-state lithium battery with graphite anode, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, p. 269.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00823-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00823-8)
 56. Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., and Matsui, A., A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, p. 682.
 DOI: 10.1038/NMAT3066
 57. Murugan, R., Weppner, W., Schmid-Beurmann, P., and Thangadurai, V., Structure and lithium ion conductivity of bismuth containing lithium garnets $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Bi}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Bi}_2\text{O}_{12}$, *Mater. Sci. Eng. B.*, 2007, vol. 143, p. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.009>
 58. Ohta, S., Kobayashi, T., and Asaoka, T., High lithium ionic conductivity in the garnet type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 3342.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.089>
 59. El Shinawi, H. and Janek, J., Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” by addition of gallium, *J. Power Sources*, 2013, vol. 225, p. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.111>
 60. Allen, J.L., Wolfenstine, J., Rangasamy, E., and Sakamoto, J., Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *J. Power Sources*, 2012, vol. 206, p. 315.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.131>
 61. Shen, Y., Zhang, Y., Han, S., Wang, J., Peng, Z., and Chen L., Unlocking the Energy Capabilities of Lithium Metal Electrode with Solid-State Electrolytes, *Joule*,

- 2018, vol. 2, p. 1674.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.021>
62. Dudney, N., Thin film micro-batteries, *Interface*, 2008, no. 3, p. 44.
DOI: 10.1149/2.F04083IF
63. Neudecker, B.J., Dudney, N.J., and Bates, J.B., "Lithium-Free" Thin-Film Battery with in situ Plated Li Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 517.
DOI: 10.1149/1.1393226
64. Baggetto, L., Niessen, R.A.H., and Notten, P.H.L., On the activation and charge transfer kinetics of evaporated silicon electrode/electrolyte interfaces, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 5937.
DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.070
65. Phan, V.P., Pecquenard, B., and Le Cras, F., High-Performance All-Solid-State Cells Fabricated With Silicon Electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, p. 2580.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201200104>
66. Sakabe, J., Ohta, N., Ohnishi, T., Mitsuishi, K., and Takada, K., Porous amorphous silicon film anodes for high-capacity and stable all-solid-state lithium batteries, *Commun. Chem.*, 2018, vol. 1, article # 24.
<https://doi.org/10.1038/s42004-018-0026-y>
67. Miyazaki, R., Ohta, N., Ohnishi, T., Sakaguchi, I., and Takada, K., An amorphous Si film anode for all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 272, p. 541.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.109>
68. Miyazaki, R., Ohta, N., Ohnishi, T., and Takada, K., Anode properties of silicon-rich amorphous silicon suboxide films in all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2016, vol. 329, p. 41.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.070>
69. Ping, W., Yang, C., Bao, Y., Wang, C., Xie, H., Hitz, E., Cheng, J., Li, T., and Hu, L., A silicon anode for garnet-based all-solid-state batteries: Interfaces and nanomechanics, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 21, p. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.024>
70. Cangaz, S., Hippauf, F., Reuter, F.S., Doerfler, S., Abendroth, T., Althues, H., and Kaskel, S., Enabling High-Energy Solid-State Batteries with Stable Anode Interphase by the Use of Columnar Silicon Anodes, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, article # 2001320.
DOI: 10.1002/aenm.202001320
71. Tan, D.H.S., Chen, Y., Yang, H., Bao, W., Sreenarayanan, B., Doux, J., Li, W., Lu, B., Ham, S., Sayahpour, B., Scharf, J., Wu, E.A., Deysher, G., Han, H.E., Hah, H.J., Jeong, H., Lee, J.B., Chen, Z., and Meng, Y.S., Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes, *Science*, 2021, vol. 373, p. 1494.
DOI: 10.1126/science.abg7217
72. Okuno, R., Yamamoto, M., Terauchi, Y., and Takahashi, M., Stable cyclability of porous Si anode applied for sulfide-based all solid-state batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 7005.
DOI: 10.1021/acsaem.9b01517
73. Kato, A., Yamamoto, M., Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Mechanical properties of $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ glasses with lithium halides and application in all-solid-state batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, p. 1002.
DOI: 10.1021/acsaem.7b00140
74. Cervera, R.B., Suzuki, N., Ohnishi, T., Osada, M., Mitsuishi, K., Kambara, T., and Takada, K., High performance silicon-based anodes in solid-state lithium batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 662.
<https://doi.org/10.1039/c3ee43306d>
75. Roginskaya, Yu.E., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Bruk, M.A., Klochikhina, A.V., Kozlova, N.V., Kal'nov, V.A., and Loginov, B.A., The Structure and Properties of a New Type of Nanostructured Composite Si/C Electrodes for Lithium Ion Accumulators, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2008, vol. 82, p. 1655.
DOI: 10.1134/S0036024408100063
76. Roginskaya, Yu.E., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Bruk, M.A., Zhikharev, E.N., Kal'nov, V.A., and Loginov, B.A., New Type of the Nanostructured Composite Si/C Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 1197.
DOI: 10.1134/S1023193508110025
77. Li, W., Yang, R., Wang, X., Wang, T., Zheng, J., and Li, X.J., Intercalated Si/C films as the anode for Li-ion batteries with near theoretical stable capacity prepared by dual plasma deposition, *J. Power Sources*, 2013, vol. 221, p. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.042>
78. Kim, J.-B., Lim, S.-H., and Lee, S.-M., Structural Change in Si Phase of Fe/Si Multilayer Thin-Film Anodes during Li Insertion/Extraction Reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. A455.
DOI: 10.1149/1.2158567
79. Hwang, C.-M. and Park, J.-W., Electrochemical characterizations of multi-layer and composite silicon-germanium anodes for Li-ion batteries using magnetron sputtering, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6772.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.061>
80. Demirhan, M.T., Trahey, L., and Karabacak, T., Cycling performance of density modulated multilayer silicon thin film anodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, p. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.027>
81. Demirhan, M.T., Yurukcu, M., Dursun, B., Demirçakan, R., and Karabacak, T., Evaluation of double-layer density modulated Si thin films as Li-ion battery anodes, *Mater. Res. Express*, 2017, vol. 4, article # 106405.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8f88>
82. Rudyi, A.S., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Skundin, A.M., Kulova, T.L., Fedorov, I.S., and Vasil'ev, S.V., A Solid-State Lithium-Ion Battery: Structure, Technology, and Characteristics, *Tech. Phys. Lett.*, 2020, vol. 46, no. 3, p. 217.
DOI: 10.1134/S1063785020030141

83. Kulova, T.L., Mazaletsky, L.A., Mironenko, A.A., Rudy, A.S., Skundin, A.M., Tortseva, Yu.S., and Fedorov, I.S., Experimental Study of the Influence of the Porosity of Thin-Film Silicon-Based Anodes on Their Charge-Discharge Characteristics, *Russ. Microelectron.*, 2021, vol. 50, no. 1, p. 45.
DOI: 10.1134/S1063739720060074
84. Rudy, A.S., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Fedorov, I.S., Skundin, A.M., and Tortseva, Yu.S., Thin-Film Solid State Lithium-Ion Batteries of the $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}@\text{Al}$ System, *Russ. Microelectron.*, 2021, vol. 50, no. 5, p. 333.
DOI: 10.1134/S106373972105005X
85. Kurbatov, S., Mironenko, A., Naumov, V., Skundin, A., and Rudy, A., Effect of the Etching Profile of a Si Substrate on the Capacitive Characteristics of Three-Dimensional Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Batteries*, 2021, vol. 7, article # 65.
<https://doi.org/10.3390/batteries7040065>
86. Rudy, A.S., Kurbatov, S.V., Mironenko, A.A., Naumov, V.V., Skundin, A.M., and Egorova, Yu.S., Effect of Si-Based Anode Lithiation on Charging Characteristics of All-Solid-State Lithium-Ion Battery, *Batteries*, 2022, vol. 8, article # 87.
<https://doi.org/10.3390/batteries8080087>
87. Rudy, A.S., Skundin, A.M., Mironenko, A.A., and Naumov, V.V., Current Effect on the Performances of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries – Peukert's Law, *Batteries*, 2023, vol. 9, article # 370.
<https://doi.org/10.3390/batteries9070370>
88. Dunlap, N.A., Kim, S., Jeong, J.J., Oh, K.H., and Lee, S., Simple and inexpensive coal-tar-pitch derived Si-C anode composite for all solid-state Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, p. 207.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.013>
89. Whiteley, J.M., Kim, J.W., Piper, D.M., and Se-Hee Lee, S., High-Capacity and Highly Reversible Silicon-Tin Hybrid Anode for Solid-State Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. A251.
DOI: 10.1149/2.0701602jes
90. Son, S.B., Kim, S.C., Kang, C.S., Yersak, T.A., Kim, Y.C., Lee, C.G., Moon, S.H., Cho, J.S., Moon, J.T., Oh, K.H., and Lee, S.H., A Highly Reversible Nano-Si Anode Enabled by Mechanical Confinement in an Electrochemically Activated $\text{Li}_x\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ Matrix, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 1226.
DOI: 10.1002/aenm.201200180
91. Yersak, T.A., Son, S.B., Cho, J.S., Suh, S.S., Kim, Y.U., Moon, J.T., Oh, K.H., and Lee, S.H., An All-Solid-State Li-Ion Battery with a Pre-Lithiated Si-Ti-Ni Alloy Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, p. A1497.
DOI: 10.1149/2.086309jes
92. Yamamoto, M., Terauchi, Y., Sakuda, A., and Takahashi, M., Slurry mixing for fabricating silicon-composite electrodes in all-solid-state batteries with high areal capacity and cycling stability, *J. Power Sources*, 2018, vol. 402, p. 506.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.070>
93. Kim, D.H., Lee, H.A., Song, Y.B., Park, J.W., Lee, S., and Jung, Y.S., Sheet-type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -infiltrated Si anodes fabricated by solution process for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2019, vol. 426, p. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.028>
94. Kanazawa, S., Baba, T., Yoneda, K., Mizuhata, M., and Kanno, I., Deposition and performance of all solid-state thin-film lithium-ion batteries composed of amorphous Si/LiPON/VO-LiPO multilayers, *Thin Solid Films*, 2020, vol. 697, article # 137840.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137840>
95. Chai, L., Wang, X., Su, B., Li, X., and Xue, W., Insight into the decay mechanism of non-ultra-thin silicon film anode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 448, article # 142112.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142112>
96. Ohzuku, T., Ueda, A., and Yamamoto, N., Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. 1431.
DOI: 10.1149/1.2048592
97. Minami, K., Hayashi, A., Ujiie, S., and Tatsumisago, M., Electrical and electrochemical properties of glass-ceramic electrolytes in the systems $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{S}_3$ and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 122.
DOI: 10.1016/j.ssi.2010.06.018
98. Tatsumisago, M. and Hayashi, A., Superionic glasses and glass-ceramics in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 342.
DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.013
99. Kato, Y., Hori, S., Saito, T., Suzuki, K., Hirayama, M., Mitsui, A., Yonemura, M., Iba, H., and Kanno, R., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nano Energy*, 2016, vol. 1, article # 16030.
DOI: 10.1038/NENERGY.2016.30
100. Song, S., Hong, S., Park, H.Y., Lim, Y.C., and Lee, K.C., Cycling-Driven Structural Changes in a Thin-Film Lithium Battery on Flexible Substrate, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, vol. 12, p. A159.
DOI: 10.1149/1.3139530
101. Yamamoto, T., Iwasaki, H., Suzuki, Y., Sakakura, M., Fujii, Y., Motoyama, M., and Iriyama, Y., A Li-free inverted-stack all-solid-state thin film battery using crystalline cathode material, *Electrochem. Commun.*, 2019, vol. 105, article # 106494.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106494>
102. Koo, M., Park, K., Lee, S.H., Suh, M., Jeon, D.Y., Choi, J.W., Kang, K., and Lee, K.J., Bendable Inorganic Thin-Film Battery for Fully Flexible Electronic Systems, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 4810.
[dx.doi.org/10.1021/nl302254v](https://doi.org/10.1021/nl302254v)

103. Xiao, D., Tong, J., Feng, Y., Zhong, G., Li, W., and Yang, C., Improved performance of all-solid-state lithium batteries using LiPON electrolyte prepared with Li-rich sputtering target, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, p. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.011>
104. Haruyama, J., Sodeyama, K., Han, L., Takada, K., and Tateyama, Y., Space-Charge Layer Effect at Interface between Oxide Cathode and Sulfide Electrolyte in All-Solid-State Lithium-Ion Battery, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 4248.
<https://doi.org/10.1021/cm5016959>
105. Haruyama, J., Sodeyama, K., and Tateyama, Y., Cation Mixing Properties toward Co Diffusion at the LiCoO₂ Cathode/Sulfide Electrolyte Interface in a Solid-State Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 286.
DOI: 10.1021/acsami.6b08435
106. Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., Interfacial Observation between LiCoO₂ Electrode and Li₂S–P₂S₅ Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 949.
DOI: 10.1021/cm901819c
107. Woo, J.H., Trevey, J.E., Cavanagh, A.S., Choi, Y.S., Kim, S.C., George, S.M., Oh, K.H., and Lee, S., Nanoscale Interface Modification of LiCoO₂ by Al₂O₃ Atomic Layer Deposition for Solid-State Li Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A1120.
DOI: 10.1149/2.085207jes
108. Ohta, N., Takada, K., Sakaguchi, I., Zhang, L., Ma, R., Fukuda, K., Osada, M., and Sasaki, T., LiNbO₃-coated LiCoO₂ as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 1486.
DOI: 10.1016/j.elecom.2007.02.008
109. Ohta, N., Takada, K., Zhang, L., Ma, R., Osada, M., and Sasaki, T., Enhancement of the High-Rate Capability of Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification, *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2226.
DOI: 10.1002/adma.200502604
110. Kato, T., Hamanaka, T., Yamamoto, K., Hirayama, T., Sagane, F., Motoyama, M., and Iriyama, Y., *In-situ* Li₇La₃Zr₂O₁₂/LiCoO₂ interface modification for advanced all-solid-state battery, *J. Power Sources*, 2014, vol. 260, p. 292.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.102>
111. Ohta, S., Kobayashi, T., Seki, J., and Asaoka, T., Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte, *J. Power Sources*, 2012, vol. 202, p. 332.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.064
112. Kotobuki, M., Suzuki, Y., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., Yamamoto, K., and Yoshida, T., Fabrication of Three-Dimensional Battery Using Ceramic Electrolyte with Honeycomb Structure by Sol–Gel Process, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A493.
DOI: 10.1149/1.3308459
113. Li, C., Zhang, B., and Fu, Z., Physical and electrochemical characterization of amorphous lithium lanthanum titanate solid electrolyte thin-film fabricated by e-beam evaporation, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, p. 1886.
DOI: 10.1016/j.tsf.2006.07.026
114. Kotobuki, M., Suzuki, Y., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., Yamamoto, K., and Yoshida, T., Compatibility of LiCoO₂ and LiMn₂O₄ cathode materials for Li_{0.55}La_{0.35}TiO₃ electrolyte to fabricate all-solid-state lithium battery, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 5784.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.004
115. Visbal, H., Aihara, Y., Ito, S., Watanabe, T., Park, Y., and Doo, S., The effect of diamond-like carbon coating on LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ particles for all solid-state lithium-ion batteries based on Li₂SeP₂S₅ glass-ceramics, *J. Power Sources*, 2016, vol. 314, p. 85.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.088>
116. Seino, Y., Ota, T., and Takada, K., High rate capabilities of all-solid-state lithium secondary batteries using Li₄Ti₅O₁₂-coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ and a sulfide-based solid electrolyte, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6488.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.090
117. Sakuda, A., Takeuchi, T., and Kobayashi, H., Electrode morphology in all-solid-state lithium secondary batteries consisting of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and Li₂S–P₂S₅ solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 2016, vol. 285, p. 112.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.010>
118. Kitsche, D., Tang, Y., Ma, Y., Goonetilleke, D., Sann, J., Walther, F., Bianchini, M., Janek, J., and Brezesinski, T., High Performance All-Solid-State Batteries with a Ni-Rich NCM Cathode Coated by Atomic Layer Deposition and Lithium Thiophosphate Solid Electrolyte, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, p. 7338.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01487>
119. Ding, J., Sun, Q., and Fu, Z., Layered Li(Ni_{1/4}Co_{1/2}Mn_{1/3})O₂ as Cathode Material for All-Solid-State Thin-Film Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2010, vol. 13, p. A105.
DOI: 10.1149/1.3432254
120. Neudecker, B.J., Zuh, R.A., Robertson, J.D., and Bates, J.B., Lithium Manganese Nickel Oxides Li_x(Mn_yNi_{1-y})_{2-x}O₂. II. Electrochemical Studies on Thin-Film Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 4160.
DOI: 10.1149/1.1838930
121. Hoshina, K., Yoshima, K., Kotobuki, M., and Kanamura, K., Fabrication of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin film cathode by PVP sol–gel process and its application of all-solid-state lithium ion batteries using Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ solid electrolyte, *Solid State Ion-*

- ics, 2012, vol. 209–210, p. 30.
DOI: 10.1016/j.ssi.2011.12.018
122. Lethien, C., Zegaoui, M., Roussel, P., Tilmant, P., Rolland, N., and Rolland, P.A., Micro-patterning of LiPON and lithium iron phosphate material deposited onto silicon nanopillars array for lithium ion solid state 3D micro-battery, *Microelectron. Eng.*, 2011, vol. 88, p. 3172.
DOI: 10.1016/j.mee.2011.06.022
 123. Dobbelaere, T., Mattelaer, F., Dendooven, J., Verceken, P., and Detavernier, C., Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Iron Phosphate as a Positive Electrode for 3D Lithium-Ion Microbatteries, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 3435.
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00853
 124. Aboulaich, A., Bouchet, R., Delaizir, G., Sez nec, V., Tortet, L., Morcrette, M., Rozier, P., Tarascon, J.-M., Viallet, V., and Dollé, D., A New Approach to Develop Safe All-Inorganic Monolithic Li-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 179.
DOI: 10.1002/aenm.201000050
 125. Kobayashi, E., Plashnitsa, L.S., Doi, T., Okada, S., and Yamaki, J., Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 894.
DOI: 10.1016/j.elecom.2010.04.014
 126. Huang, F., Fu, Z.W., Chu, Y.Q., Liu, W.Y., and Qin, Q.Z., Characterization of Composite 0.5Ag: V₂O₅ Thin-Film Electrodes for Lithium-Ion Rocking Chair and All-Solid-State Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A180.
DOI: 10.1149/1.1736591
 127. Jeon, E.J., Shin, Y.W., Nam, S.C., Cho, W.I., and Yoon, Y.S., Characterization of All-Solid-State Thin-Film Batteries with V₂O₅ Thin-Film Cathodes Using *Ex Situ* and *In Situ* Processes, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A318.
DOI: 10.1149/1.1354609
 128. Navone, C., Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J.P., and Salot, R., Sputtered Crystalline V₂O₅ Thin Films for All-Solid-State Lithium Microbatteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. A763.
DOI: 10.1149/1.3170922
 129. Matsumura, T., Nakano, K., Kanno, R., Hirano, A., Imanishi, N., and Takeda, Y., Nickel sulfides as a cathode for all-solid-state ceramic lithium batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, p. 632.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.168
 130. Aso, K., Sakuda, A., Hayashi, A., and Tatsumisago, M., All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using NiS-Carbon Fiber Composite Electrodes Coated with Li₂S–P₂S₅ Solid Electrolytes by Pulsed Laser Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, p. 686.
dx.doi.org/10.1021/am302164e
 131. Jones, S.D. and Akridge, J.R., Development and performance of a rechargeable thin-film state microbattery, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 63.
https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02041-Z
 132. Chen, M., Yin, X., Reddy, M.V., and Adams, S., All-solid-state MoS₂/Li₆PS₅Br/In–Li batteries as a novel type of Li/S battery, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 10698.
DOI: 10.1039/c5ta02372f
 133. Mauger, A., Julien, C.M., Paoletta, A., Armand, M., and Zaghbi, K., Building Better Batteries in the Solid State: A Review, *Materials*, 2019, vol. 12, article # 3892.
DOI: 10.3390/ma12233892
 134. Singer, C., Schnell, J., and Reinhart, G., Scalable Processing Routes for the Production of All-Solid-State Batteries – Modeling Interdependencies of Product and Process, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, article # 2000665.
https://doi.org/10.1002/ente.202000665
 135. Xiao, Y., Wang, Y., Bo, S., Kim, J.C., Miara, L.J., and Ceder, G., Understanding interface stability in solid-state batteries, *Nat. Rev. Mater.*, 2020, vol. 5, p. 105.
https://doi.org/10.1038/s41578-019-0157-5
 136. Fan, L., He, H., and Nan, C., Tailoring inorganic–polymer composites for the mass production of solid-state batteries, *Nat. Rev. Mater.*, 2021, vol. 6, p. 1003.
https://doi.org/10.1038/s41578-021-00320-0
 137. Banerjee, A., Wang, X., Fang, C., Wu, E.A., and Meng, Y.S., Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes, *Chem. Rev.*, 2020, vol. 120, p. 6878.
https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00101

УДК 544.623.032.52

КИСЛОРОД-ИОННЫЙ И ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В Y^{3+} -ДОПИРОВАННОМ ГЕКСАГОНАЛЬНОМ ПЕРОВСКИТЕ $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ ¹

© 2025 г. И. Е. Анимитса^{a,*}, Р. Д. Андреев^a, Д. В. Корона^a, А. Р. Гилев^a, С. С. Нохрин^a
^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
*e-mail: Irina.animitsa@urfu.ru

Поступила в редакцию 16.07.2024 г.

После доработки 19.09.2024 г.

Принята к публикации 27.09.2024 г.

В работе изучены термические и электрические свойства Y^{3+} -допированной фазы $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19}$, характеризующейся структурой гексагонального перовскита ($a = 5.935(7) \text{ \AA}$, $c = 37.736(8) \text{ \AA}$). Установлено, что фаза способна к инкорпорированию протонов и проявлению протонной проводимости. Введение изовалентного допанта — иттрия приводило к увеличению концентрации протонов (до предельных значений $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19} \cdot 0.55H_2O$), как результат увеличения объема элементарной ячейки и, соответственно, свободного пространства для размещения OH^- групп в кислород-дефицитном блоке, содержащем координационно-ненасыщенные полиэдры $[BaO_9]$. Изовалентное допирование приводило к увеличению величины кислород-ионной проводимости, что обусловлено увеличением межатомных расстояний и снижением энергии активации миграции. Во влажной атмосфере ($pH_2O = 1.92 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$) фаза $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19}$ проявляла большие значения протонной проводимости по сравнению с матричным соединением $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и ниже 500°C характеризовалась доминирующим протонным транспортом как на воздухе, так и в широком интервале pO_2 (10^{-18} – 0.21 атм).

Ключевые слова: гексагональный перовскит, гидратация, кислород-ионная проводимость, протонная проводимость, ионные числа переноса

DOI: 10.31857/S0424857025010031, EDN: DKVRGL

OXYGEN-ION AND PROTON TRANSPORT IN Y^{3+} -DOPED HEXAGONAL PEROVSKITE $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ ²

© 2025 I. E. Animitsa^{a,*}, R. D. Andreev^a, D. V. Korona^a, A. R. Gilev^a, and S. S. Nokhrin^a
^aUral Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
*e-mail: Irina.animitsa@urfu.ru

In this work, the thermal and electrical properties of the Y^{3+} -doped $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19}$ phase, characterized by a hexagonal perovskite structure ($a = 5.935(7) \text{ \AA}$, $c = 37.736(8) \text{ \AA}$), were studied. It has been established that the phase is capable of incorporating protons and exhibiting proton conductivity. The introduction of an isovalent dopant, yttrium, led to an increase in the concentration of protons (up to the limiting values of $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19} \cdot 0.55H_2O$), as a result of an increase in the unit cell volume and, accordingly, the free space for the placement of OH^- -groups in an oxygen-deficient block containing coordination-unsaturated polyhedra $[BaO_9]$. Isovalent doping led to an increase in the oxygen-ion conductivity, which is due to an increase in interatomic distances and a decrease in the migration activation energy. In a humid atmosphere ($pH_2O = 1.92 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$), the $Ba_7In_{5.9}Y_{0.1}Al_2O_{19}$ phase exhibited higher values of proton conductivity compared to the matrix compound $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ and below 500°C it was characterized by dominant proton transport both in air and in a wide range of pO_2 (10^{-18} – 0.21 атм).

Keywords: hexagonal perovskite, hydration, oxygen-ion conductivity, proton conductivity, ion transport numbers

¹ По материалам доклада на 17-м Международном Совещании “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 16–23 июня 2024 г.

² Based on the materials of the lecture at the 17th International Meeting “Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics”, Chernogolovka, June 16–23, 2024.

ВВЕДЕНИЕ

Уже более 40 лет продолжают исследования высокотемпературной протонной проводимости в оксидных системах, начиная с первых работ Х. Ивахары, выполненных на перовскитах ABO_3 [1–4]. Возможность возникновения протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием вакансий кислорода, которые задаются введением акцепторного допанта. При обработке в атмосфере, содержащей пары воды, в структуре таких соединений формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости:



где $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – вакансии кислорода, $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ – гидроксогруппа в позиции кислорода, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – атом кислорода в позиции кислорода. Возможность использования таких материалов в качестве электролита среднетемпературных топливных элементов (наиболее перспективных среди известных электрохимических генераторов благодаря высоким показателям КПД, отсутствию благородных металлов в их конструкции, а также минимальным требованиям к составу водородсодержащего газа) стимулировала интенсивные исследования перовскитов как высокотемпературных протоников [5–8]. Основное направление в области разработки таких электролитов – это многокатионное допирование или модифицирование базовых оксидных соединений с целью:

- 1) снижения температуры, при которой электролит имеет достаточную ионную проводимость;
- 2) снижения температуры спекания порошков материала электролита до газоплотного состояния;
- 3) повышения механической прочности электролитной керамики;
- 4) улучшения термомеханических свойств, в частности, подавления фазовых переходов и изменения коэффициента термического расширения (КТР) для достижения его близости к КТР других компонентов электрохимических устройств;
- 5) повышения химической стойкости электролита по отношению к взаимодействию с газовой средой и с другими компонентами электрохимических устройств;
- 6) снижения стоимости [9, 10].

Позднее были обнаружены другие структурные типы на основе сложных оксидов, для которых процесс инкорпорирования протонов происходит без введения акцепторного допанта. Так, например, с 2019 г. интенсивно исследуются фазы на основе BaLaInO_4 , SrLaInO_4 , BaNdInO_4 , BaNdScO_4 и BaLaInO_4 [11–20] со структурой Рад-

длесдена–Поппера, как представители нового класса протонных проводников [14]. Для таких структур стратегия оптимизации их протон-проводящих свойств основана на изменении размеров блока каменной соли, поскольку при гидратации возможно увеличение координационного числа катиона, стоящего в блоке каменной соли, при участии OH^- -групп в его координации.

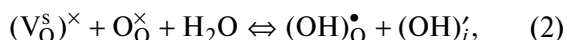
Для более сложного структурного типа – гексагональных перовскитоподобных соединений, построенных по блочному принципу из фрагментов различных структурных типов, в 20-х годах также был обнаружен высокотемпературный протонный транспорт, причем для таких фаз может реализоваться супер-протонная проводимость в широком температурном интервале. Так, например, фаза состава $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ проявляла протонную проводимость $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C [21]. Структурные аналоги с различной природой M^{3+} -катиона общей формулы $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($\text{M} = \text{Gd} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$) описаны в работе [22]. Структура таких фаз может быть представлена как результат срастания кислород-дефицитных блоков $\text{Ba}_2\text{M}^{3+}\text{AlO}_5$ и перовскита BaZrO_3 [22]. Проводимость фаз $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{and Lu}$) была измерена в работе [21], показано, что в температурном интервале $400 - 800^\circ\text{C}$ во влажном воздухе различия в проводимостях достигают одного порядка величины в зависимости от природы M^{3+} -катиона. Проводимость увеличивалась в ряду $\text{Lu} < \text{Tm} < \text{Dy} < \text{Yb} \approx \text{Er}$, однако анализ влияния природы РЗЭ на процессы ионного транспорта в работе не проводился.

Интерес к таким фазам также обусловлен их высокой химической устойчивостью к атмосферам, содержащим CO_2 . Так, например, сообщалось, что соединение с гексагональной структурой $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$ после длительной термообработки на 600°C в атмосфере углекислого газа сохраняло фазовую стабильность [23].

Для таких структур процесс инкорпорирования протонов (т.е. OH^- -групп) обеспечивается присутствием в кислород-дефицитных h' -слоях координационно-ненасыщенных Ba^{2+} -полиэдров, имеющих форму девятиугольника $[\text{BaO}_9]$. В таких гексагональных h' -слоях тетраэдры алюминия соединяются через вершину, образуя группировку Al_2O_7 , при этом формируются кислород-дефицитные слои $\text{BaO}_{\square 2}$ (\square – незаполненная позиция кислорода), чередующиеся с комплектами по кислороду слоями BaO_3 . Соответственно, координационно-ненасыщенные Ba^{2+} -поли-

эдры, способны увеличивать координационное число при участии OH^- -групп в их координации.

В рамках квазихимического формализма процесс диссоциативного растворения паров воды в структуре гексагональных перовскитов, по аналогии с другими сложными оксидами, содержащими структурные вакансии кислорода, может быть описан следующим образом:



где $(\text{V}_\text{O}^\text{s})^\times$ — структурная вакансия кислорода, O_O^\times — атом кислорода в регулярной позиции, $(\text{OH})_\text{O}^\bullet$ — гидроксогруппа в позиции кислорода, $(\text{OH})'_i$ — гидроксогруппа на месте структурной вакансии кислорода. Более подробно исследовался кислород-ионный и протонный транспорт в гексагональном перовските состава $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ [24–27]. При изучении влияния различных типов замещений на ионный (O^{2-} , H^+) транспорт было показано, что для таких структур акцепторное допирование не является эффективной стратегией для значимого повышения ионной проводимости, по сравнению с классическими перовскитами ABO_3 . В то же время метод изовалентного допирования, который позволяет модифицировать геометрические характеристики, приводит к повышению ионной проводимости.

Кроме описанных выше соединений со структурой когерентного срастания недавно был обнаружен высокотемпературный протонный транспорт в гексагональном перовските $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ [28]. Структура этой фазы тоже построена по блочному принципу из фрагментов различных структурных типов, ее можно представить как срастание вдоль оси c двух блоков $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и одного блока $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$. Фаза $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ характеризовалась более высокими значениями ионных (O^{2-} , H^+) проводимостей, чем $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$. Однако в литературе отсутствуют сведения о возможных типах замещений в этой фазе и их влиянии на транспортные свойства. Кроме того, представляет интерес сравнение метода изовалентного замещения для двух фаз $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, характеризующихся срастанием одинаковых блоков $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (кислород-дефицитный блок), но различающихся блоками $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$ (катион-дефицитный перовскит) и BaZrO_3 (комплектный перовскит).

С этой целью в настоящей работе проведен синтез Y^{3+} -допированной фазы состава $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, изучена ее проводимость в зависимости от температуры и $p\text{O}_2$ в атмосферах различной влажности, методом термогравиметрии доказана способность к гидратации. Прове-

дено сравнение полученных данных с Y^{3+} -допированной фазой $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ [24–27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы составов $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO_3 (ос.ч. 7–4), Al_2O_3 (ос.ч. 12–3), In_2O_3 (ос.ч. 12–3). Синтез проводили на воздухе в соответствии со схемой: 800°C, 24 ч; 1000°C, 24 ч; 1100°C, 72 ч, после каждой стадии проводилось перетирание в агатовой ступке в среде этилового спирта.

Для измерений электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1300°C в течение 48 ч. Величины относительной плотности $\rho_\text{отн}$ полученных керамических образцов определялись как отношение геометрической плотности к рентгенографической. Для исследованных фаз они составили: $\rho_\text{отн} = 82.7\%$ для $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\rho_\text{отн} = 81.6\%$ для $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$. Вжигание палладий-серебряных электродов проводили при температуре 900°C в течение 3 ч.

Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре ARL EQUINOX 3000 (ThermoFisherScientific, США) в CuK_α -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ с шагом 0.024° и экспозицией 1 с на точку. Расчеты параметров решетки проводили с помощью программы FullProf.

Морфология поверхности порошковых образцов и локальный химический состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA3 (Tescan, Чешская Республика) с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора AztecLiveStandardUltimMax 40 (Oxford Instruments, Великобритания). Предел детектирования при обычных энергиях (5–20 кВ) составлял ~ 0.5 ат. %, ошибка измерения концентрации $\pm 2\%$. Съемка осуществлялась при напряжении 20 кВ во вторичных и обратно отраженных электронах.

Для термогравиметрических (ТГ) измерений были подготовлены гидратированные формы образцов. Предварительно образцы прокаливались при температуре 1100°C в атмосфере сухого азота с целью удаления возможных продуктов карбонизации. Прокаленные образцы затем медленно охлаждались в атмосфере влажного азота ($p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \cdot 10^{-2}$ атм) до 200°C. Влажность азота задавалась в соответствии с методикой, описан-

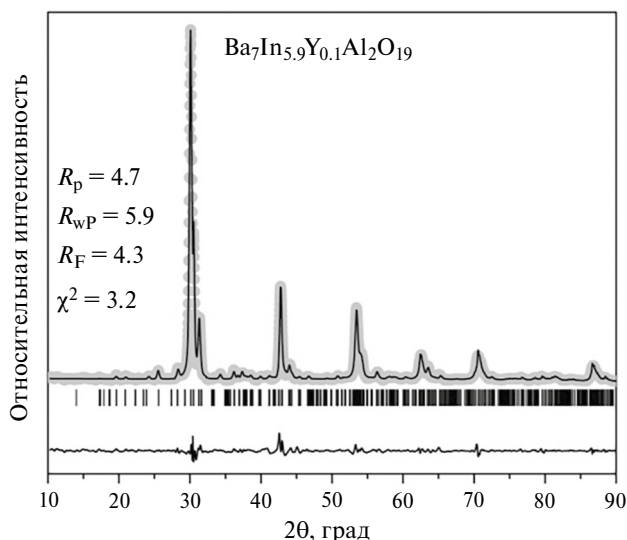


Рис. 1. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы, а также угловые расположения рефлексов образца $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$.

ной ниже для измерений электропроводности. Таким образом, нижняя температура гидратации обеспечивала условия, исключающие появление адсорбционной влаги в образце. Далее термogravиметрический анализ гидратированных образцов проводился на термовесах TG STA 409 PC (Netzsch, Германия). Измерения проводились в температурном интервале 25–1000°C со скоростью нагрева 10°/мин в атмосфере аргона.

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 10^2 – 3×10^6 Гц с использованием измерителя параметров импеданса Elins Z-3000X (ООО “Элинс”, Россия). Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с T , $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{O}_2$. Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zviewsoftwarefitting. Вычисления значений удельной электропроводности образцов σ выполнялись в соответствии со следующей формулой:

$$\sigma = \frac{l}{SR_{\text{об}}}, \quad (3)$$

где l – высота образца, S – площадь поверхности образца. Значения объемного сопротивления $R_{\text{об}}$ определяли из данных импедансной спектроскопии. Расчет значений энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A проводили по уравнению Френкеля:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (4)$$

где A – это предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Изучение электропроводности при варьировании $p\text{O}_2$ проводили в интервале парциальных давлений кислорода 10^{-18} –0.21 атм. Давление кислорода задавали и контролировали с помощью “кислородного насоса” и датчика парциальных давлений кислорода, изготовленных из стабилизированного твердого электролита на основе ZrO_2 . Контроль значений парциальных давлений кислорода осуществлялся регулятором Zirconia-M (ООО “Исследовательские технологии”, Россия).

Электропроводность исследуемых фаз изучалась в атмосферах различной влажности. Влажную атмосферу получали барботированием газа при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия KBr ($p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \times 10^{-2}$ атм). Сухую атмосферу задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм). Кроме того, для предотвращения возможной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление углекислого газа CO_2 из воздуха, для влажной атмосферы – с помощью 20%-ного раствора NaOH, для сухой – с использованием реактива “Аскарит”. Влажность газов контролировали датчиком влажности газов HIN-4000 (Honeywell, США) емкостного типа, позволяющим проводить измерения относительной влажности от 0 до 100%. Помимо чувствительного элемента, на подложке датчика располагается электрическая схема, обеспечивающая преобразование, усиление и линейризацию сигнала. Выходной сигнал датчика является функцией напряжения, окружающей температуры и влажности. Датчик непосредственно подключался к микроконтроллеру для обработки линейного сигнала по напряжению.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый анализ и морфологическая аттестация

По данным рентгенофазового анализа, матричное соединение $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и фаза $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ получены однофазными и характеризовались гексагональной структурой (пространственная группа $P6_3/mmc$). На рис. 1 представлен пример обработки рентгеновских данных методом полнопрофильного анализа по Ритвельду для образца состава $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$.

При введении иттрия происходило увеличение параметров элементарных ячеек, объема и сво-

Таблица 1. Значения параметров, объема и свободного объема элементарных ячеек для фаз $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$

Фаза	a , Å	c , Å	V , Å ³	$V_{\text{св}}$, Å ³
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	5.921(2)	37.717(4)	1145.2(3)	481.3(6)
$\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	5.935(7)	37.736(8)	1151.4(4)	487.3(9)

бодного объема, что обусловлено бóльшим значением ионного радиуса иттрия ($r_{\text{Y}^{3+}} = 0.90$ Å) по сравнению с индием ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.80$ Å) [29]. В табл. 1 приведены соответствующие значения параметров.

СЭМ-изображения поверхности скола керамического и порошкового образца $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, полученные во вторичных электронах, представлены на рис. 2а и 2б соответственно. Для порошкового образца (рис. 2б) наблюдались небольшие округлые кристаллиты с размерами 2–5 мкм, частично агломерированные в более крупные зерна неправильной формы, размеры которых в среднем составляли 10–12 мкм. Кристаллические зерна как исходного соединения, так и исследованной иттрий-замещенной фазы, имели примерно одинаковые размеры и схожую форму. Таким образом, введение в исходную матрицу иттрия не влияло на размер и форму кристаллитов. Кристаллических зерен, соответствующих каким-либо примесным фазам, на изображениях всех исследованных образцов выявлено не было. Поверхность скола керамического образца представлена сросши-

мися зернами неправильной формы, видны отдельные поры (рис. 2а). Катионный состав полученных образцов был установлен по данным анализа энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на сколах керамических образцов. Экспериментально полученные значения согласуются с теоретическими, разница в значениях содержания катионов не превышала 2–2.5%, что позволяет сделать вывод о сохранении элементного состава для всех полученных фаз (табл. 2).

Термические свойства

На рис. 3 показаны результаты термического анализа гидратированных фаз составов $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Результаты представлены как моли воды (степень гидратации $x\text{H}_2\text{O}$) на формульную единицу. Для обеих фаз наблюдался схожий вид ТГ-кривых — изменения массы происходили в температурном интервале 200–950°C, при этом в области температур 200–400°C происходило основное изменение массы, стабилизация массы образцов наблюдалась выше 950°C.

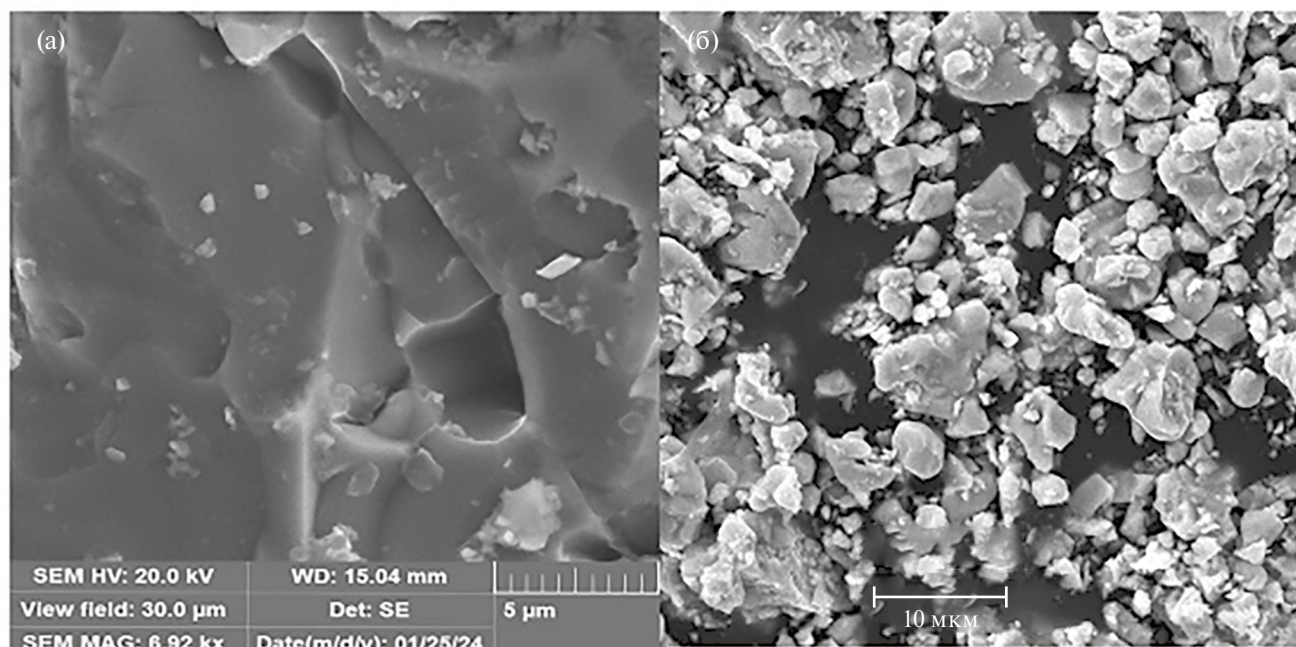
**Рис. 2.** СЭМ-изображения поверхности скола керамического (а) и порошкового (б) образца $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$.

Таблица 2. Данные элементного анализа по результатам исследований методом ЭДС для керамических образцов состава $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$

Фаза	ат. % (теоретические)				ат. % (экспериментальные)			
	Ba	In	Y	Al	Ba	In	Y	Al
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	46.7	40.0	0.0	13.3	45.8	38.6	0	15.6
$\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	46.7	39.3	0.7	13.3	45.5	38.0	0.7	15.8

Экспериментально полученные значения степени гидратации Y-допированной фазы (0.55 моль H_2O) были выше, чем для матричной фазы $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (0.41 моль H_2O). Поскольку в работе использован метод изовалентного допирования, то увеличение степени гидратации не связано с каким-либо дополнительным разупорядочением, а обусловлено изменением геометрических характеристик элементарной ячейки. Такое поведение при гидратации обусловлено спецификой структуры исследуемых фаз, а именно наличием кислород-дефицитных слоев $\text{BaO}\square_2$ в гексагональном h' -блоке, соответственно увеличение размеров этого блока при допировании позволяет инкорпорировать большие концентрации OH^- -групп.

Можно заключить, что для структур, построенных по блочному типу и содержащих координационно-ненасыщенные полиэдры из больших по размеру катионов, стратегия увеличения размеров таких блоков является благоприятной для размещения большего количества OH^- -групп, координирующих эти катионы. Аналогичные тенденции — увеличение степени гидратации при увеличении геометрических параметров

элементарной ячейки (или объема элементарной ячейки) наблюдались для гидратированных фаз со структурой Раддлсдена–Поппера BaLaInO_4 [30], для гексагональных перовскитов $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ [25–27].

Электрические свойства

На рис. 4 представлены примеры эволюции годографов импеданса в координатах Найквиста при варьировании температуры в сухом (рис. 4а) и влажном (рис. 4б) воздухе.

Как видно, общий вид спектров импеданса был схожим — в области основных исследуемых частот наблюдалась полуокружность, исходящая из начала координат, в области более низких частот наблюдалась асимметрия ее правой части, что является результатом перекрывания со вторым релаксационным процессом. Значения емкости, полученные для первой полуокружности, составили 10^{-12} – 10^{-11} Ф, что соответствует объемному вкладу, для второй — 10^{-10} – 10^{-9} Ф, что соответствует вкладу границ зерен. Поэтому обработка в программе ZView проводилась в соответствии с эквивалентной схемой, представленной на рис. 4б. В области низких частот наблюдалась небольшая часть третьей полуокружности, что характерно для электродных процессов. Далее по тексту будут обсуждаться значения объемного сопротивления, полученные при экстраполяции соответствующей полуокружности на ось абсцисс (обработка в ZView).

Электропроводность всех образцов была исследована в широком интервале парциальных давлений кислорода для определения вкладов парциальных проводимостей. На рис. 5 представлены типичные зависимости. Как видно, проводимость (рис. 5а) в широком диапазоне парциальных давлений кислорода p_{O_2} (10^{-18} – 10^{-5} атм) остается постоянной величиной — это электролитическая область, где доминирующими являются атомные дефекты. С учетом кристаллохимических особенностей структуры $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ — наличие кислород-дефицитных слоев, механизм кислород-ионной проводимости может быть представлен как обмен местами решеточного кислорода и вакансии кислорода. При этом в та-

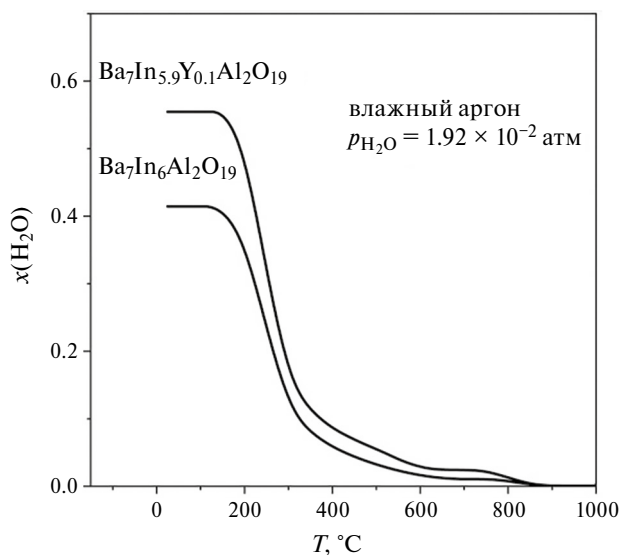


Рис. 3. ТГ-кривые гидратированных образцов $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

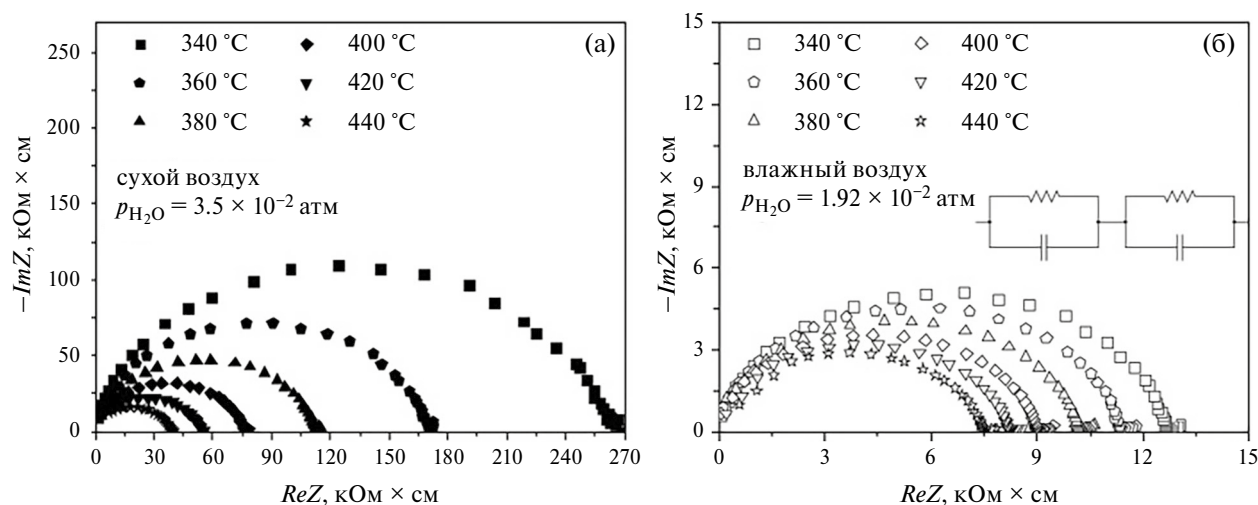


Рис. 4. Эволюции годографов импеданса при варьировании температуры в сухом (а) и влажном (б) воздухе для $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$.

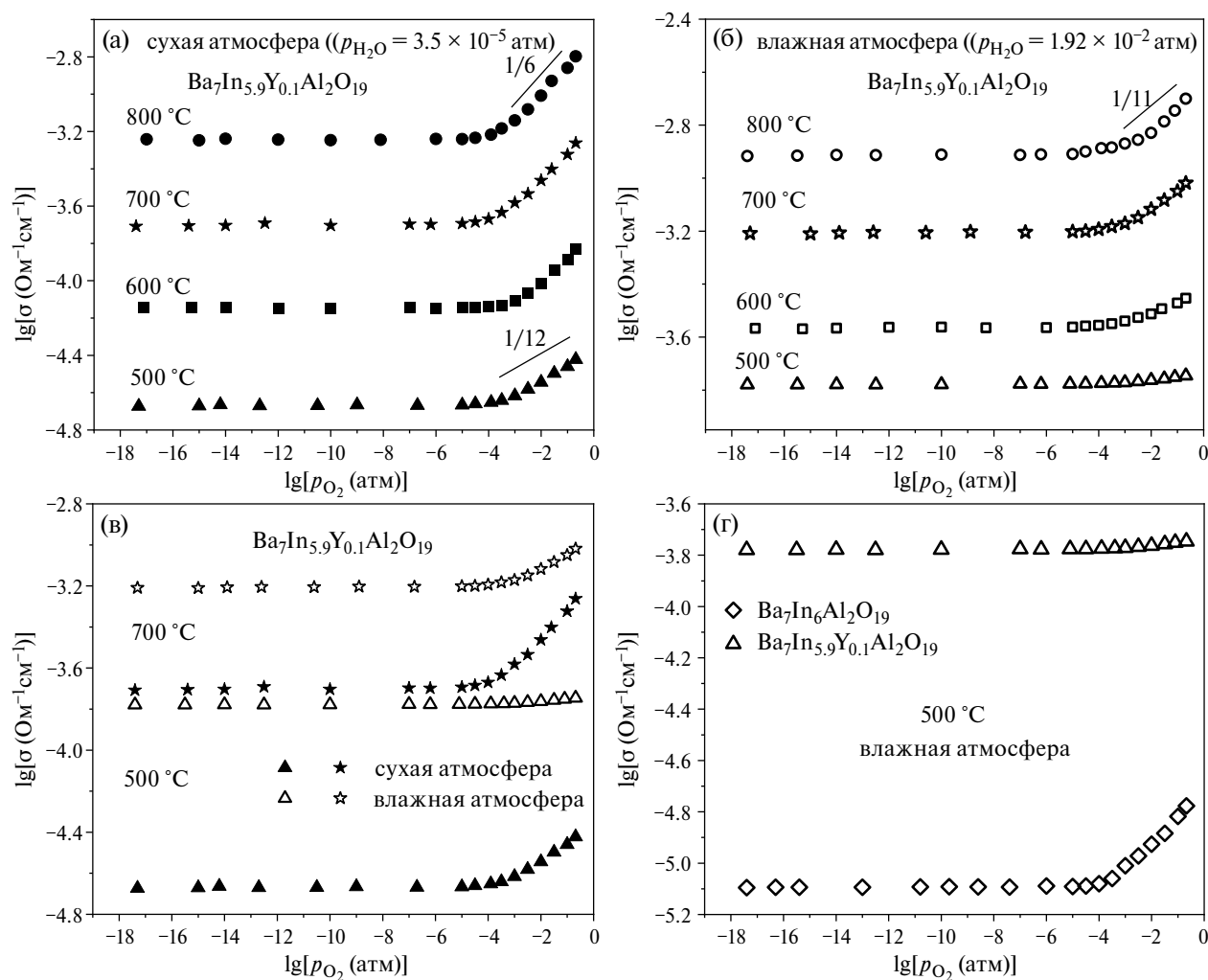


Рис. 5. Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода фазы $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) (а) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.92 \cdot 10^{-2}$ атм) (б) атмосферах, а также сравнение изотерм в сухой и влажной атмосферах (в) и сравнение с недопированной фазой $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ при 500 °C (г).

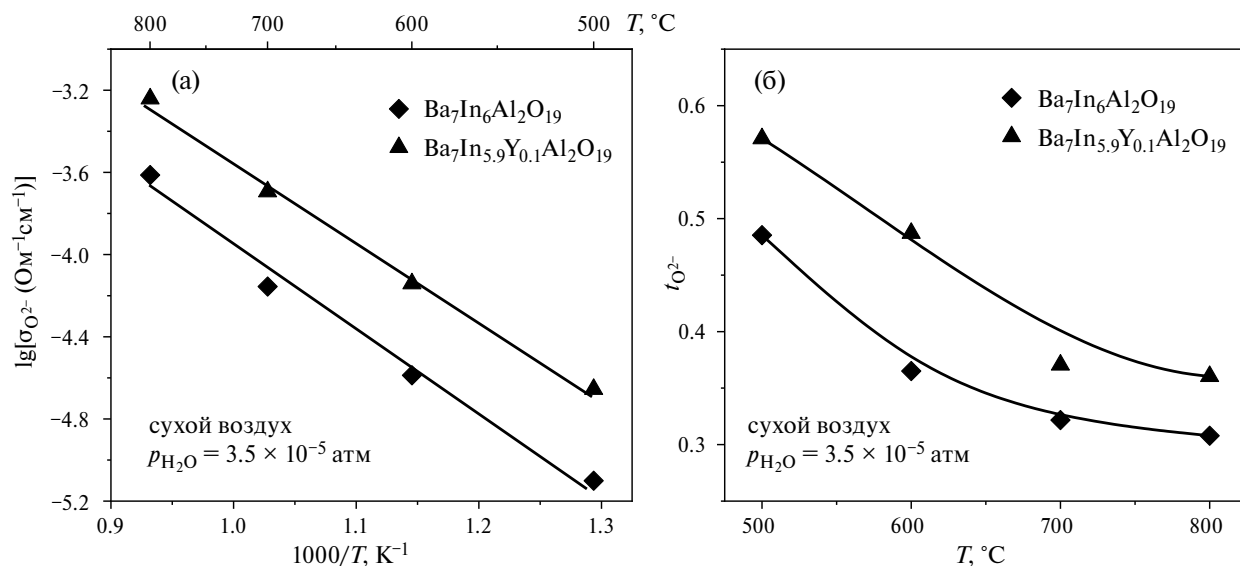
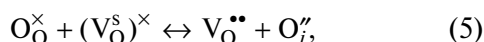


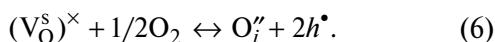
Рис. 6. Температурные зависимости кислород-ионной проводимости (а) и кислород-ионных чисел переноса (б) для $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм).

ких структурах вакансии кислорода — это незанятые атомами узлы кристаллической решетки, т.е. структурный дефект. Поэтому с квазихимической точки зрения этот процесс может быть описан следующим образом:



где $(\text{V}_\text{O}^\times)^\times$ — структурная вакансия кислорода, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ — вакансия кислорода, образовавшаяся на месте ушедшего кислорода, O_O^\times — кислород в позиции кислорода, $\text{O}_i^{\prime\prime}$ — ион кислорода в структурной вакансии кислорода.

С повышением парциального давления кислорода ($p_{\text{O}_2} > 10^{-5}$ атм) электропроводность начинает возрастать, что свидетельствует о появлении вклада дырочной проводимости:



Соответственно, общая проводимость может быть представлена как сумма ионной проводимости, не зависящей от p_{O_2} , и дырочной, для которой наклон $d\lg\sigma_h/d\lg p_{\text{O}_2} = 1/4$:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_h = \sigma_{\text{ион}} + Kp_{\text{O}_2}^{1/4}, \quad (7)$$

где $\sigma_{\text{общ}}$, $\sigma_{\text{ион}}$, σ_h — общая, ионная и дырочная проводимости соответственно, K — константа.

Следует сказать, что общий вид зависимостей $\lg\sigma_{\text{общ}} - \lg p_{\text{O}_2}$ для исследованных фаз имел схожие черты: для сухой атмосферы в области высоких парциальных давлений кислорода p_{O_2} с уменьшением температуры положительный наклон общей проводимости уменьшался, что свидетельствует об увеличении вклада ионной про-

водимости. Таким образом, из экспериментальных данных $\lg\sigma - \lg p_{\text{O}_2}$ были получены значения кислород-ионной проводимости $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ (проводимость в области плато) и рассчитаны ионные числа переноса как $t_{\text{O}^{2-}} = \sigma_{\text{O}^{2-}}/\sigma_{\text{общ}}$.

На рис. 6 представлены температурные зависимости кислород-ионной проводимости исследованных фаз. Все зависимости в координатах Аррениуса характеризовались линейным видом. Рассчитанные значения энергии активации E_a кислород-ионной проводимости и предэкспоненциального множителя A в соответствии с уравнением (4) приведены в табл. 3.

Как видно, значения кислород-ионной проводимости увеличивались для иттрий-допированной фазы. При этом снижалась энергия активации и увеличивался предэкспоненциальный множитель, оба фактора являются благоприятными с точки зрения увеличения кислород-ионной проводимости. Наблюдаемые тенденции могут быть обусловлены увеличением объема (а также свободного объема) элементарной ячейки в результате замещения индия на больший по размеру иттрий. При увеличении геометрических параметров происходило повышение значе-

Таблица 3. Значения энергии активации кислород-ионной проводимости и предэкспоненциального множителя для фаз состава $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$

Фаза	E_a , эВ	A , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0.85 ± 0.01	2711 ± 321
$\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0.79 ± 0.01	4374 ± 518

ний длины перескока ионов, что подтверждалось возрастанием значений предэкспоненциального множителя. Данный факт обусловлен пропорциональностью предэкспоненциального множителя A квадрату длины перескока в соответствии с формулой

$$A = \Gamma q^2 a^2 \nu_0 / k, \quad (8)$$

где Γ — геометрический множитель, q — заряд, a — длина перескока иона, ν_0 — частота перескока, k — постоянная Больцмана [8]. Соответственно, увеличение параметров решетки будет коррелировать с увеличением длины перескока. Также данные табл. 3 демонстрируют часто экспериментально наблюдаемую связь энергии активации и предэкспоненциального множителя. При увеличении параметров решетки (соответственно, межатомных расстояний) силы взаимодействия ионов ослабевают, и их миграция требует меньших затрат энергии, соответственно понижается энергия миграции ионов кислорода и, как следствие, повышается проводимость [31]. Действительно, определенная из температурных зависимостей энергия активации кислородно-ионного переноса, которая непосредственно отражает энергию миграции, снижается с увеличением параметров решетки (см. табл. 1, 3).

Такой параметр, как свободный объем элементарной ячейки, введенный в работе [32] как объем, не занятый атомами, позволяет оценить свободное пространство для миграции атома, и его увеличение при введении иттрия также является благоприятным фактором увеличения ионной проводимости.

Кислород-ионные числа переноса (рис. 6б) отражают тенденции, обсужденные выше: допирование приводило к увеличению кислород-ионных чисел переноса, с уменьшением температуры доля кислород-ионного переноса увеличивалась, и ниже 500°C ионный транспорт доминировал.

Сравнение кислород-ионных проводимостей исследованной фазы с гексагональным перовскитом $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, описанным ранее в [24, 26], представлено на рис. 7. Как видно, исследованная фаза $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ проявляет более значимые величины кислород-ионной проводимости, чем $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, что демонстрирует влияние катионного дефицита в $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, это, соответственно, сопровождается большими значениями свободного объема миграции, способствующим облегченному ионному транспорту.

Для атмосферы влажного воздуха ($p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \times 10^{-2}$ атм) был проведен аналогичный

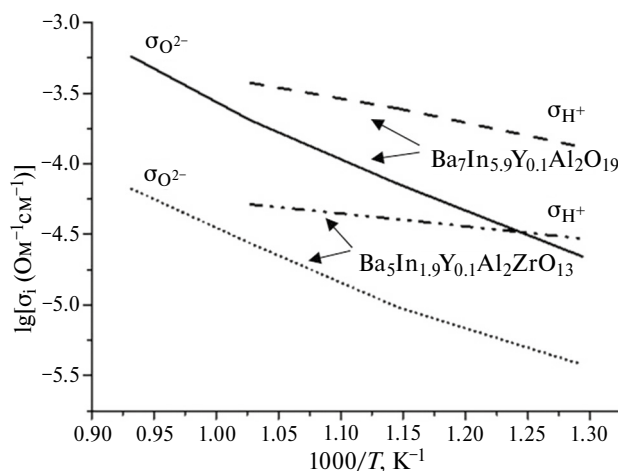


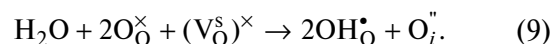
Рис. 7. Температурные зависимости протонных и кислород-ионных проводимостей $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$.

комплекс исследований. Наличие кислородных вакансий в структуре фаз $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ обуславливает появление протонных дефектов при взаимодействии образцов с водосодержащей газовой фазой и, как следствие, возникновение протонной проводимости. Рисунок 5в демонстрирует наиболее типичное поведение проводимости протонных проводников при смене влажности атмосферы. Можно выделить следующие общие закономерности, обусловленные внедрением воды в структуру и появлением протонной составляющей проводимости:

- в атмосфере влажного воздуха общая электропроводность возрастала по сравнению со значениями, полученными в сухих условиях (наиболее значимо при температурах ниже 600°C), рис. 5в;

- при понижении температуры область плато зависимостей $\lg \sigma_{\text{общ}} - \lg p\text{O}_2$ расширялась, наклон в области $p\text{O}_2 \geq 10^{-4}$ атм становился более пологим (рис. 5б), как результат увеличения ионного вклада проводимости; ниже 500°C во всей исследованной области $p\text{O}_2 \text{Y}^{3+}$ — допированный образец проявлял доминирующий ионный транспорт, рис. 5г.

С точки зрения квазихимического подхода, процесс взаимодействия паров воды со структурными вакансиями кислорода (как альтернатива уравнению (2)) может быть представлен, в частности, следующим образом:



Согласно данному уравнению, кислород молекулы воды внедряется в структурную кислородную вакансию $(\text{V}_\text{O}^\text{s})^\times$, протоны локализируются

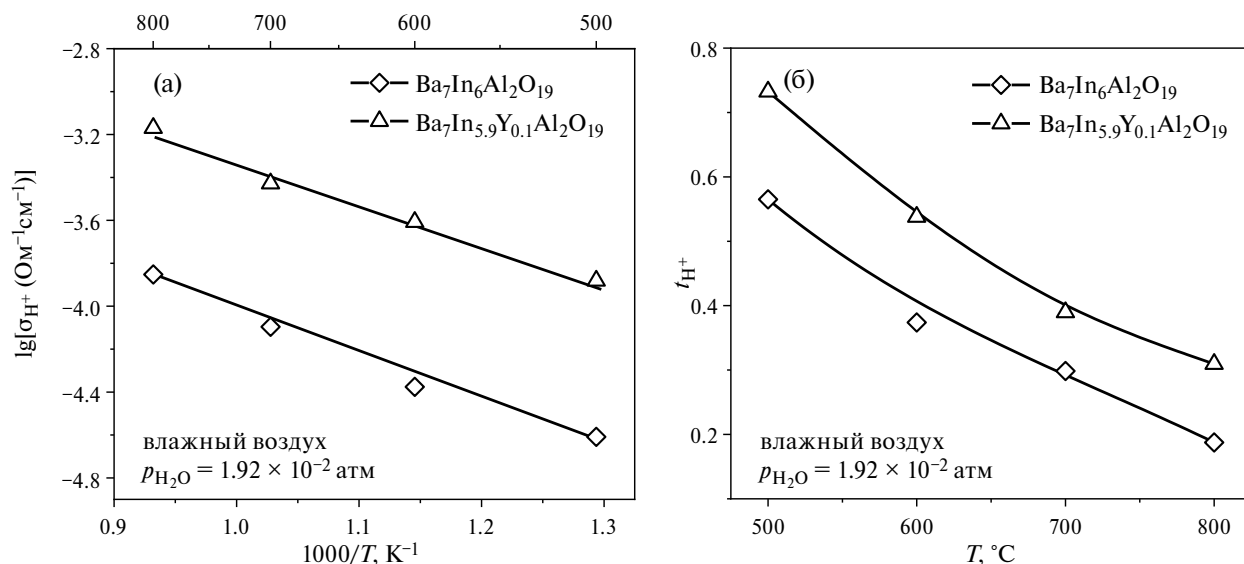


Рис. 8. Температурные зависимости протонной проводимости и протонных чисел переноса для фаз $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$.

на регулярных узлах кислорода, образуя группу OH^\bullet . Поскольку структурная вакансия рассматривается как нейтральный дефект, т.е. тождественна свободному междоузлию, то внедренный в такую позицию дополнительный ион кислорода имеет такой же эффективный заряд, что и междоузельный ион кислорода O_i^{\bullet} .

Из экспериментальных данных $\lg\sigma - \lg p\text{O}_2$ по разности значений ионной проводимости во влажной и в сухой атмосферах была оценена величина протонной проводимости. Температурные зависимости протонных электропроводностей представлены на рис. 8 для фаз $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$. Во всем исследованном температурном диапазоне наблюдалось возрастание значений протонной проводимости для иттрий-допированной фазы, при этом значения энергии активации снижались до 0.40 эВ по сравнению с 0.47 эВ для недопированной фазы. Увеличение протонной проводимости для иттрий-допированной фазы может быть результатом более высоких концентраций протонов, что подтверждено ТГ-исследованиями. Температурные зависимости протонных чисел переноса $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (рис. 8б) подтверждают доминирующий протонный транспорт ниже 500°C .

Сравнение температурных зависимостей протонных проводимостей двух Y-допированных фаз $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ показано на рис. 7. Видно, что как для кислород-ионной проводимости, так и для протонной проводимости более высокие значения наблюдались для фазы $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$. То есть можно констатиро-

вать влияние динамики кислородной подрешетки на протонный транспорт. Симбатное поведение кислородно-ионной и протонной проводимостей, демонстрирующее влияние состояния кислородной подрешетки на формирование протонной проводимости, ранее было описано для акцепторно-допированных перовскитов и подтверждено для многочисленных соединений. Очевидно, что такие общие закономерности являются типичными для различных структурных типов протон-проводящих сложных оксидов.

Таким образом, можно заключить, что стратегия допирования гексагонального перовскита $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ иттрием является перспективной, так как позволяет увеличить протонную проводимость. Дальнейшее изучение влияния допирования на транспортные свойства $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ может быть связано с исследованиями широкого концентрационного интервала Y^{3+} -допанта, что может оптимизировать протонный транспорт в большей степени, и также с изучением концентрационных зависимостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получен гексагональный перовскит $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, введение иттрия в индиевую подрешетку приводило к увеличению параметров элементарной ячейки ($a = 5.935(7) \text{ \AA}$, $c = 37.736(8) \text{ \AA}$) по сравнению с недопированной фазой $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($a = 5.921(2) \text{ \AA}$, $c = 37.717(4) \text{ \AA}$). Изовалентное допирование приводило к увеличению степени гидра-

таидо значений $x = 0.55$ моль H_2O (по сравнению с 0.41 моль H_2O для недопированной фазы), как результат увеличения параметров решетки и возможности инкорпорирования больших концентраций OH^- групп в кислород-дефицитные блоки. Увеличение межатомных расстояний также способствовало увеличению кислород-ионного переноса. Фаза $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ способна к проявлению протонной проводимости в атмосферах с высокими парциальными давлениями паров воды ($p\text{H}_2\text{O} = 1.92 \cdot 10^{-2}$ атм), ниже 500°C протонный перенос становился доминирующим.

Проведено сравнение ионных (O^{2-} , H^+) проводимостей исследуемой фазы $\text{Ba}_7\text{In}_{5.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и гексагонального перовскита $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, не содержащего вакансий бария. Установлено, что катионный дефицит способствует облегченному ионному транспорту как результат большего свободного объема миграции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда и Правительства Свердловской области № 24-13-20026, <https://rscf.ru/project/24-13-20026/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahashi, T. and Iwahara, H., Solid-state ionic: Protonic conduction in perovskite-type oxide solid solution, *Rev. Chem. Mineral*, 1980, vol. 17, no. 4, p. 243.
2. Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., and Maeda, N., Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics*, 1981, vol. 3, no. 4, p. 359.
3. Uchida, H., Maeda, N., and Iwahara, H., Steam concentration cell using a high temperature type proton conductive solid electrolyte, *J. Appl. Chem.*, 1982, vol. 12, p. 645.
4. Iwahara, H., Uchida, H., and Maeda, N., High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes, *J. Power Sources*, 1982, vol. 7, no. 3, p. 293.
5. Danilov, N., Lyagaeva, J., Vdovin, G., and Medvedev, D., Multifactor performance analysis of reversible solid oxide cells based on proton-conducting electrolytes, *Appl. Energy*, 2019, vol. 237, p. 924.
6. Tarutin, A., Kasyanova, A., Lyagaeva, J., Vdovin, G., and Medvedev, D., Towards high-performance tubular-type protonic ceramic electrolysis cells with all-Ni-based functional electrodes, *J. Energy Chem.*, 2020, vol. 40, p. 65.
7. Medvedev, D.A., Current drawbacks of proton-conducting ceramic materials: How to overcome them for real electrochemical purposes, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2021, vol. 32, p. 100549.
8. Ярославцев, А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов. Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 125. [Yaroslavtsev, A.B., Solid electrolytes: main prospects of research and development, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 11, p. 1255.]
9. Kochetova, N., Animitsa, I., Medvedev, D., Demin, A., and Tsiakaras, P., Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 73222.
10. Hyodo, J., Tsujikawa, K., Shiga, M., Okuyama, Y., and Yamazaki, Y., Accelerated discovery of proton-conducting perovskite oxide by capturing physicochemical fundamentals of hydration, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, no. 8, p. 2985.
11. Zhou, Y., Shiraiwa, M., Nagao, M., Fujii, K., Tanaka, I., Yashima, M., Baque, L., Basbus, J., Moggi, L., and Skinner, S., Protonic conduction in the BaNdInO_4 structure achieved by acceptor doping, *Chem. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 2139.
12. Shiraiwa, M., Kido, T., Fujii, K., and Yashima, M., High-temperature proton conductors based on the (110) layered perovskite BaNdScO_4 , *J. Mat. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 8607.
13. Troncoso, L., Arce, M.D., Fernandez-Diaz, M.T., Moggi, L.V., and Alonso, J.A., Water insertion and combined interstitial-vacancy oxygen conduction in the layered perovskites $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4+d}$, *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, p. 6087.
14. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Korona, D., Incorporation and conduction of protons in Ca, Sr, Ba-doped BaLaInO_4 with Ruddlesden-Popper Structure, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1668.
15. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Pryakhina, V., Protonic transport in the new phases $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) with Ruddlesden-Popper structure, *Solid State Sci.*, 2020, vol. 101, p. 106121.
16. Tarasova, N., Animitsa, I., and Galisheva, A., Electrical properties of new protonic conductors $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ with Ruddlesden-Popper structure, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 1497.
17. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Improvement of oxygen-ionic and protonic conductivity of BaLaInO_4 through Ti doping, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 5075.
18. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., $\text{Ba}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ co-doped layered perovskite BaLaInO_4 : the structure and ionic (O^{2-} , H^+) conductivity, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, p. 16868.
19. Тарасова, Н.А., Галишева, А.О., Анимитса, И.Е., Корона, Д.В. Гидратация и состояние кислород-водо-

- родных групп в сложном оксиде $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ со структурой Раддлсдена–Поппера. Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 590. [Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., and Korona, D., Hydration and the state of oxygen–hydrogen groups in the complex oxide $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.1}$ with the Ruddlesden–Popper structure, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2020, vol. 94, p. 818.]
20. Тарасова, Н.А., Галишева, А.О., Анимита, И.Е., Дмитриева, А.А. Влияние донорного допирования на ионный (O^{2-} , H^+) транспорт в новых сложных оксидах $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ со структурой Раддлсдена–Поппера. Электрохимия. 2021. Т. 57. С. 564. [Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., and Dmitrieva, A., The Effect of donor doping on the ionic (O^{2-} , H^+) transport in novel complex oxides $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ with the Ruddlesden–Popper structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 962.]
 21. Murakami, T., Hester, J., and Yashima, M., High proton conductivity in $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, a hexagonal perovskite-related oxide with intrinsically oxygen-deficient layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, p. 11653.
 22. Shpanchenko, R.V., Abakumov, A.M., Antipov, E.V., Nistor, L., Van Tendeloo, G., and Amelinckx, S., Structural study of the new complex oxides $\text{Ba}_{5-y}\text{Sr}_y\text{R}_{2-x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1+x}\text{O}_{13+x/2}$ ($\text{R} = \text{Gd-Lu, Y, Sc}$), *J. Solid State Chem.*, 1995, vol. 118, p. 180.
 23. Matsuzaki, K., Saito, K., Ikeda, Y., Nambu, Y., and Yashima, M., High Proton Conduction in the Octahedral Layers of Fully Hydrated Hexagonal Perovskite-Related Oxides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2024, vol. 146, p. 18544.
 24. Andreev, R., Korona, D., Anokhina, I., and Animitsa, I., Proton and oxygen-ion conductivities of hexagonal perovskite $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, *Materials*, 2022, vol. 15, no. 11, p. 3944.
 25. Андреев, Р.Д., Анохина, И.А., Корона, Д.В., Гилев, А.Р., Анимита, И.Е. Транспортные свойства In^{3+} - и Y^{3+} -допированного гексагонального перовскита $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$. Электрохимия. 2023. Т. 59. С. 143. [Andreev, R.D., Anokhina, I.A., Korona, D.V., Gilev, A.R., and Animitsa, I.E., Transport properties of In^{3+} - and Y^{3+} -doped hexagonal perovskite $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 190.]
 26. Andreev, R.D. and Animitsa, I.E., Protonic transport in the novel complex oxide $\text{Ba}_5\text{Y}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, *Ionics*, 2023, vol. 29, no. 11, p. 4647.
 27. Andreev, R.D., Korona, D.V., Vlasov, M.I., and Animitsa, I.E., Protonic ceramics $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ with the perovskite-related hexagonal structure for solid oxide fuel cells: synthesis, optical band gap and transport properties, *Ceramics International*, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.227>
 28. Andreev, R. and Animitsa I., Transport properties of intergrowth structures $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ and $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$, *Appl. Sci.*, 2023, vol. 13, no. 6, p. 3978.
 29. Shannon, R., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Phys. Diff. Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, vol. 32, p. 751.
 30. Tarasova, N. and Animitsa, I., Materials $\text{Al}^{\text{II}}\text{InO}_4$ with Ruddlesden–Popper structure for electrochemical applications: relationship between ion (oxygen-ion, proton) conductivity, water uptake, and structural changes, *Materials*, 2022, vol. 15, no. 1, p. 114.
 31. Чеботин, В.Н., Перфильев, М.В. *Электрохимия твердых электролитов*, М.: Химия, 1978. 313 с. [Chebotin, V.N. and Perfilov, M.V., *Electrochemistry of solid electrolytes* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1978. 313 p.]
 32. Sammells, A.F., Kendall, K.R., Navas, C., Thomas, J.K., Loye, H.C., Amsif, M., and Hayashi, H., Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 122, p. 1.

REFERENCES

1. Takahashi, T. and Iwahara, H., Solid-state ionics: Protonic conduction in perovskite-type oxide solid solution, *Rev. Chem. Mineral*, 1980, vol. 17, no. 4, p. 243.
2. Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., and Maeda, N., Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics*, 1981, vol. 3, no. 4, p. 359.
3. Uchida, H., Maeda, N., and Iwahara, H., Steam concentration cell using a high temperature type proton conductive solid electrolyte, *J. Appl. Chem.*, 1982, vol. 12, p. 645.
4. Iwahara, H., Uchida, H., and Maeda, N., High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes, *J. Power Sources*, 1982, vol. 7, no. 3, p. 293.
5. Danilov, N., Lyagaeva, J., Vdovin, G., and Medvedev, D., Multifactor performance analysis of reversible solid oxide cells based on proton-conducting electrolytes, *Appl. Energy*, 2019, vol. 237, p. 924.
6. Tarutin, A., Kasyanova, A., Lyagaeva, J., Vdovin, G., and Medvedev, D., Towards high-performance tubular-type protonic ceramic electrolysis cells with all-Ni-based functional electrodes, *J. Energy Chem.*, 2020, vol. 40, p. 65.
7. Medvedev, D.A., Current drawbacks of proton-conducting ceramic materials: How to overcome them for real electrochemical purposes, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2021, vol. 32, p. 100549.
8. Yaroslavtsev, A.B., Solid electrolytes: main prospects of research and development, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 11, p. 1255.
9. Kochetova, N., Animitsa, I., Medvedev, D., Demin, A., and Tsiakaras, P., Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 73222.
10. Hyodo, J., Tsujikawa, K., Shiga, M., Okuyama, Y., and Yamazaki, Y., Accelerated discovery of proton-con-

- ducting perovskite oxide by capturing physicochemical fundamentals of hydration, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, no. 8, p. 2985.
11. Zhou, Y., Shiraiwa, M., Nagao, M., Fujii, K., Tanaka, I., Yashima, M., Baque, L., Basbus, J., Moggi, L., and Skinner, S., Protonic conduction in the BaNdInO₄ structure achieved by acceptor doping, *Chem. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 2139.
 12. Shiraiwa, M., Kido, T., Fujii, K., and Yashima, M., High-temperature proton conductors based on the (110) layered perovskite BaNdScO₄, *J. Mat. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 8607.
 13. Troncoso, L., Arce, M.D., Fernandez-Diaz, M.T., Moggi, L.V., and Alonso, J.A., Water insertion and combined interstitial-vacancy oxygen conduction in the layered perovskites La_{1.2}Sr_{0.8-x}Ba_xInO_{4+d}, *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, p. 6087.
 14. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Korona, D., Incorporation and conduction of protons in Ca, Sr, Ba-doped BaLaInO₄ with Ruddlesden-Popper Structure, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 1668.
 15. Tarasova, N., Animitsa, I., Galisheva, A., and Pryakhina, V., Protonic transport in the new phases BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_{4.05} (M=Ti, Zr) with Ruddlesden-Popper structure, *Solid State Sci.*, 2020, vol. 101, p. 106121.
 16. Tarasova, N., Animitsa, I., and Galisheva, A., Electrical properties of new protonic conductors Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x} with Ruddlesden-Popper structure, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 1497.
 17. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Improvement of oxygen-ionic and protonic conductivity of BaLaInO₄ through Ti doping, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 5075.
 18. Tarasova, N., Galisheva, A., and Animitsa, I., Ba²⁺/Ti⁴⁺ co-doped layered perovskite BaLaInO₄: the structure and ionic (O₂⁻, H⁺) conductivity, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, p. 16868.
 19. Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., and Korona, D., Hydration and the state of oxygen-hydrogen groups in the complex oxide BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.1} with the Ruddlesden-Popper structure, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2020, vol. 94, p. 818.
 20. Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., and Dmitrieva, A., The Effect of donor doping on the ionic (O₂⁻, H⁺) transport in novel complex oxides BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x} with the Ruddlesden-Popper structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 962.
 21. Murakami, T., Hester, J., and Yashima, M., High proton conductivity in Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃, a hexagonal perovskite-related oxide with intrinsically oxygen-deficient layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, p. 11653.
 22. Shpanchenko, R.V., Abakumov, A.M., Antipov, E.V., Nistor, L., Van Tendeloo, G., and Amelinckx, S., Structural study of the new complex oxides Ba_{5-y}Sr_yR_{2-x}Al₂Zr_{1+x}O_{13+x/2} (R = Gd-Lu, Y, Sc), *J. Solid State Chem.*, 1995, vol. 118, p. 180.
 23. Matsuzaki, K., Saito, K., Ikeda, Y., Nambu, Y., and Yashima, M., High Proton Conduction in the Octahedral Layers of Fully Hydrated Hexagonal Perovskite-Related Oxides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2024, vol. 146, p. 18544.
 24. Andreev, R., Korona, D., Anokhina, I., and Animitsa, I., Proton and oxygen-ion conductivities of hexagonal perovskite Ba₅In₂Al₂ZrO₁₃, *Materials*, 2022, vol. 15, no. 11, p. 3944.
 25. Andreev, R.D., Anokhina, I.A., Korona, D.V., Gilev, A.R., and Animitsa, I.E., Transport properties of In³⁺- and Y³⁺-doped hexagonal perovskite Ba₅In₂Al₂ZrO₁₃, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 190.
 26. Andreev, R.D. and Animitsa, I.E., Protonic transport in the novel complex oxide Ba₅Y_{0.5}In_{1.5}Al₂ZrO₁₃, *Ionics*, 2023, vol. 29, no. 11, p. 4647.
 27. Andreev, R.D., Korona, D.V., Vlasov, M.I., and Animitsa, I.E., Protonic ceramics Ba₅In_{2-x}Y_xAl₂ZrO₁₃ with the perovskite-related hexagonal structure for solid oxide fuel cells: synthesis, optical band gap and transport properties, *Ceramics International*, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.227>
 28. Andreev, R. and Animitsa, I., Transport properties of intergrowth structures Ba₅In₂Al₂ZrO₁₃ and Ba₇In₆Al₂O₁₉, *Appl. Sci.*, 2023, vol. 13, no. 6, p. 3978.
 29. Shannon, R., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, vol. 32, p. 751.
 30. Tarasova, N. and Animitsa, I., Materials Al^{III}nInO₄ with Ruddlesden-Popper structure for electrochemical applications: relationship between ion (oxygen-ion, proton) conductivity, water uptake, and structural changes, *Materials*, 2022, vol. 15, no. 1, p. 114.
 31. Chebotin, V.N. and Perfilov, M.V., *Electrochemistry of solid electrolytes* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1978. 313 p.
 32. Sammells, A.F., Kendall, K.R., Navas, C., Thomas, J.K., Loye, H.C., Amsif, M., and Hayashi, H., Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 122, p. 1.

УДК 666.266.3

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНПРОВОДЯЩИХ СТЕКЛОЛ СИСТЕМЫ $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}^1$

© 2025 г. В. В. Томаев^{a, b, *}, Ю. С. Тверьянович^{b, **}, С. С. Луньков^b, С. А. Зайцева^{a, b}

^aСанкт-Петербургский технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: tvaza@mail.ru

**e-mail: tys@bk.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 08.10.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

Представлен анализ влияния концентрации селенида серебра на пластичность, взаимосвязь микротвердости и температуры размягчения, энергию связи атомов металла в халькогенидных стеклах системы $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$. Особое внимание обращено на кратное увеличение пластичности при увеличении содержания селенида серебра в халькогенидных стеклах. Наблюдаемые эффекты связываются с формированием металлофильных взаимодействий серебро–серебро. Исследования дополнены результатами импедансометрии в связи с тем, что металлофильные взаимодействия в халькогенидных стеклах могут активно влиять не только на температуру стеклования, но и на многие другие важные свойства, включая механизм электронной и ионной проводимости.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, селенид серебра, ионная проводимость, пластичность, металлофильные связи Ag–Ag, сетка стекла

DOI: 10.31857/S0424857025010043, EDN: DKSFOI

INFLUENCE OF METALLOPHILIC INTERACTIONS ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ION-CONDUCTING GLASS SYSTEMS $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}^2$

© 2025 V. V. Tomaev^{a, b}, Y. S. Tverjanovich^b, S. S. Lunkov^b, and S. A. Zaitseva^{a, b}

^aSt. Petersburg Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

^bSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: tvaza@mail.ru

**e-mail: tys@bk.ru

The influence of silver selenide concentration on plasticity, microfat and softening temperature interrelationship, energy of metal atoms in chalcogenide system $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$ was presented. Particular attention is paid to a multiple increase in plasticity with an increase in silver selenide content in chalcogenide glasses. The observed effects are associated with the formation of metallophilic interactions of silver-silver. The studies are supplemented by the results of impedancemetry, due to the fact that metallophilic interactions in chalcogenide glass can actively influence not only the glass transition temperature, but also many other important properties, including the mechanism of electronic and ion conductivity.

Keywords: chalcogenide glass, silver selenide, ionic conductivity, plasticity, metallophilic bonds Ag–Ag, glass mesh

¹ По материалам доклада на 17-м Международном Совещании “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 16–23 июня 2024 г.

² Based on the materials of the lecture at the 17th International Meeting “Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics”, Chernogolovka, June 16–23, 2024.

ВВЕДЕНИЕ

Гибкой электронике предрекают революцию в электронной промышленности 21-го века, поэтому неудивительно, что в настоящий момент это направление весьма интенсивно развивается [1–3]. Таким бурным изменениям способствуют не только удобство использования гибких устройств в технике, но и возможность размещения различных сенсоров на их основе непосредственно на контролируемых подвижных объектах, например на теле или одежде человека [4, 5]. На практике все компоненты гибких электронных устройств, включая функциональные компоненты, должны выдерживать многократные механические деформации для того, чтобы обеспечивать структурную и функциональную целостность, в том числе при температурах выше комнатных [6–8].

Необходимо отметить, что большинство известных неорганических полупроводников являются хрупкими при комнатной температуре [9–11], и для целей гибкой электроники мало подходят. Поэтому открытие пластичности полупроводника Ag_2S при комнатной температуре [12–14] является прорывом в решении этой давней дилеммы между механической деформируемостью и электрическими характеристиками и может открыть широкие возможности для более интенсивного развития гибкой электроники [15–17].

Полупроводниковые материалы, которые применяются в настоящий момент в гибкой электронике, можно разделить на три основные группы: неорганические – нанокристаллические [18–20], неорганические – аморфные [21–23] и органические [24–26]. Группа неорганических – нанокристаллических полупроводниковых материалов обладает относительно высокой стабильностью функциональных свойств, но малой гибкостью и пластичностью. Органические полупроводники достаточно пластичны, но их свойства сравнительно быстро деградируют. Неорганические – аморфные полупроводники, представленные в основном аморфным кремнием, занимают промежуточное положение в этом ряду, но имеют трудно регулируемые электронные свойства. Отдельной группой перспективных материалов, используемых в гибкой электронике, могли бы быть пластичные стеклообразные материалы [27–29]. Однако стеклообразные материалы, как правило, характеризуются высокой хрупкостью, что обуславливает их низкую устойчивость к механической нагрузке и перепадам температур [30].

Тем не менее обнаружено, что халькогенидные стекла с высоким содержанием серебра не только обладают значительной ионной проводимостью по серебру, но и, как было показано ранее [31–33], демонстрируют повышенную пластичность по сравнению с остальными халькогенидными стеклами. Последнее связано со способностью атомов серебра к формированию ненаправленных металлофильных связей при высокой их концентрации в сетке стекла.

С другой стороны, известно, что стекла, по сравнению с кристаллами, имеют ряд преимуществ: свойства плавно меняются с изменением состава, ионная проводимость выше проводимости кристалла того же состава, как неупорядоченные системы они мало восприимчивы к посторонним примесям, современные стекольные технологии позволяют изготовить на их основе изделия практически любой формы и т.д. [34, 35].

Тем не менее известно, что одним из востребованных материалов для создания гибких сенсоров являются пластичные кристаллические неорганические полупроводники на основе Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te [36–38], относящиеся к твердым электролитам и которые в настоящее время интенсивно исследуются для этих целей.

Обобщая вышесказанное, можно считать, что стекла, способные включать в свой состав без потери стеклообразующей способности не менее 20 мол. % халькогенида серебра, могут быть перспективными материалами, применяемыми в гибкой электронике. Отмеченные наблюдения могут обуславливать интерес к стеклам на основе Ag_2Se .

В работе [32] проведен анализ температуры стеклования халькогенидных стекол с ионной проводимостью в зависимости от содержания халькогенидов серебра. Здесь особенности изменения температуры стеклования материала на основе халькогенидов серебра объясняются сосуществованием ковалентных связей серебро-халькоген ($\text{Ag}-\text{Ch}$) и металлофильных связей серебро-серебро ($\text{Ag}-\text{Ag}$). При оценке степени связности сетки халькогенидного стекла традиционно принимается, что число связей, формируемых каждым атомом, совпадает с его степенью окисления. Однако проведенный анализ показал, что большое количество изученных халькогенидных стеклообразующих систем, содержащих серебро, демонстрирует общую взаимосвязь, позволяющую сделать вывод о том, что коэффициент связности серебра в халькогенидных стеклах существенно превышает его формальную степень окисления, поскольку серебро образует металлофильные связи в дополнение к ковалентным.

Ожидая, что металлофильные взаимодействия влияют не только на температуру стеклования, но и на многие другие важные свойства этих стекол, включая ионную проводимость, авторы провели измерения проводимости в зависимости от концентрации селенида серебра в стеклах системы $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$.

Выбор данной системы для исследований был обусловлен следующими соображениями.

Авторы работы [39], исследуя стекла системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$, убедительно подтвердили предположение о высокой координации серебра в халькогенидных стеклах, ведущей к соответствующему изменению свойств стекол, в частности температуры размягчения T_g . По этим данным, замена Sb_2Se_3 на Ag_2Se ведет к существенному росту T_g .

Учитывая то, что введение Ag_2Se в стекло системы $\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ приводит к значительному увеличению пластичности [32], авторы настоящей статьи повышенное внимание уделили изучению этой системы.

Кроме этого, концепция существования металлофильных связей в халькогенидных стеклах является новой и поэтому нуждается во всестороннем рассмотрении и дополнительных обоснованиях.

Согласно нашим данным [33], полученным для стекол системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Sb}_2\text{Se}_3)-\text{GeSe}_2$, T_g при замене селенидов даже трехвалентных металлов на Ag_2Se не уменьшается.

Рассматривая более подробно данные, полученные нами в работе [33], можно предположить, что GeSe_2 , как соединение, содержащее металл с максимальным координационным числом в исследуемой стеклообразующей системе, и будет в основном определять величину T_g . Здесь же был сделан вывод о том, что Ag_2Se в составе исследованных стекол оказывает такое же влияние на величину T_g , как и селениды трехвалентных металлов As и Sb. Это согласуется с выводом авторов [40] о том, что средняя координация атомов в стеклообразных нанообластях состава Ag_2Se близка к 2.4.

В работе [31] представлена зависимость пластичности синтезированных нами стекол системы $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$ от концентрации Ag_2Se , рассчитанной с использованием соотношения Милмана [41]. Наблюдаемое увеличение пластичности может способствовать значительному улучшению функциональных свойств, в частности улучшать устойчивость к перепадам температуры и иметь хорошие перспективы для использования в гибкой электронике.

Таким образом, на основании представленного краткого обзора стекол, авторами для исследований выбрана система $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$, проявляющая высокую пластичность и перспективная для использования в гибкой электронике.

Целью настоящей работы является развитие концепции металлофильных взаимодействий атомов серебра в халькогенидных стеклах, изучение их влияния на энергию межатомных взаимодействий методом РФЭС и на ионный транспорт, по данным импедансной спектроскопии. Указанные результаты обсуждаются во взаимосвязи с экспериментальными результатами по температуре размягчения и пластичности стекол.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез стекол (СС). Халькогенидные стекла синтезировались из простых веществ и содержали следующее количество основного компонента: Sb (99.995%), Se (99.997%), Ag (99.990%) и Ge (99.999%) по методике, представленной в работе [42]. Были синтезированы следующие составы образцов с соответствующей нумерацией: (0) $x = 0.00$; (1) $x = 0.05$; (2) $x = 0.10$; (3) $x = 0.15$; (4) $x = 0.20$; (5) $x = 0.25$; (6) $x = 0.30$; (7) $x = 0.35$; и (8) $x = 0.40$; (9) $x = 0.45$. Для каждого случая компоненты соответствующего состава помещались в кварцевые ампулы, которые затем откачивались до давления 10^{-4} мм рт. ст. и запаивались. Это гарантировало постоянство состава стекла в процессе изготовления. Для всех составов синтез проводился в муфельной печи при температуре 900°C в течение 3 ч при постоянном перемешивании. С целью увеличения скорости охлаждения ампулы помещали в ледяную воду сразу после синтеза. Все использованные методы исследования, за исключением импедансной спектроскопии, не предъявляют специальных требований к форме образцов. Образцы для импедансной спектроскопии отжигались, а затем обрабатывались для получения плоскопараллельных пластин толщиной 3 мм.

Рентгеноструктурный анализ (РФА). Рентгенофазовый анализ всех синтезированных стекол был проведен по методике, представленной в работе [42], с помощью дифрактометра ARL X'TRA в режиме θ - 2θ -сканирования (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ-60^\circ$, при шаге сканирования 0.04° и времени экспозиции 2 с на точку. Данная методика, несмотря на дискуссионное мнение относительно ее полезности для исследования структуры стекол, давно находится в поле зрения исследователей [43, 44].

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Для измерения величины T_g стекол использовался дифференциальный сканирующий калориметр высокой чувствительности Netzsch DSC204 F1 Phoenix с μ -сенсором [45]. Концепция измерительной камеры основана на однородном нагревании дискового μ -сensors с целью получения стабильной и воспроизводимой базовой линии, на эффективной системе охлаждения. Стекла исследуемых составов предварительно измельчались в агатовой ступке и помещались в алюминиевый тигель. Анализ проводился в диапазоне температур 30–350°C, а скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Вместе с высокой точностью по температуре μ -сенсор обеспечивает высокий уровень чувствительности, который до сих пор в калориметрии являлся недостижимым.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Метод фотоэлектронной спектроскопии, основанный на явлении фотоэффекта, является современным методом исследования заполненных электронных состояний в твердом теле и способен дать дополнительную информацию о свойствах исследуемых стекол [46].

Для проведения измерений стекол исследуемых составов методом РФЭС были использованы: аналитический модуль фотоэлектронной спектроскопии платформы “Нанолаб” и комплексный фотоэлектронный и растровый фотоэлектронный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi.

Импедансная спектроскопия (ИС). Измерения стекол исследуемых составов проводили методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметра Elins Z-1000P (ООО “Элинс”, Россия) в двухконтактной ячейке с обратимыми электродами из Ag в диапазоне частот 1–10⁶ Гц [47]. Образцы стекла в виде куба с размером стороны 3 мм были тщательно отполированы. На противоположные грани всех стекол в качестве обратимого электрода была нанесена серебряная паста. Все измеренные годографы импеданса обрабатывали с помощью специальной программы ZView и графического пакета программ Origin фирмы OriginLab Corporation. Из полученных данных определяли сопротивление образца и рассчитывали удельную электропроводность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в состав халькогенидных стекол соединений одновалентных металлов приводит к уменьшению среднего числа связей, прихо-

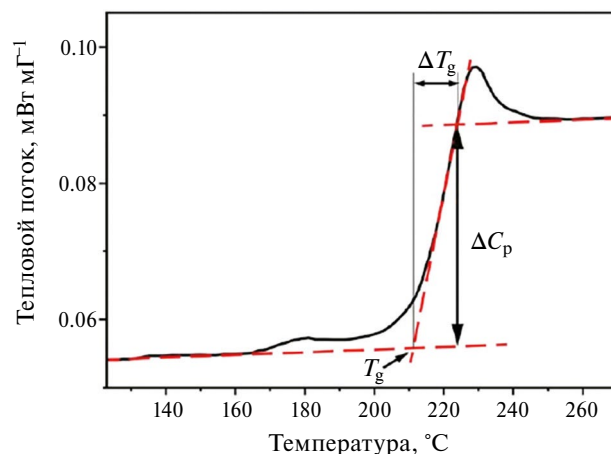


Рис. 1. DSC-кривая образца стекла с $x = 0.30$, показывающая, как определить значения T_g , ΔC_p и ΔT_g на основании графика.

дящегося на один атом. Тем самым происходит уменьшение степени связности сетки стекла. Результатом является быстрое снижение T_g . При возрастании концентрации Ag_2Se до 20 мол. % появляется вероятность формирования атомами серебра не только ковалентных связей с селеном, но и металлофильных взаимодействий друг с другом. Это приводит к существенному замедлению снижения величины T_g . В результате стекло, содержащее 40 мол. % Ag_2Se имеет $T_g = 200^\circ C$. Это больше, чем температура размягчения, которую имеют такие классические халькогенидные стекла, как As_2S_3 и As_2Se_3 .

Синтез стекол. Все синтезированные образцы стекла имели черный цвет и типичный раковистый излом.

Рентгенофазовый анализ. По результатам рентгенофазового анализа всех синтезированных стекол, системы дифрактограммы содержат исключительно широкие аморфные пики (гало), характерные для стеклообразных материалов, что подтверждает отсутствие кристаллических включений. Исключением является 9-й образец, содержащий, по данным РФА, кристаллические включения.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). На рис. 1 показана измеренная кривая ДСК образца стекла, имеющая состав $x = 0.30$. Эффект размягчения стекла характеризуется хорошим разрешением, что позволяет (как показано на рис. 1) анализировать зависимости от концентрации не только самой температуры размягчения стекла (T_g).

На рис. 2 по данным ДСК показана зависимость температуры стеклования от concentra-

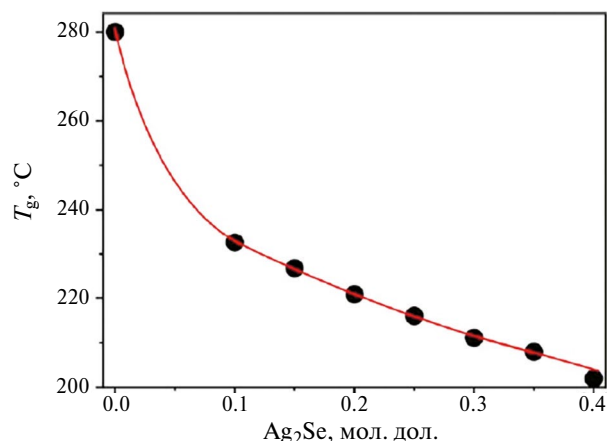


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования, определенной методом ДСК для стекол исследованной системы, от концентрации Ag₂Se.

ции Ag₂Se. Значение T_g стекла, не содержащего Ag₂Se, составляет 280°C и удовлетворительно согласуется с литературными данными [48].

Фотоэлектронная спектроскопия. РФЭС всех элементов (за исключением спектров Ag) состоит из нескольких линий. Поэтому после деконволюции спектра рассчитывалась концентрационная зависимость средневзвешенной энергии связи всего спектра для каждого элемента по формуле

$$E_s = \frac{\sum_i E_i A_i}{\sum_i A_i},$$

где E_i — положение максимума i -й полосы спектра; A_i — ее интегральная относительная интенсивность.

Полученные зависимости энергии связи (E_s) каждого элемента, входящего в состав стекла, от концентрации Ag₂Se приведены на рис. 3.

Согласно представленным результатам, можно сделать следующие предположения.

Энергия связи Sb (рис. 3а) практически не зависит от состава стекла. Энергия связи остальных элементов (рис. 3б–3г) растет при увеличении содержания серебра. Соотношение концентраций селенидов сурьмы и германия при этом не меняется. Поэтому можно считать, что изменения связаны именно с ростом содержания Ag₂Se.

РФА не обнаружил кристаллических включений в стеклах с $x \leq 0.4$. При $x = 0.45$ появляются кристаллические включения соединения Ag₈GeSe₆. Поэтому можно предположить, что рост E_s для Ag, Ge, Se является результатом формирования тройных структурных единиц указанного соединения в сетке стекла. Однако содержание GeSe₂ в стекле с $x = 0$ высокое (73 мол. %). Поэтому для первых же

добавок Ag₂Se отсутствуют трудности формирования структурных единиц соединения Ag₈GeSe₆ и E_s^{Ag} не должен зависеть от состава. С другой стороны, E_s^{Ge} должен линейно расти вместе с увеличением содержания Ag₂Se. Наблюдаемые же изменения E_s для Ag, Ge, Se имеют нулевую производную при малых содержаниях Ag₂Se. Это означает, что эффект описывается степенной зависимостью от содержания Ag₂Se с показателем степени не меньше 2. Этому требованию удовлетворяют металлофильные взаимодействия Ag–Ag.

Таким образом, E_s^{Ag} растет с ростом содержания серебра благодаря металлофильным взаимодействиям Ag–Ag. По индукционному механизму указанный рост распространяется и на элементы, находящиеся в первой и второй координационных сферах серебра. К этим элементам относятся селен и германий. Сурьма в их число не входит, так как в стекле формируются структурные единицы соединения на основе Ag, Ge, Se, не включающего Sb. Это соединение выделяется в самостоятельную кристаллическую фазу при кристаллизации сплавов в результате превышения критического содержания Ag₂Se.

Импедансная спектроскопия. Измеренные зависимости мнимой части импеданса Z'' от реальной Z' имеют типичный вид для твердых электролитов (рис. 4).

На основании этого полученные экспериментальные значения удельного активного сопротивления были отнесены к ионной проводимости.

По результатам импедансной спектроскопии была найдена зависимость удельного сопротивления от содержания Ag₂Se в стекле (x). Согласно уравнениям, предложенным для описания транспорта однозарядных катионов в халькогенидных стеклах [49, 50]: $\lg R \sim -\sqrt[3]{M}$ (где R — удельное сопротивление, M — атомная доля однозарядного катиона. Построенные в указанных координатах экспериментальные данные, представленные на рис. 5, демонстрируют выполнение данного соотношения.

Причем экстраполяция найденной зависимости к концентрации серебра, соответствующей составу Ag₂Se, дает значение удельного сопротивления 54 Ом см. Учитывая, что речь идет не о кристаллическом соединении указанного состава, а о гипотетическом стекле, это значение удельного сопротивления можно считать разумным.

Полученные годографы импеданса, представляют собой полуокружности, центр которых находится ниже оси абсцисс. Причиной этого, как известно, является флуктуационный разброс зна-

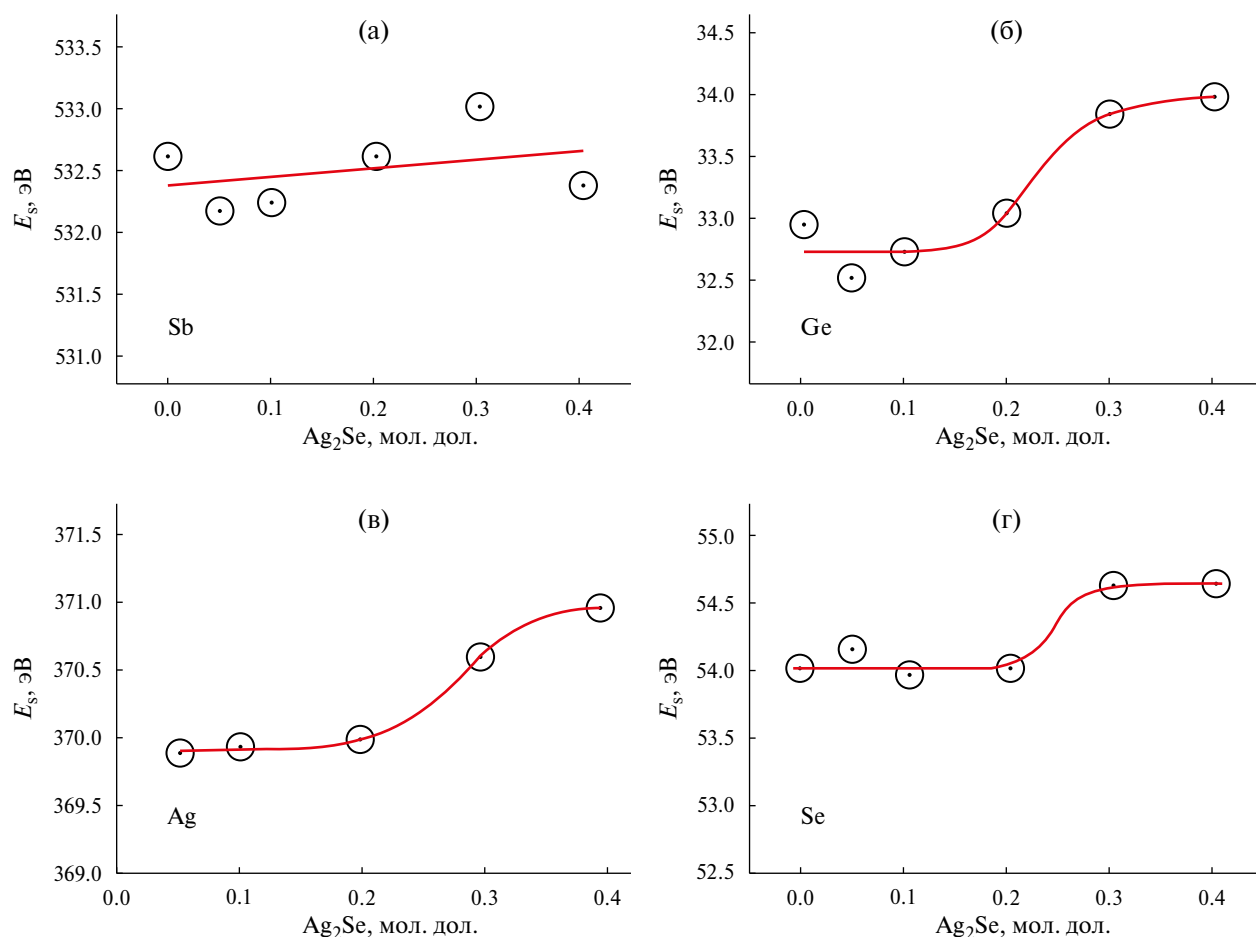


Рис. 3. Зависимость средневзвешенной энергии связи каждого элемента в стеклах системы $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$ от концентрации Ag_2Se .

чений характеристического времени τ , описывающего соответствующий годограф (обратной величины частоты напряжения, соответствующей максимальному значению мнимой части годографа). Чем шире разброс τ , тем ниже расположен центр окружности годографа. Флуктуационная природа свойственна стеклообразному состоянию.

Флуктуации τ можно сопоставить флуктуацию потенциальных барьеров, преодолеваемых катионами в процессе своей миграции. Величина этих замороженных флуктуаций определяется температурой формирования стекла (T_g). Для изученных стекол с x , изменяющимся от 0.2 до 0.4, отклонение T_g от его среднего значения в этом интервале концентраций составляет $\pm 2\%$. Это позволяет считать флуктуацию высоты потенциальных барьеров величиной постоянной. Сама же высота потенциальных барьеров, зависящая от концентрации Ag_2Se , меняется существенно, приводя и к существенному изменению логарифма удельного сопротивления.

Отсюда можно заключить, что относительная роль флуктуаций τ будет возрастать с ростом концентрации Ag_2Se и уменьшением R .

Параметром, численно характеризующим смещение центра окружности (и, соответственно, флуктуацию τ) независимо от величины удельного сопротивления, является тангенс угла ($\text{tg}\alpha$), образованного абсциссой и радиусом окружности, проведенным в точку ее пересечения с абсциссой.

Ниже, на рис. 6 приведена зависимость логарифма $\text{tg}\alpha$ от логарифма удельного сопротивления.

Как и предполагалось, рост удельного сопротивления стекол сопровождается снижением роли флуктуационного разброса характеристических времен годографов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты и, в частности, пороговый характер роста энер-

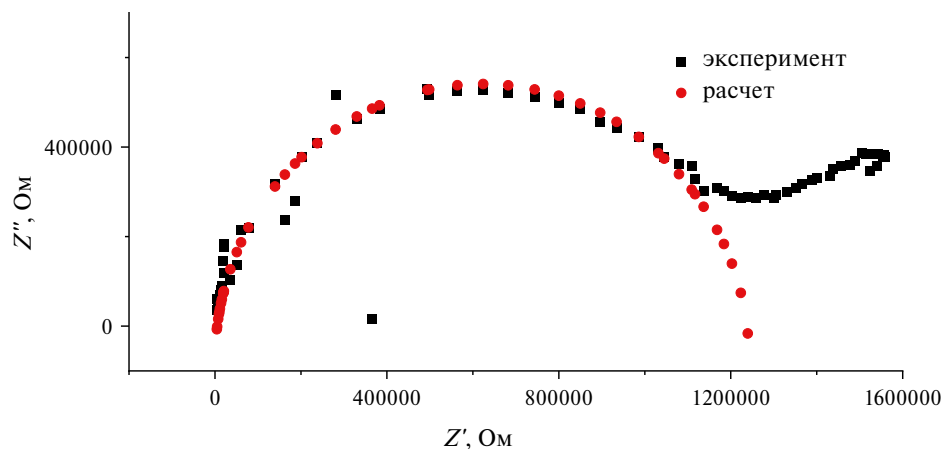


Рис. 4. Зависимость мнимой части импеданса от реальной для стекла с $x=0.4$. Черные точки — экспериментальные данные; красные точки — результат аппроксимации.

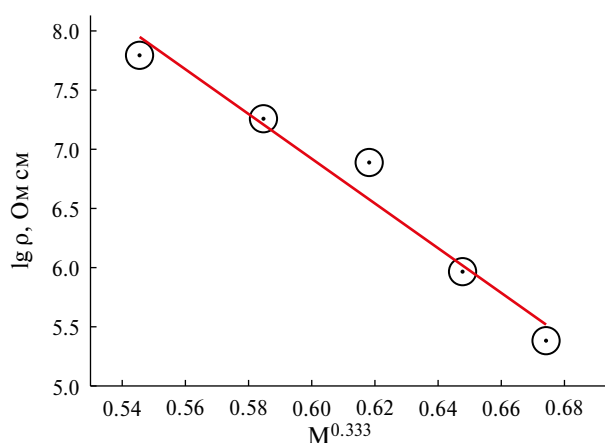


Рис. 5. Зависимость логарифма удельного сопротивления стекол системы $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$ от кубического корня из атомной доли серебра.

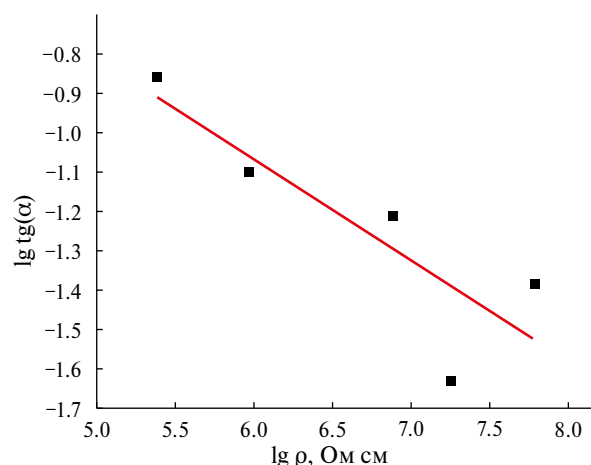


Рис. 6. Зависимость логарифма $\text{tg } \alpha$ от логарифма удельного сопротивления стекол системы $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$.

гии связи Ge, Se и Ag при увеличении содержания последнего подтверждают формирование металлофильных связей Ag–Ag в стеклах системы $(1-x)(0.27\text{Sb}_2\text{Se}_3-0.73\text{GeSe}_2)-x\text{Ag}_2\text{Se}$ при концентрации Ag_2Se выше 20 мол. %. Вместе с тем каких-либо особенностей в поведении концентрационной зависимости ионной проводимости обнаружить не удалось. По-видимому, это связано со следующими обстоятельствами. Ag_2Se , халькогенидные стекла вообще, включая стекла исследованной системы, образованы ковалентными химическими связями металл–халькоген с долей ионности менее 10%. Благодаря этому отсутствует сильное кулоновское отталкивание между атомами серебра, что делает возможным их сближение и формирование металлофильного взаимодействия. Для ионного переноса атом Ag должен приоб-

рести электрический заряд, что приведет к распаду металлофильного взаимодействия. Таким образом, на движение ионов Ag металлофильное взаимодействие не оказывает влияния. Однако нельзя исключить его вклад в процесс перехода атомов серебра из ковалентносвязанного состояния с минимальным эффективным зарядом в состояние с целочисленным зарядом, участвующее в ионном транспорте.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 24-23-00140.

Измерения свойств материалов проводились в Научном парке Санкт-Петербургского государственного университета (Междисциплинарный РЦ по направлению “Нанотехнологии”,

РЦ Рентгенодифракционные методы исследования, РЦ Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, РЦ Физические методы исследования поверхности, РЦ диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники) и инжиниринговом центре Санкт-Петербургского технологического института (технического университета).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen, K., Pan, J., Yin, W., Ma, C., and Wan, L., Flexible electronics based on one-dimensional inorganic semiconductor nanowires and two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Chinese Chem. Letters*, 2023, vol. 34, 108226, 16 p.
- Chen, H., Wei, T.-R., Zhao, K., Qiu, P., Chen, L., He, J., and Shi, X., Room-temperature plastic inorganic semiconductors for flexible and deformable electronics, *InfoMat*, 2021, vol. 3, p. 22.
- Li, H., Cao, Y., Wang, Z., and Feng, X., Flexible and stretchable inorganic optoelectronics, *Optical Mater. Express*, 2019, vol. 9, no. 10, p. 4024.
- Gao, W., Ota, H., Kiriya, D., Takei, K., and Javey, A., Flexible Electronics toward Wearable Sensing, *Acc. Chem. Res.*, 2019, vol. 52, p. 523.
- Hu, J., Dun, G., Geng, X., Chen, J., Wu, X., and Ren, T.-L., Recent progress in flexible micro-pressure sensors for wearable health monitoring, *Nanoscale Adv.*, 2023, vol. 5, p. 3131.
- Kim, J., Lee, J., Son, D., Choi, M. K., and Kim, D.H., Deformable devices with integrated functional nanomaterials for wearable electronics, *Nano Convergence*, 2016, vol. 3, no. 4, p. 13.
- Vu, C.C., Kim, S.J., & Kim, J., Flexible wearable sensors – an update in view of touch-sensing, *Sci. and Technol. Adv. Mater.*, 2021, vol. 22, no. 1, p. 26.
- Amani, A. M., Tayebi, L., Abbasi, M., Vaez, A., Kamyab, H., Chelliapan, S., and Vafa, E., The Need for Smart Materials in an Expanding Smart World: MXene-Based Wearable Electronics and Their Advantageous Applications, *ACS Omega*, 2024, vol. 9, no. 3, p. 3123.
- Pisula, W., Inorganic Semiconductors in Electronic Applications, *Electron. Mater.*, 2023, vol. 4, p. 136.
- Wang, S., Sun, M., and Hung, N.T., Advanced Inorganic Semiconductor Materials, *Inorganics*, 2024, vol. 12, p. 81.
- Sun, Y. and Rogers, J. A., Inorganic Semiconductors for Flexible Electronics, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 1897.
- Shi, X., Chen, H., Hao, F., Liu, R., Wang, T., Qiu, P., Burkhardt, U., Grin, Y., and Chen, L., Room-temperature ductile inorganic semiconductor, *Nature Mater.*, 2018, vol. 17, p. 421.
- Liang J., Wang T., Qiu P., Yang S., Ming C., Chen H., Song Q., Zhao K., Wei T.-R., Ren D., Sun Y.-Y., Shi X., He J., Chen L., Flexible thermoelectrics: from silver chalcogenides to full-inorganic devices, *Energy & Environmental Sci.*, 2019, vol. 17, no. 8, p. 9.
- Min, Zhu, Xiao-Lei, Shi, Hao, Wu, Qingfeng, Liu, and Zhi-Gang, Chen, Advances in Ag₂S-based thermoelectrics for wearable electronics: Progress and perspective, *Chem. Engineering J.*, 2023, vol. 475, p. 146194. 17 p.
- Sadovnikov, S.I., Kostenko, M.G., Gusev, A.I., and Lukoyanov, A.V., Low-Temperature Predicted Structures of Ag₂S (Silver Sulfide), *Nanomaterials*, 2023, vol. 13, p. 2638. 21 p.
- Ge, B., Li, R., Zhu, M., Yu, Y., and Zhou, C., Deformation Mechanisms of Inorganic Thermoelectric Materials with Plasticity, *Adv. Energy Sustainability Res.*, 2024, vol. 5, p. 2300197. 11 p.
- Zhu, Y., Liang, J.-S., Shi, X., and Zhang, Z., Full-Inorganic Flexible Ag₂S Memristor with Interface Resistance—Switching for Energy-Efficient Computing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, vol. 14, p. 43482.
- Wong, W.S. and Salleo, A., eds. Flexible Electronics: Materials and Applications William S. Wong and Alberto Salleo, eds. Springer. ISBN 978-0-387-74362-2, 2009. 462 p.
- Kim, D.-H., Lu, N., Ghaffari, R., and Rogers, J.A., Inorganic semiconductor nanomaterials for flexible and stretchable bio-integrated electronics, *NPG Asia Materials*, 2012, vol. 4, 9 p.
- Wang, C., Cheng, R., Liao, L., and Duan, X., High performance thin film electronics based on inorganic nanostructures and composites, *Nano Today*, 2013, vol. 8, p. 514.
- Jang, H.-J., Lee, K. J., Jo, K.-W., Katz, H.E., Cho, W.-J., and Shin, Y.-B., Top-down Fabrication and Enhanced Active Area Electronic Characteristics of Amorphous Oxide Nanoribbons for Flexible Electronics, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, p. 5728. 9 p.
- Martinez, R.V., Flexible Electronics: Fabrication and Ubiquitous Integration, *Micromachines*, 2018, vol. 9, p. 605.
- Gupta, S., Navaraj, W. T., Lorenzelli, L., and Dahiya, R., Ultra-thin chips for high-performance flexible electronics, *npj Flex Electronics*, 2018, vol. 8, 17 p.
- Li, L., Han, L., Hu, H., and Zhang, R., A review on polymers and their composites for flexible electronics, *Mater. Adv.*, 2023, vol. 4, p. 726.
- Ling, H., Liu, S., Zheng, Z., and Yan, F., Organic Flexible Electronics, *Small Methods*, 2018, vol. 2, p. 1800070. 33 p.

26. Liu, H., Liu, D., Yang, J., Gao, H., and Wu, Y., Flexible Electronics Based on Organic Semiconductors: from Patterned Assembly to Integrated Applications, *Small*, 2023, vol. 19, p. 2206938. 27 p.
27. Patent US2016/0002103 A1. Chemically Toughened Flexible Ultrathin Glass. Inventor: Xi Wang, Feng He, Jose Zimmer. Pub. No.: US2016/0002103 A1. Pub. Date: Jan. 7, 2016. 2016-01-07. Publ. US20160002103A1. CO3C5/00 (2006.01).
28. Langgemach, W., Baumann, A., Ehrhardt, M., Preußner, T., and Rädlein, E., The strength of uncoated and coated ultra-thin flexible glass under cyclic, *AIMS Mater. Sci.*, 2024, vol. 11, no. 2, p. 343.
29. Garner, S., Glaesemann, S., and Li, X., Ultra-slim flexible glass for roll-to-roll electronic device fabrication, *Appl. Phys. A*, 2014, August. DOI: 10.1007/s00339-014-8468-2
30. Yan, J., Zhou, T., Masuda, J., and Kuriyagawa, T., Modeling high-temperature glass molding process by coupling heat transfer and viscous deformation analysis, *Precision Engineering*, 2009, vol. 33, p. 150.
31. Tveryanovich, Y.S., Fazletdinov, T.R., Tverjanovich, A.S., Fadin, Y.A., and Nikolskii, A.B., Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Responsible for Their High Plasticity, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol. 90, no. 11, p. 2203.
32. Tveryanovich, Yu.S., Fazletdinov, T.R., Tverjanovich, A.S., Pankin, D.V., Smirnov, E.V., Tolochko, O.V., Panov, M.S., Churbanov, M.F., Skripachev, I.V., and Shevelko, M.M., Increasing the Plasticity of Chalcogenide Glasses in the System $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$, *Chem. Mater.*, 2022, vol. 34, no. 6, p. 2743.
33. Tveryanovich, Yu.S., Fazletdinov, T.R., and Tomaev, V.V., *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, no. 8, p. 567.
34. Borisova, Z., *Glassy Semiconductors*, Springer US, 1981, 506 p.
35. Tveryanovich, Yu.S., Some ideas in chemistry and physics of chalcogenide glass, p. 147–157 // *International year of glass in Russia*. Scientific conference proceedings, 2022. ISBN: AIIR. 190 c. ISBN 978-5-906224-14-9
36. Yang, D., Shi, X.-L., Li, M., Nisar, M., Mansoor, A., Chen, S., Chen, Y., Li, F., Ma, H., Liang, G.X., Zhang, X., Liu, W., Fan, P., Zheng, Z., and Chen, Z.-G., Flexible power generators by Ag_2Se thin films with record-high thermoelectric performance, *Nature Commun.*, 2024, vol. 1, no. 5, p. 923. 11 p.
37. Yang, Q., Yang, S., Qiu, P., Peng, L., Wei, T.-R., Zhang, Z., Shi, X., and Chen, L., Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors, *Science*, 2022, vol. 377, no. 8, p. 854.
38. Evarestov, R.A., Panin, A.I., and Tverjanovich, Y.S., Argentophilic interactions in argentum chalcogenides: First principles calculations and topological analysis of electron density, *J. Comput. Chem.*, 2021, vol. 42, no. 4, p. 242.
39. Vassilev, V.S., Boycheva, S.V., and Ivanova, Z.G., Glass formation and physicochemical properties of the $\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Ag}_2\text{Se}(\text{ZnSe})$ systems, *J. Mater. Sci. Letters*, 1998, vol. 17, p. 2007.
40. Olekseyuk, I.D., Kogut, Yu.M., Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Gorgut, G.P., Kus'ko, O.P., Pekhnyo, V.I., and Volkov, S.V., Glass-formation in the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se}-\text{GeSe}_2$ systems, *Chem. Met. Alloys*, 2009, vol. 2, p. 146.
41. Milman, Y. V., Galanov, B. A., and Chugunova, S.I., Plasticity characteristic obtained through hardness measurement, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1993, vol. 41, no. 9, p. 2523.
42. Tveryanovich, Y.S., Fokina, S.V., Borisov, E.N., and Tomaev, V.V., Preparation of films of vitreous solid electrolyte $(\text{GeSe}_2)_{30}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{30}(\text{AgI})_{40}$ using laser ablation method, *Glass Phys. Chem.*, 2015, vol. 41, p. 440.
43. Tomaev, V.V., Tveryanovich, Yu.S., Balmakov, M.D., Zvereva, I.A., and Missyul, A.B., Ionic Conductivity of Ionic Conductivity of $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{AgHal})_x$ (Hal = I, Br) Nanocomposites Glass Physics and Chemistry, *Glass Phys. Chem.*, 2010, vol. 36, no. 4, p. 455.
44. Kitaigorodskii, A. I., Glass structure and methods of its investigation by means of X-ray structural analysis, *UFN*, 1938, vol. 19, no. 2, p. 201.
45. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/>
46. Briggs, D., *Surface analysis by the methods of Ohm and X-ray photoelectronic spectroscopy*. M.: Mir, 1984, 140 p.
47. Astafiev, E. A. and Shkerin, S. H., Instruments for impedance measurement: the relationship of price-quality-functionality, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2008, vol. 58, p. 150.
48. Olivier, M., Tchahame, J. C., Němec, P., Chauvet, M., Besse, V., Cassagne, C., Boudebs, G., Renversez, G., Boidin, R., Baudet, E., and Nazabal, V., Structure, Nonlinear Properties, and Photosensitivity of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ Glasses, *Opt. Mater. Express*, 2014, vol. 4, p. 525.
49. Tveryanovich, Yu.S., Aleksandrov, V.V., Murin, I.V., and Nedoshovenko, E.G., Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1999, vol. 256–257, p. 237.
50. Bychkov, E.A., Tveryanovich, Yu.S., and Vlasov, Yu.G., Ion Conductivity and Sensors. In *Semiconductors and Semimetals*, 2004, V. 80, "Semiconducting Chalcogenide Glasses III", p. 103–168.

УДК 541.135.4

КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ Al- И Ta-ЗАМЕЩЕННОГО $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ¹

© 2025 г. Г. Б. Куншина^{а, *}, И. В. Бочарова^а, А. А. Белов^б, О. О. Шичалин^б, Е. К. Папынов^б

^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья — обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

^бДальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*e-mail: g.kunshina@ksc.ru

Поступила в редакцию 02.07.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Синтезированы монофазные порошки кубической модификации номинального состава $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Al–LLZO) и $\text{Li}_{6.52}\text{Al}_{0.08}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (Ta–LLZO), из которых методом искрового плазменного спекания получены плотные (~97–98%) керамические образцы твердого электролита с повышенной устойчивостью на воздухе. Достигнуты высокие показатели Li-ионной проводимости ($4\text{--}6 \times 10^{-4}$ См/см), соответствующие мировому уровню.

Ключевые слова: твердый электролит, цирконат лития-лантана, плазменно-искровое спекание, кубическая модификация, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857025010052, EDN: DKRTWN

CONSOLIDATION OF Al AND Ta-SUBSTITUTED $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ POWDERS WITH LITHIUM-ION CONDUCTIVITY BY SPARK PLASMA SINTERING²

© 2025 G. B. Kunshina^{а, *}, I. V. Bocharova^а, A. A. Belov^б, O. O. Shichalin^б, and E. K. Papynov^б

^аTananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

^бFar Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

*e-mail: g.kunshina@ksc.ru

Monophase powders of cubic modification with nominal composition $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Al–LLZ) and $\text{Li}_{6.52}\text{Al}_{0.08}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (Ta–LLZ) were synthesized. Dense (~97–98%) ceramic samples of solid electrolyte with increased stability in air were obtained from these powders by spark plasma sintering. High Li-ion conductivity ($4\text{--}6 \times 10^{-4}$ S/cm) corresponding to the world level have been achieved.

Keywords: solid electrolyte, lithium lanthanum zirconate, plasma spark sintering, cubic modification ionic conductivity

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие интенсивно изучаются неорганические твердые электролиты с высокой проводимостью по иону Li^+ с целью

использования их в качестве мембран, композитных электродов и электролитов в твердотельных электрохимических устройствах [1, 2]. Твердые электролиты обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкими и полимерными материалами, так как характеризуются высокой механической прочностью, химической и термической устойчивостью. Использование твердых электролитов может существенно повысить безопасность литий-ионных аккумуляторов

¹ По материалам доклада на 17-м Международном Собрании “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”, Черногоровка, 16–23 июня 2024 г.

² Based on the materials of the lecture at the 17th International Meeting “Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics”, Chernogolovka, June 16–23, 2024.

Таблица 1. Режимы твердофазного спекания таблеток Al–LLZO

I стадия (скорость нагрева 10 град/мин)		II стадия (скорость нагрева 2 град/мин)			Суммарное время термообработки, ч	ρ , %
t , °C	Время нагрева, мин	t , °C	Время нагрева, мин	Выдержка, ч		
20–1100	110	1100–1150	25	4	6	75
				6	8	76–78
20–1050	105	1050–1100	25	8	10	72
		1050–1150	50	6	8.5	79
		1050–1150	50	8	10.5	76–77
20–1000	100	1000–1100	50	8	10.5	74–79
				12	14.5	76–77
20–1200	180	1200		7	10	80
20–900	90	900–1150	125	8	11.5	74
		900–1200	150	8	12	73–74

(ЛИА) [3]. Перспективными с точки зрения величины ионной проводимости и стабильности считаются замещенные титанофосфаты и германофосфаты лития со структурой NASICON, твердые растворы на основе титанатов лития-лантана со структурой перовскита и представители нового семейства литийпроводящих твердых электролитов со структурой граната состава $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [4].

Структура граната $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ имеет две кристаллические модификации: тетрагональную и кубическую. Тетрагональный $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ содержит полностью упорядоченное распределение Li^+ и кристаллизуется в пространственной группе $I41/acd$. Кубический $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ кристаллизуется в пространственной группе $Ia\bar{3}d$ и демонстрирует неупорядоченное распределение ионов лития и вакансий, вызванные дефицитом лития. Литий-ионная проводимость тетрагональной модификации на два порядка ниже, чем у кубической. Кубическая модификация может быть стабилизирована частичным катионным замещением, для этого проводят легирование твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ионами Al^{3+} , Ga^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} и др. Наибольшее число исследований посвящено частичной замене Li^+ на Al^{3+} , который является недорогой легирующей добавкой, а также может быть непреднамеренно введен в структуру граната при отжиге в корундовых тиглях. Однако ион Al^{3+} блокирует позиции лития, что приводит к снижению концентрации Li^+ и замедлению диффузии Li^+ (в отличие от Ta^{5+} , который используется для замены Zr^{4+} , чтобы избежать уменьшения содержания Li^+).

Нами были синтезированы порошки Al-замещенного $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (A–LLZO) кубической модификации методом плавления шихты с последующим твердофазным отжигом, который заключается во взаимодействии компонентов шихты, состоящей из низкоплавких кристаллогидратов $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [5–7]. Порошки прессовали в таблетки без связующих компонентов в пресс-форме диаметром 12 мм усилием 100 МПа и спекали на воздухе при температуре 1100–1150°C в муфеле МИМП-3 с программным управлением под маточным порошком того же состава. Для последующего практического использования необходимо получить из этих порошков образцы с максимальной плотностью. Как отмечалось в указанных работах, классическим методом высокотемпературного 2-стадийного спекания с продолжительной выдержкой получить плотные образцы не удалось (табл. 1).

Максимальная плотность не превышала 80% (даже с применением предварительной механоактивации порошков на центробежно-планетарной мельнице АГО-2С). В то же время только плотная керамика Al–LLZO повышает общую ионную проводимость и предотвращает проникновение дендритов лития через поры при циклировании, что может привести к короткому замыканию или разрушению образца [8, 9]. Кроме того, керамические образцы Al–LLZO с невысокой плотностью неустойчивы при хранении на воздухе в обычных условиях [10–13]. В этой связи необходимо получение образцов с максимальной плотностью.

Для повышения плотности твердых электролитов методом твердофазного спекания используются различные спекающие добавки (Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , LiBO_2 , LiOH , LiCl , LiF , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), которые способствуют уплотнению образцов, улучшают микроструктуру, что приводит к снижению зернограницного сопротивления и повышению ионной проводимости [14]. Однако спекающие добавки частично индуцируют образование небольших количеств аморфных фаз в областях границ зерен. Образование вторичных фаз ограничивает ионную проводимость материала [15].

Перспективным для получения твердых электролитов с максимальной плотностью может оказаться инновационный метод искрового плазменного спекания (ИПС), который заключается в высокоскоростной консолидации дисперсных материалов различного химического и фракционного состава за счет электроимпульсного нагрева при механическом сдавливании [16, 17]. Отсутствие спекающих добавок и пластификаторов, а также короткое время цикла одностадийного спекания (минуты) для достижения максимальной плотности материала (до 100% от теоретической) являются преимуществами метода ИПС перед традиционными технологиями спекания. Несмотря на то что метод ИПС представляет собой высокотехнологичный подход в новом поколении синтеза керамики и является мировым трендом в области создания современных керамических материалов функционального назначения, для консолидации твердых электролитов он используется нечасто [18–22].

Положительный опыт применения метода ИПС для получения твердого электролита со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ мы продемонстрировали в работе [23]. Из порошков $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) с узким гранулометрическим составом методом ИПС была получена высокоплотная литий-проводящая керамика (~97–98%) при оптимальном технологическом режиме (температура спекания 900°C, давление прессования 50 МПа, продолжительность спекания 5 мин). В процессе ИПС не происходило изменения в фазовом составе образцов LATP. Использование метода ИПС позволило существенно сократить время консолидации, снизить температуру спекания и достичь повышения значений плотности и ионной проводимости керамики LATP. Максимальная ионная проводимость ($\sigma_{\text{total}} = 2.9 \times 10^{-4}$ См/см и $\sigma_{\text{bulk}} = 1.6 \times 10^{-3}$ См/см) достигается для монофазных образцов LATP в сочетании с максимальной

плотностью (97–98%). Это значительно выше результатов, представленных авторами [24].

Цель настоящей работы заключалась в разработке способа получения плотных образцов Al- и Ta-легированного твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с высокой ионной проводимостью методом ИПС для использования в литиевых аккумуляторах нового поколения (полностью твердотельные, литий-серные и литий-воздушные аккумуляторы).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение порошков Al–LLZO и Ta–LLZO

Монофазные порошки Al-замещенного твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ номинального состава $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Al–LLZO) были приготовлены, как описано в [5]. Механоактивацию (МА) после отжига порошков после 900°C в течение 4 ч проводили в планетарной мельнице АГО-2С в режиме 4×1 мин при центробежном факторе 20g в барабанах, внутренняя поверхность которых изготовлена из диоксида циркония, с использованием шаров из этого же материала [25]. Массовое соотношение шары: загрузка = 20:1. С целью обеспечения макрооднородности порошков через каждую 1 мин МА мельницу выключали и перемешивали содержимое барабанов шпателем. Далее механоактивированный порошок прокаливали при температуре 1000°C (скорость нагрева 10 град/мин) в течение 4 ч.

Монофазные порошки Ta-замещенного твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ номинального состава $\text{Li}_{6.52}\text{Al}_{0.08}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (Ta–LLZO) были приготовлены, как описано в [26]. Поскольку замещение ионами Ta обеспечивает переход тетрагональной модификации в кубическую при более мягких условиях, чем при замещении ионами Al, механоактивацию порошков Ta–LLZO не проводили. Авторы [27] все эксперименты по исследованию химической и термической стабильности Ta–LLZO после ИПС проводили с использованием коммерческого $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ [28].

Консолидация порошков Al–LLZO и Ta–LLZO методом ИПС

Консолидацию приготовленных порошков Al–LLZO и Ta–LLZO методом ИПС проводили на установке Spark Plasma Sintering System SPS-515S (Dr. Sinter-LABTM, Япония) по схеме: 1.5 г порошка LLZO помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 1.25 мм), подпресс-

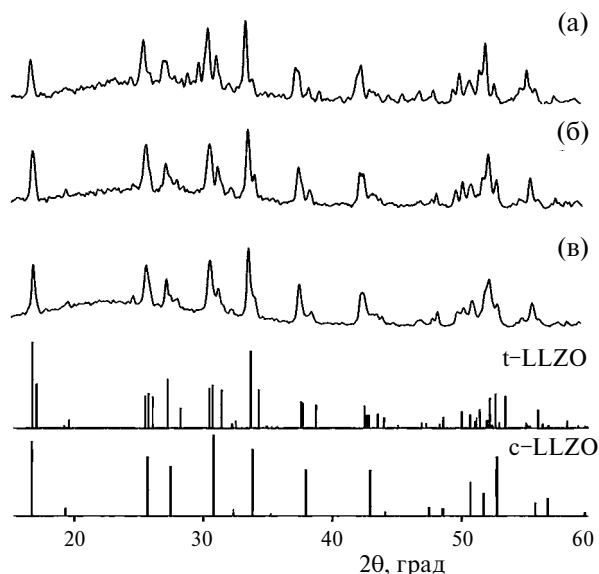


Рис. 1. Дифрактограммы порошка Al–LLZO после твердофазного отжига при 900°C (а) и 1100°C (б) и после ИПС при 1000°C в течение 10 мин (в).

совывали (давление 20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (10^{-5} атм) и спекали. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для беспрепятственного извлечения полученного образца использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. ИПС-консолидацию порошков LLZO проводили давлением 50 МПа со скоростью нагрева 50°C/мин в диапазоне 900–1100°C с выдержкой в течение 5–15 мин.

Синтезированные твердые электролиты Al–LLZO и Ta–LLZO характеризовали методами рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), импедансной спектроскопии. Фазовый анализ проводили с использованием дифрактометра XRD-6000 и Rigaku MiniFlex-600, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов рассеяния $2\theta = 10\text{--}70^\circ$. Обработку данных методом Ритвельда (уточнение параметров решетки) выполняли с помощью ПО “SmartLab Studio II”, входящего в комплект поставки дифрактометра Rigaku MiniFlex-600. Для расшифровки дифрактограмм применяли международную базу данных ICDD PDF-4.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания (на электронных весах ЛВ-210А с точностью 0.001 г) с использованием CCl_4 в качестве иммерсионной жидкости. Теоретическая (рентгенографическая) плотность для Al–LLZO составляла 5.1 г/см³ (ICDD01–080–7219), а для Ta–LLZO – 5.26 г/см³ (ICDD04–023–7624).

Ионную проводимость (σ) изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса [29] с амплитудой переменного сигнала 0.1 В импедансметром Z-2000 (Elins). Измерения проводили по двухэлектродной схеме в экранированной ячейке зажимной конструкции с графитовыми электродами. Частотный интервал измерений составил $10^2\text{--}2 \times 10^6$ Гц. Удельную ионную проводимость (σ_{total}) рассчитывали с учетом геометрических размеров по формуле

$$\sigma_{\text{total}} = \frac{4h}{R\pi d^2}, \quad (1)$$

где R – сопротивление таблетки, определенное на основе анализа спектра импеданса, h и d – высота и диаметр таблетки соответственно.

Электронную проводимость определяли методом потенциостатической хроноамперометрии (ПХА), регистрируя плотность тока как функцию времени после включения поляризующего потенциала [9] с использованием потенциостата Р-8 (Elins, Россия). Значение электронной проводимости Ta–LLZO рассчитывали по формуле

$$\sigma_e = \frac{I_{\text{ст}}h}{US}, \quad (2)$$

где $I_{\text{ст}}$ – ток стабилизации, U – приложенное постоянное напряжение, h и S – высота и площадь поперечного сечения таблетки соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА установлено (рис. 1а), что после 1-й стадии синтеза Al–LLZO в результате отжига при 900°C в течение 4 ч происходило образование продукта со структурой граната, не содержащего исходных непрореагировавших веществ и непроводящих примесных фаз (La_2O_3 , ZrO_2 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Образцы представляют собой хорошо окристаллизованные порошки индивидуального Al–LLZO в виде смеси 2 модификаций: тетрагональной (ICDD PDF 01–080–6140) и кубической (ICDD PDF 01–080–7219) в соизмеримых количествах. Повышение температуры (до 1100°C) и продолжительности отжига порошков (до 6 ч) не обеспечивало получение чистой кубической модификации Al–LLZO, на рентгенограмме также присутствовала смесь тетрагональной и кубической модификации (рис. 1б).

Для консолидации методом ИПС первоначально использовали порошки Al–LLZO, полученные после отжига при 900°C. По данным РФА, при различных режимах ИПС (температура спекания 900–1000°C, давление прессования

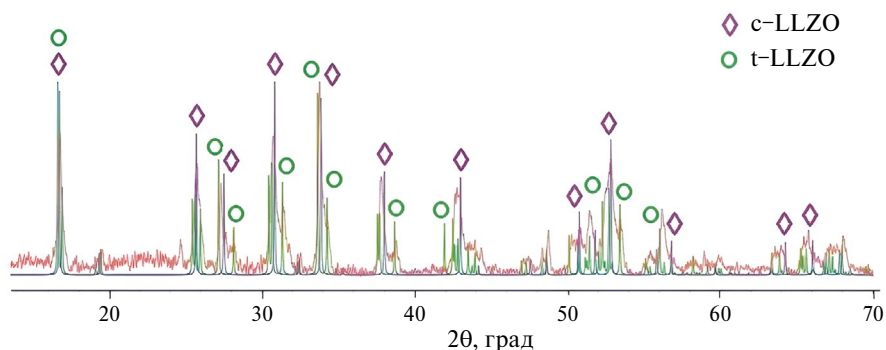


Рис. 2. Дифрактограммы порошка Al–LLZO после ИПС при 1000°C в течение 10 мин.

50 МПа, продолжительность спекания 5–10 мин) были получены таблетки Al–LLZO также в виде смеси 2 модификаций (рис. 2). В этой связи ионная проводимость, измеренная методом спектроскопии электрохимического импеданса, была незначительной (находилась на уровне 1×10^{-5} См/см). По-видимому, кратковременный процесс ИПС не обеспечивает полную трансформацию низкопроводящей тетрагональной модификации Al–LLZO в кубическую. При использовании тетрагональной модификации авторам [21] потребовалась дополнительная термообработка в течение 12 ч при 1175°C образцов LLZO, подвергнутых ИПС, поскольку общая ионная проводимость образцов LLZO после ИПС составляла лишь 7×10^{-6} См/см.

Многие столкнулись с проблемой образования непроводящей примесной фазы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ после консолидации твердого электролита LLZO методом ИПС [18–22]. В этой связи кажутся противоречивыми данные, полученные в недавней работе [22], где авторы заявляют о высокой ионной проводимости при содержании в образце кубической модификации LLZO на уровне 84% и непроводящей примесной фазы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на уровне 13%. Очевидно, что для метода ИПС в качестве исходного порошка LLZO нужно синтезировать порошки чисто кубической модификации, как это делают авторы [19], которые измельчали в шаровой мельнице с изопропиловым спиртом исходные $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, La_2O_3 , ZrO_2 и Ta_2O_5 в течение 12 ч. После высушивания порошок прокаливали при 900°C в течение 6 ч, затем измельчали, сушили при тех же условиях и нагревали при 1100°C в течение 12 ч во 2-й стадии. Затем порошок повторно измельчали, прессовали в таблетки и спекали при 1130 и 1230°C в течение 36 ч для получения электролита кубической структуры [19]. Перечисленные технологические операции длительные, трудоемкие и энергозатратные.

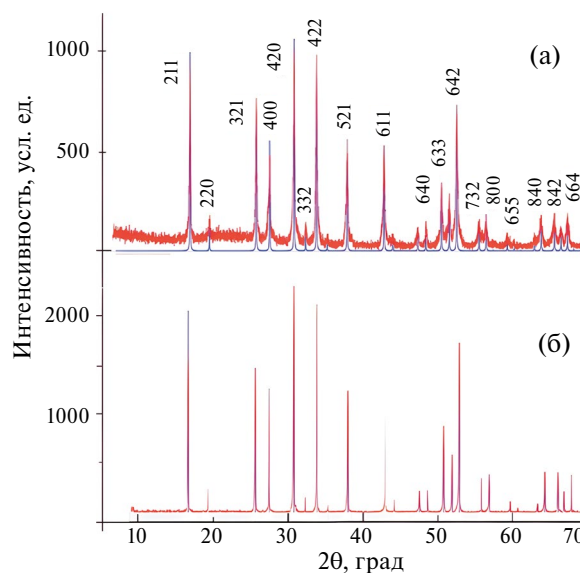


Рис. 3. Дифрактограммы механоактивированного порошка Al–LLZO кубической модификации (а) после отжига при 1000°C и (б), подвергнутого ИПС.

Мы осуществили оптимизацию перехода тетрагональной модификации в кубическую с применением механоактивации. В результате МА повышается дисперсность и реакционная способность порошков и происходит полная трансформация тетрагональной модификации Al–LLZO в кубическую после отжига при 1000°C (рис. 3а).

Последующая консолидация методом ИПС порошков Al–LLZO и Ta–LLZO чисто кубической модификации (полученных согласно табл. 2) привела к формированию таблеток плотностью ~96–98% от теоретической. При этом структура кубической модификации (пространственная группа $Ia\bar{3}d$) сохранялась и значительно возросла интенсивность пиков, что свидетельствует о повышении кристалличности образцов после ИПС (рис. 3б). Следует подчеркнуть, что методом многостадийного классического твердофазного спе-

Таблица 2. Режимы подготовки исходных порошков кубической модификации Al–LLZO и Ta–LLZO и последующей консолидации методом ИПС

	I стадия			II стадия			III стадия				ИПС				
	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	РФА	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	РФА	МА	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	РФА	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	РФА	$\rho, \text{г/см}^3$	$\sigma, \text{См/см}$
Al-LLZO	900	4	t-LLZO, c-LLZO	—			—				1000	10	t-LLZO, c-LLZO	89–90%	1×10^{-5}
	900	4	t-LLZO, c-LLZO	1000	4	t-LLZO, c-LLZO	4×1 мин	1000	4	c-LLZO	1000	10	c-LLZO	4.9 (96%)	4×10^{-4}
Ta-LLZO	900	4	t-LLZO, c-LLZO, La ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Ta ₂ O ₅	1000	4	t-LLZO, c-LLZO	—	1100	6	c-LLZO	1100	15	c-LLZO	5.18 (98%)	6×10^{-4}

Таблица 3. Параметры решетки Al–LLZO, определенные методом Ритвельда

Образец	$a = b = c, \text{\AA}$	Rp, %	Rwp, %	χ^2	$V, \text{\AA}^3$
Al–LLZO	12.9735	10.57	13.47	2.1449	2185
Al–LLZO после ИПС	12.96052	3.04	4.13	2.1934	2177
Al–LLZO [30]	12.96529	2.895	4.105	2.099	2179

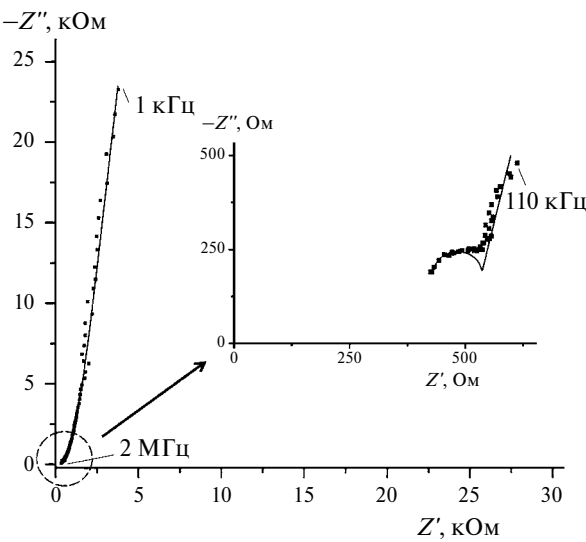


Рис. 4. Спектр электрохимического импеданса Ta–LLZO после ИПС в интервале $10^3\text{--}10^6$ Гц. На вставке высокочастотный участок ($10^5\text{--}10^6$ Гц).

кания порошков с продолжительной выдержкой получить образцы указанной плотности не удавалось, особенно для Ta–LLZO [26]. Для монофазных порошков Al–LLZO, полученных после отжига при 1000°C, а также образцов Al–LLZO, подвергнутых ИПС, был выполнен анализ по методу Ритвельда. Параметры решетки кубического Al–LLZO были рассчитаны методом полнопрофильного анализа рентгенограмм WPPF (Whole Powder Pattern Fitting). Критериями

R-фактора были значения профильных R-факторов Rp и Rwp, рассчитанные по стандартным формулам (табл. 3). Значения параметров WPPF, обычно используемых для оценки качества подгонки профиля, подтверждают хорошее качество полученных результатов. Уточнение WPPF показало, что структура образцов соответствует кубической фазе с пространственной группой $Ia\bar{3}d$. На рис. 4 представлен спектр электрохимического импеданса таблетки Ta–LLZO, подвергнутой ИПС. Годографы импеданса образцов Ta–LLZO и Al–LLZO, построенные на комплексной плоскости $Z'' = f(Z')$, идентичны и согласуются с результатами авторов [20, 31–33], которые делают заключение о том, что импеданс границ зерен пренебрежимо мал по сравнению с импедансом зерен, вероятно, из-за почти полного отсутствия зернограницного сопротивления. Величину проводимости рассчитывали экстраполяцией высокочастотного участка годографа на ось активных сопротивлений. Значение удельной общей ионной проводимости (σ_{total}) таблеток Ta–LLZO при 20°C, рассчитанное по формуле (1), составило 6×10^{-4} См/см и в 6 раз превысило значение, измеренное на таблетках Ta–LLZO с невысокой плотностью (69%), полученных ранее методом твердофазного спекания [26]. Значение общей ионной проводимости таблеток Al–LLZO при комнатной температуре составляло 4×10^{-4} См/см, что соответствует максимальным значениям, приводимым большинством исследователей [34] и в 2 раза вы-

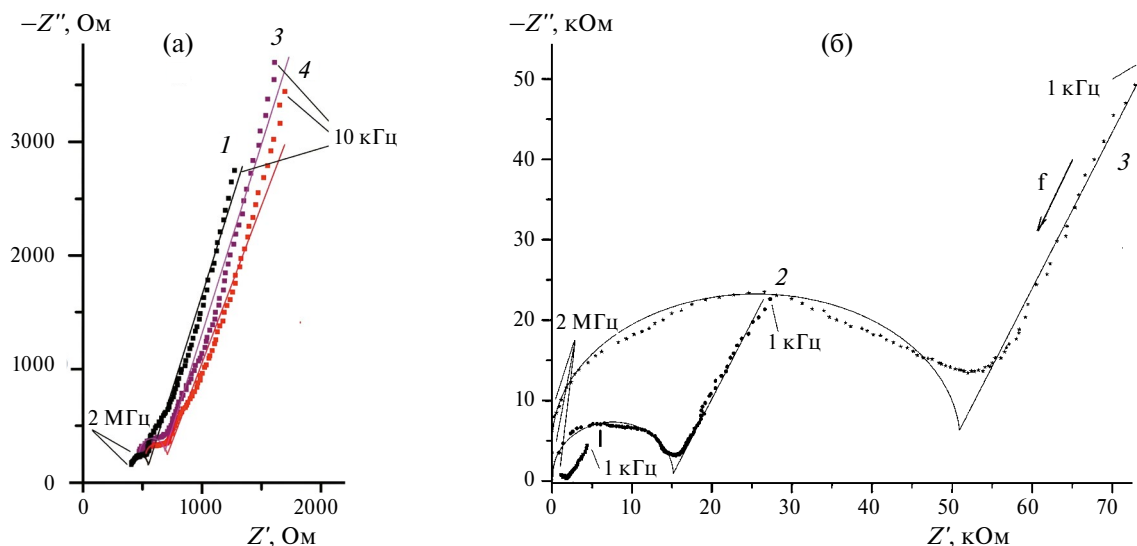


Рис. 5. Годографы импеданса образцов Ta–LLZO после ИПС (а) и после твердофазного спекания (б). 1 – измерены непосредственно после синтеза, 2 – спустя 10 дней, 3 – спустя 1 мес., 4 – спустя 2 мес. хранения на воздухе.

ше значения ионной проводимости таблеток Al–LLZO плотностью 75–85%, полученных нами ранее методом твердофазного спекания [6–7]. Это подтверждает заключение, что основными факторами, влияющими на ионную проводимость Al–LLZO и Ta–LLZO, являются отсутствие примесных фаз, высокопроводящая кубическая модификация и максимальная плотность образца [35].

Как отмечалось [5], образцы LLZO неустойчивы при хранении на воздухе в обычных условиях из-за образования непроводящих фаз: Li_2CO_3 (на поверхности таблеток) и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (в объеме) вследствие реакции с H_2O и CO_2 . Кинетика гидратации и карбонизации порошков Ta–LLZO недавно изучена в работе [36]. Установлено, что скорость реакции гидратации и карбонизации сильно зависит от размера частиц и, следовательно, от площади поверхности. Для таблеток Al–LLZO с пористостью 17% было установлено, что самопроизвольное растрескивание и снижение ионной проводимости на 3 порядка происходит спустя три недели хранения [13]. Процесс образования Li_2CO_3 является обратимым, так как при повторном отжиге таблетки LLZO при температуре 900°C значение проводимости практически возвращалось к исходному результату [5].

Отличительной особенностью таблеток Al–LLZO и Ta–LLZO, консолидированных методом ИПС (плотностью ~96–98%), является повышенная устойчивость на воздухе. Как следует из рис. 5а, ионная проводимость образцов Ta–LLZO оставалась практически неизменной после

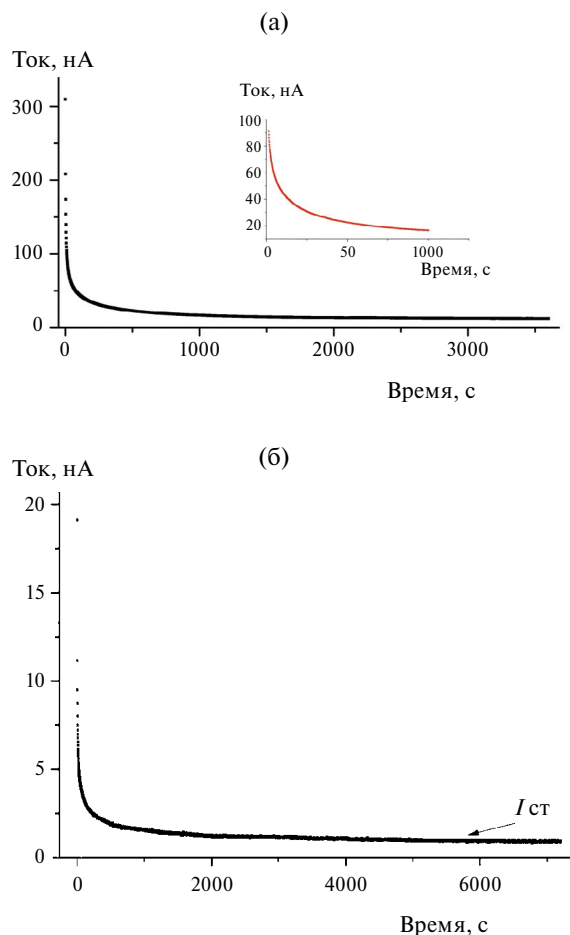


Рис. 6. Хроноамперометрические кривые для Ta–LLZO после твердофазного спекания (а) и после ИПС (б).

длительного хранения в обычных условиях (в течение 2 мес.). Для сравнения в результате хранения таблеток Ta–LLZO (плотностью 68–70%) после твердофазного спекания в течение 1 месяца происходило снижение ионной проводимости на 2 порядка и составляло 3×10^{-6} См/см (рис. 5б). Достижение хорошей стабильности при хранении является важной предпосылкой для практического использования твердых электролитов со структурой граната.

Идеальным твердым электролитом должен быть чисто ионный проводник, поскольку электронная проводимость вызывает электрическую утечку или короткое замыкание в ЛИА. Высокая электронная проводимость может быть ответственна за образование дендритов в твердых электролитах [9]. Критическим требованием для твердых электролитов считается высокая ионная проводимость $>10^{-4}$ См/см. Низкая электронная проводимость должна быть еще одним критерием для твердых электролитов относительно их практического использования [9]. Методом ПХА оценивали электронную проводимость Ta–LLZO [37]. Постоянное напряжение 1 В от потенциостата прикладывали к симметричной ячейке C/Ta–LLZO/C с блокирующими графитовыми электродами. Стационарный ток устанавливался в течение 1–2 ч. Поляризационные хроноамперометрические кривые Ta–LLZO, полученного твердофазным спеканием и методом ИПС, представлены на рис. 6.

Хроноамперометрические кривые идентичны и значение электронной проводимости практически одинаково, поскольку электронная проводимость в меньшей степени зависит от плотности образца, а определяется главным образом отклонением от стехиометрии и наличием неконтролируемых примесей в твердом электролите. Значение электронной проводимости σ_e Ta–LLZO не превышало 10^{-9} См/см, что на 5 порядков ниже величины ионной проводимости. Соотношение между ионной и электронной проводимостью Ta–LLZO удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для разработки твердотельных устройств на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения методом искрового плазменного спекания (ИПС) высокоплотных керамик (~97–98%) из порошков кубической модификации твердых электролитов AlLLZO и Ta–LLZO со структурой граната при оптимальном технологическом режиме (темпе-

ратура спекания 1000–1100°C, давление прессования 50 МПа, продолжительность спекания 10–15 мин). Процесс ИПС является эффективной технологией для уплотнения кубической модификации Al- и Ta-замещенного $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Установлено, что в процессе ИПС не происходит изменения в фазовом составе образцов Al–LLZO и Ta–LLZO и образования непроводящих примесных фаз.

Общая ионная проводимость ($\sigma_{\text{total}} = 4\text{--}6 \times 10^{-4}$ См/см) и электронная (на уровне 10^{-9} См/см) достигается для монофазных образцов LLZO, не содержащих примесных фаз (La_2O_3 , ZrO_2 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) с максимальной плотностью (97–98%). Характеристики керамики Al–LLZO и Ta–LLZO, консолидированной методом ИПС, соответствуют характеристикам продукции лидирующих компаний в области коммерциализации твердых электролитов [28].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ тема FMEZ-2022-0015 и тема № FZNS-2023-0003 (в части синтеза керамик по технологии ИПС).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев, А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов. *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255. [Yaroslavtsev, A.B., Solid electrolytes: main prospects of research and development, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 11, p. 1255.] DOI: 10.1070/RCR4634
2. Zhao, J., Wang, X., Wei, T., Zhang, Z., Liu, G., Yu, W., Dong, X., and Wang, J., Current challenges and perspectives of garnet-based solid-state electrolytes, *J. Energy Storage*, 2023, vol. 68, 107693. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107693>
3. Han, Y., Chen, Y., Huang, Y., Zhang, M., Li, Z., and Wang, Y., Recent progress on garnet-type oxide electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 29375. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.153>
4. Kundu, S., Kraytsberg, A., and Ein-Eli, Y., Recent development in the field of ceramics solid-state electrolytes: I-oxide ceramic solid-state electrolytes, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 1809.
5. Куншина, Г.Б., Иваненко, В.И., Бочарова, И.В. Синтез и изучение проводимости Al-замещенного

- Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 734.
DOI: 10.1134/S0424857019060136
[Kunshina, G.B., Ivanenko, V.I., and Bocharova, I.V., Synthesis and Study of Conductivity of Al-Substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 558.]
DOI: 10.1134/S1023193519060132
6. Куншина, Г.Б., Бочарова, И.В., Щербина, О.Б. Проводимость и механические свойства литий-проводящего твердого электролита Li_{7-3x}Al_xLa₃Zr₂O₁₂. *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 2. С. 155.
DOI: 10.31857/S0002337X22020099
[Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Shcherbina, O.B., Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Li_{7-3x}Al_xLa₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolyte, *Inorg. Mater.*, 2022, vol. 58, no. 2, p. 147.]
DOI: 10.1134/S0020168522020091
7. Куншина, Г.Б., Бочарова, И.В. Особенности образования Al-замещенного Li₇La₃Zr₂O₁₂ кубической модификации. *Журн. прикл. химии*. 2022. Т. 95. № 6. С. 700.
DOI: 10.31857/S0044461822060032
[Kunshina, G.B. and Bocharova, I.V., Specific Features of the Formation of Cubic Al-substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2022, vol. 95, no. 6, p. 789.]
DOI: 10.1134/S1070427222060039
8. Дружинин, К.В., Шевелин, П.Ю., Ильина, Е.А. Проблема циклируемости на границе Li₇La₃Zr₂O₁₂ |Li. *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 1. С. 70. [Druzhinin, K.V., Shevelin, P. Yu., and Il'ina, E.A., Cycling Performance at Li₇La₃Zr₂O₁₂ |Li Interface, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 63.]
<https://doi.org/10.1134/S107042721801010X>
9. Han, F., Westover, A.S., Yue, J., Fan, X., Wang, F., Chi, M., Leonard, D.N., Dudney, N.J., Wang, H., and Wang, C., High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes, *Nature Energy*, 2019, vol. 4, p. 187.
10. Cheng, L., Wu, C.H., Jarry, A., Chen, W., Ye, Y., Zhu, J., Kostecki, R., Persson, K., Guo, J., Salmeron, M., Chen, G., and Doeff, M., Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolytes, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2015, vol. 7(32), p. 17649.
11. Sharafi, A., Yu, S., Naguib, M., Lee, M., Ma, C., Meyer, H.M., Nanda, J., Chi, M., Siegel, D.J., and Sakamoto, J., Impact of air exposure and surface chemistry on Li-Li₇La₃Zr₂O₁₂ interfacial resistance, *J. Mater. Chem. A.*, 2017, vol. 5, p. 13475.
12. Xia, W., Xu, B., Duan, H., Tang, X., Guo, Y., Kang, H., Li, H., and Liu, H., Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: The effect of humidity and CO₂, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, iss. 7, p. 2832.
13. Kobi, S. and Mukhopadhyay, A., Structural (in)stability and spontaneous cracking of Li-La-zirconate cubic garnet upon exposure to ambient atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 38, p. 4707.
14. Waetzig, K., Heubner, C., and Kusnezoff, M., Reduced Sintering Temperatures of Li⁺ Conductive Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ Ceramics, *Crystals*, 2020, vol. 10, 408.
DOI: 10.3390/cryst10050408
15. Vinnichenko, M., Waetzig, K., Aurich, A., Baumgaertner, C., Herrmann, M., Ho, C.W., Kusnezoff M., and Lee, C.W., Li-Ion Conductive Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) Solid Electrolyte Prepared by Cold Sintering Process with Various Sintering Additives, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, 3178.
<https://doi.org/10.3390/nano12183178>
16. Shichalin, O.O., Belov, A.A., Zavyalov, A.P., Papynov, E.K., Azon, S.A., Fedorets, A.N., Buravlev, I. Yu, Balanov, M.I., Tananaev, I.G., Qian, Zhang, Yun, Shi, Mingjun, Niu, Wentao, Liu, and Portnyagin, A.S., Reaction synthesis of SrTiO₃ mineral-like ceramics for strontium-90 immobilization via additional in-situ synchrotron studies, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, iss. 14, p. 19597.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.068>
17. Papynov, E.K., Shichalin, O.O., Buravlev, I. Yu., Belov, A.A., Portnyagin, A.S., Fedorets, A.N., Azarova, Yu.A., Tananaev, I.G., and Sergienko, V.I., Spark plasma sintering-reactive synthesis of SrWO₄ ceramic matrices for ⁹⁰Sr immobilization, *Vacuum*, 2020, vol. 180, 109628.
18. Kotobuki, M. and Koishi, M., High conductive Al-free Y-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ prepared by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 826, 154213.
19. Baek, S.-W., Lee, J.-M., Young Kim, T., Song, M.-S., and Park, Y., Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 249, p. 197.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.089>
20. Yamada, H., Ito, T., and Basappa, R.H., Sintering Mechanisms of High-Performance Garnet-type Solid Electrolyte Densified by Spark Plasma Sintering, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 648.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.020>
21. Xue, J., Zhang, K., Chen, D., Zeng, J., and Luo, B., Spark plasma sintering plus heat-treatment of Ta-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolyte and its ionic conductivity, *Mater. Res. Express*, 2020, vol. 7, 025518.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7618>
22. Abdulai, M., Dermenci, K.B., and Turan, S., SPS sintering and characterization of Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolytes, *MRS Energy Sustain.*, 2023, vol. 10, p. 94.
<https://doi.org/10.1557/s43581-022-00055-7>
23. Куншина, Г.Б., Шичалин, О.О., Белов, А.А., Папынов, Е.К., Бочарова, И.В., Щербина О.Б. Свойства литий-проводящей керамики Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃, полученной методом искрового плазменного спекания. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 123.
DOI: 10.31857/S0424857023030064
[Kunshina, G.B., Shichalin, O.O., Belov, A.A., Papynov, E.K., Bocharova, I.V., and Shcherbina, O.B., Properties of Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ Lithium-Conducting

- Ceramics Synthesized by Spark Plasma Sintering, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 173.]
DOI: 10.1134/S1023193523030060
24. Tezuka, T., Inagaki, Y., Kodama, S., Takeda, H., and Yanase, I., Spark plasma sintering and ionic conductivity of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ fine particles synthesized by glass crystallization, *Powder Technology*, 2023, vol. 429, 118870.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118870>
 25. Куншина, Г.Б., Бочарова, И.В., Калинин, А.М. Оптимизация перехода тетрагональной модификации твердого электролита LLZO в кубическую с использованием механоактивации. *Неорган. материалы*. 2024. Т. 60. № 1. С. 111. [Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Kalinkin, A.M., Optimization of LLZO solid electrolyte transition from tetragonal modification into cubic one using mechanical activation, *Inorg. Mater.*, 2024, vol. 60, no. 1, p. 111.]
 26. Бочарова, И.В., Куншина, Г.Б., Ефремов, В.В. Синтез и изучение электрохимических характеристик Ta-замещенного твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Тр. Кольск. научн. центра РАН. Сер. техн. науки*. 2023. Т. 14. № 3. С. 54.
DOI: 10.37614/2949-1215.2023.14.3.009
[Bocharova, I.V., Kunshina, G.B., and Efremov, V.V., Synthesis and Study of Electrochemical Characteristics of Ta-doped Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Tr. Kolsk. nauchn. tsentra RAN. Ser. Tekh. nauki*, (in Russian), 2023, vol. 14, no. 3, p. 54.]
 27. Charrad, G., Pradeilles, S., Taberna, P.-L., Simon, P., and Rozier, P., Investigation of Chemical and Thermal Stability of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ Garnet Type Solid-State Electrolyte to Assemble Self-Standing Li-based All Solid-State Battery, *Energy Technol.*, 2023, vol. 11, 2300234.
<https://www.msesupplies.com>
 28. Irvin, J.T.S., Sinclair, D.C., and West, A.R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.*, 1990, vol. 2, no. 3, p. 132.
 29. Xue, W., Yang, Y., Yang, Q., Liu, Y., Wang, L., Chen, C., and Cheng, R., The effect of sintering process on lithium ionic conductivity of $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet produced by solid-state synthesis, *RSC Adv.*, 2018, vol. 8, p. 13083.
DOI: 10.1039/c8ra01329b
 30. Kotobuki, M., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., and Yoshida, T., Compatibility of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte to All-Solid-State Battery Using Li Metal Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157 (10), A1076.
DOI: 10.1149/1.3474232
 31. Zhang, Y., Chen, F., Tu, R., Shen, Q., and Zhang, L., Field assisted sintering of dense Al-substituted cubic phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes, *J. Power Sources*, 2014, vol. 268, 960.
 32. Dong, Z., Xu, C., Wu, Y., Tang, W., Song, S., Yao, J., Huang, Z., Wen, Z., Lu, L., and Hu, N., Dual Substitution and Spark Plasma Sintering to Improve Ionic Conductivity of Garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, 721.
DOI: 10.3390/nano9050721
 33. Salimkhani, H., Yurum, A., and Gursel, S.A., A glance at the influence of different dopant elements on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets, *Ionics*, 2021, vol. 27, p. 3673.
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-04152-4>
 34. Zhu, Y., Zhang, J., Li, W., Zeng, Y., Wang, W., Yin, Z., Hao, B., Meng, Q., Xue, Y., Yang, J., and Li, S., Enhanced Li^+ conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by increasing lattice entropy and atomic redistribution via Spark Plasma Sintering, *J. Alloys Compd.*, 2023, vol. 967, 171666.
 35. Hoinkis, N., Schuhmacher, J., Leukel, S., Loho, C., Roters, A., Richter, F.H., and Janek, J., Particle Size-Dependent Degradation Kinetics of Garnet-Type $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte Powders in Ambient Air, *J. Phys. Chem. C*, 2023, vol. 127 (17), p. 8320.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01027>
 36. Yi, M., Liu, T., Wang, X., Li, J., Wang, C., and Mo, Y., High densification and Li-ion conductivity of Al-free $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ garnet solid electrolyte prepared by using ultrafine powders, *Ceram. Int.*, 2019, vol. 45, p. 786.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.245>

REFERENCES

1. Yaroslavtsev, A.B., Solid electrolytes: main prospects of research and development, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 11, p. 1255.
DOI: 10.1070/RCR4634
2. Zhao, J., Wang, X., Wei, T., Zhang, Z., Liu, G., Yu, W., Dong, X., and Wang, J., Current challenges and perspectives of garnet-based solid-state electrolytes, *J. Energy Storage*, 2023, vol. 68, 107693.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107693>
3. Han, Y., Chen, Y., Huang, Y., Zhang, M., Li, Z., and Wang, Y., Recent progress on garnet-type oxide electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 29375.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.153>
4. Kundu, S., Kraysberg, A., and Ein-Eli, Y., Recent development in the field of ceramics solid-state electrolytes: I-oxide ceramic solid-state electrolytes, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 1809.
5. Kunshina, G.B., Ivanenko, V.I., and Bocharova, I.V., Synthesis and Study of Conductivity of Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 558.
DOI: 10.1134/S1023193519060132
6. Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Shcherbina, O.B., Electrical Conductivity and Mechanical Properties of $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte, *Inorg. Mater.*, 2022, vol. 58, no. 2, p. 147.
DOI: 10.1134/S0020168522020091
7. Kunshina, G.B. and Bocharova, I.V., Specific Features of the Formation of Cubic Al-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2022, vol. 95, no. 6, p. 789.
DOI: 10.1134/S1070427222060039

8. Druzhinin, K.V., Shevelin, P. Yu., and Il'ina, E.A., Cycling Performance at $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ |Li Interface, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 63.
<https://doi.org/10.1134/S107042721801010X>
9. Han, F., Westover, A.S., Yue, J., Fan, X., Wang, F., Chi, M., Leonard, D.N., Dudney, N.J., Wang, H., and Wang, C., High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes, *Nature Energy*, 2019, vol. 4, p. 187.
10. Cheng, L., Wu, C.H., Jarry, A., Chen, W., Ye, Y., Zhu, J., Kostecki, R., Persson, K., Guo, J., Salmeron, M., Chen, G., and Doeff, M., Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2015, vol. 7(32), p. 17649.
11. Sharafi, A., Yu, S., Naguib, M., Lee, M., Ma, C., Meyer, H.M., Nanda, J., Chi, M., Siegel, D.J., and Sakamoto, J., Impact of air exposure and surface chemistry on Li- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ interfacial resistance, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 13475.
12. Xia, W., Xu, B., Duan, H., Tang, X., Guo, Y., Kang, H., Li, H., and Liu, H., Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: The effect of humidity and CO_2 , *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, iss. 7, p. 2832.
13. Kobi, S. and Mukhopadhyay, A., Structural (in)stability and spontaneous cracking of Li-La-zirconate cubic garnet upon exposure to ambient atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 38, p. 4707.
14. Waetzig, K., Heubner, C., and Kusnezoff, M., Reduced Sintering Temperatures of Li^+ Conductive $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ Ceramics, *Crystals*, 2020, vol. 10, 408.
DOI: 10.3390/cryst10050408
15. Vinnichenko, M., Waetzig, K., Aurich, A., Baumgaertner, C., Herrmann, M., Ho, C.W., Kusnezoff, M., and Lee, C.W., Li-Ion Conductive $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LTP) Solid Electrolyte Prepared by Cold Sintering Process with Various Sintering Additives, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, 3178.
<https://doi.org/10.3390/nano12183178>
16. Shichalin, O.O., Belov, A.A., Zavyalov, A.P., Papyrov, E.K., Azon, S.A., Fedorets, A.N., Buravlev, I. Yu., Balanov, M.I., Tananaev, I.G., Qian, Zhang, Yun, Shi, Mingjun, Niu, Wentao, Liu, and Portnyagin, A.S., Reaction synthesis of SrTiO_3 mineral-like ceramics for strontium-90 immobilization via additional in-situ synchrotron studies, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, iss. 14, p. 19597.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.068>
17. Papyrov, E.K., Shichalin, O.O., Buravlev, I. Yu., Belov, A.A., Portnyagin, A.S., Fedorets, A.N., Azarova, Yu.A., Tananaev, I.G., and Sergienko, V.I., Spark plasma sintering-reactive synthesis of SrWO_4 ceramic matrices for ^{90}Sr immobilization, *Vacuum*, 2020, vol. 180, 109628.
18. Kotobuki, M. and Koishi, M., High conductive Al-free Y-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 826, 154213.
19. Baek, S.-W., Lee, J.-M., Young Kim, T., Song, M.-S., and Park, Y., Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 249, p. 197.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.089>
20. Yamada, H., Ito, T., and Basappa, R.H., Sintering Mechanisms of High-Performance Garnet-type Solid Electrolyte Densified by Spark Plasma Sintering, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 648.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.020>
21. Xue, J., Zhang, K., Chen, D., Zeng, J., and Luo, B., Spark plasma sintering plus heat-treatment of Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte and its ionic conductivity, *Mater. Res. Express*, 2020, vol. 7, 025518.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7618>
22. Abdulai, M., Dermenci, K.B., and Turan, S., SPS sintering and characterization of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes, *MRS Energy Sustain.*, 2023, vol. 10, p. 94.
<https://doi.org/10.1557/s43581-022-00055-7>
23. Kunshina, G.B., Shichalin, O.O., Belov, A.A., Papyrov, E.K., Bocharova, I.V., and Shcherbina, O.B., Properties of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ Lithium-Conducting Ceramics Synthesized by Spark Plasma Sintering, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 173.
DOI: 10.1134/S1023193523030060
24. Tezuka, T., Inagaki, Y., Kodama, S., Takeda, H., and Yanase, I., Spark plasma sintering and ionic conductivity of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ fine particles synthesized by glass crystallization, *Powder Technology*, 2023, vol. 429, 118870.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118870>
25. Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Kalinkin, A.M., Optimization of LLZO solid electrolyte transition from tetragonal modification into cubic one using mechanical activation, *Inorg. Mater.*, 2024, vol. 60, no. 1, p. 111.
26. Bocharova, I.V., Kunshina, G.B., and Efremov, V.V., Synthesis and Study of Electrochemical Characteristics of Ta-doped Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Tr. Kolsk. nauchn. tsentra RAN. Ser. Tekh. nauki*, (in Russian), 2023, vol. 14, no. 3, p. 54.
27. Charrad, G., Pradeilles, S., Taberna, P.-L., Simon, P., and Rozier, P., Investigation of Chemical and Thermal Stability of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ Garnet Type Solid-State Electrolyte to Assemble Self-Standing Li-based All Solid-State Battery, *Energy Technol.*, 2023, vol. 11, 2300234.
<https://www.ms supplies.com>
28. Irvin, J.T.S., Sinclair, D.C., and West, A.R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.*, 1990, vol. 2, no. 3, p. 132.
29. Xue, W., Yang, Y., Yang, Q., Liu, Y., Wang, L., Chen, C., and Cheng, R., The effect of sintering process on lithium ionic conductivity of $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet produced by solid-state synthesis, *RSC Adv.*, 2018, vol. 8,

- p. 13083.
DOI: 10.1039/c8ra01329b
30. Kotobuki, M., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., and Yoshida, T., Compatibility of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte to All-Solid-State Battery Using Li Metal Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157 (10), A1076. DOI: 10.1149/1.3474232
31. Zhang, Y., Chen, F., Tu, R., Shen, Q., and Zhang, L., Field assisted sintering of dense Al-substituted cubic phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes, *J. Power Sources*, 2014, vol. 268, 960.
32. Dong, Z., Xu, C., Wu, Y., Tang, W., Song, S., Yao, J., Huang, Z., Wen, Z., Lu, L., and Hu, N., Dual Substitution and Spark Plasma Sintering to Improve Ionic Conductivity of Garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, 721. DOI: 10.3390/nano9050721
33. Salimkhani, H., Yurum, A., and Gursel, S.A., A glance at the influence of different dopant elements on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets, *Ionics*, 2021, vol. 27, p. 3673. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04152-4>
34. Zhu, Y., Zhang, J., Li, W., Zeng, Y., Wang, W., Yin, Z., Hao, B., Meng, Q., Xue, Y., Yang, J., and Li, S., Enhanced Li^+ conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by increasing lattice entropy and atomic redistribution via Spark Plasma Sintering, *J. Alloys Compd.*, 2023, vol. 967, 171666.
35. Hoinkis, N., Schuhmacher, J., Leukel, S., Loho, C., Roters, A., Richter, F.H., and Janek, J., Particle Size-Dependent Degradation Kinetics of Garnet-Type $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte Powders in Ambient Air, *J. Phys. Chem. C*, 2023, vol. 127 (17), p. 8320. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01027>
36. Yi, M., Liu, T., Wang, X., Li, J., Wang, C., and Mo, Y., High densification and Li-ion conductivity of Al-free $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ garnet solid electrolyte prepared by using ultrafine powders, *Ceram. Int.*, 2019, vol. 45, p. 786. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.245>

УДК 544.653+620.193.013+620.197.3

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ПОТОКЕ РАСТВОРА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФАТ ЖЕЛЕЗА (III)

© 2025 г. Я. Г. Авдеев^{a, *}, А. В. Панова^a, Т. Э. Андреева^a

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии
им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Россия

*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.09.2024 г.

После доработки 16.09.2024 г.

Принята к публикации 24.09.2024 г.

Изучена коррозия низкоуглеродистой стали в потоке растворов H_3PO_4 , содержащих FePO_4 , включая среды, с добавками смесевых ингибиторов коррозии, состоящих из 3-замещенного производного 1,2,4-триазола (ИФХАН-92) и KNCS. В обсуждаемой среде на стали реализуются парциальные реакции анодной ионизации железа, катодного восстановления H^+ и катионов Fe(III) . Две первых реакции характеризуются кинетическим контролем, а последняя — диффузионным. Ускоряющее действие FePO_4 на коррозию стали в растворе H_3PO_4 преимущественно обусловлено восстановлением Fe(III) . В ингибированной кислоте ускоряющее действие катионов Fe(III) сказывается на всех парциальных реакциях стали. Несмотря на такое ускоряющее действие, смеси ИФХАН-92 и KNCS сохраняют высокое тормозящее действие в отношении электродных реакций стали, что является важным результатом. Данные по коррозии низкоуглеродистой стали в потоке исследуемых сред, полученные по массопотере металлических образцов, находятся в удовлетворительном соответствии с результатами исследования парциальных электродных реакций. Отмечено ускоряющее действие FePO_4 на коррозию стали в потоке растворов H_3PO_4 , в том числе в присутствии ингибиторов. В этих средах коррозия стали определяется конвективным фактором, что характерно для процессов с диффузионным контролем. Смесевые ингибиторы ИФХАН-92 + KNCS обеспечивают существенное замедление коррозии стали в потоке раствора H_3PO_4 , содержащего FePO_4 , что является результатом эффективного замедления им всех парциальных электродных реакций металла.

Ключевые слова: конвекция, диффузионная кинетика, коэффициент диффузии, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, фосфорная кислота, фосфат железа (III), ингибиторы коррозии

DOI: 10.31857/S0424857025010067, EDN: DKOU11

INHIBITORY PROTECTION OF LOW CARBON STEEL IN A FLOW OF PHOSPHORIC ACID SOLUTION CONTAINING IRON (III) PHOSPHATE

© 2025 Ya. G. Avdeev^{a, *}, A. V. Panova^a, and T. E. Andreeva^a

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences

31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

The corrosion of low carbon steel in a flow of H_3PO_4 solutions containing FePO_4 , including media with additives of mixture of corrosion inhibitors consisting of a 3-substituted derivative of 1, 2, 4-triazole (IFKhAN-92) and KNCS, was studied. In the discussed medium, partial reactions of anodic ionization of iron, cathodic reduction of H^+ and Fe(III) cations are realized on steel. The first two reactions are characterized by kinetic control, and the last one is diffusion-controlled. The accelerating effect of FePO_4 on steel corrosion in a H_3PO_4 solution is mainly due to the reduction of Fe(III) . In inhibited acid, the accelerating effect of Fe(III) cations affects all partial reactions of steel. Despite such an accelerating effect, the mixtures of IFKhAN-92 and KNCS retain a high inhibitory effect on the electrode reactions of steel, which is an important result.

The data on corrosion of low carbon steel in the flow of the studied media, obtained from the mass loss of metal samples, are in satisfactory agreement with the results of the study of partial electrode reactions. The accelerating effect of FePO_4 on steel corrosion in the flow of H_3PO_4 solutions, including in the presence of inhibitors, is noted. In these media, steel corrosion is determined by the convective factor, which is typical for processes with diffusion control. Mixtures of inhibitors IFKhAN-92 + KNCS provide significant slowdown of steel corrosion in the flow of H_3PO_4 solution containing FePO_4 , which is the result of its effective slowdown of all partial electrode reactions of the metal.

Keywords: convection, diffusion kinetics, diffusion coefficient, acid corrosion, low carbon steel, phosphoric acid, iron (III) phosphate, corrosion inhibitors

ВВЕДЕНИЕ

Перспективными промышленными средами для очистки поверхностей изделий и технологического оборудования, изготовленных из низкоуглеродистых сталей, от термической окалины, ржавчины и минеральных отложений, часто включающих в свой состав фазы оксидов и оксигидроксида Fe(III) , являются растворы фосфорной кислоты. Относительно высокая скорость растворения в этих средах фаз оксидов железа (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) — их важное преимущество, по сравнению с растворами соляной и серной кислот, традиционно используемых для кислотной очистки сталей [1–3]. В ходе эксплуатации растворы H_3PO_4 , в первую очередь вследствие их взаимодействия с поверхностными фазами оксидов и оксигидроксида Fe(III) , накапливают фосфаты Fe(III) . Фосфат Fe(III) не растворяется в воде. Растворимость фосфата Fe(III) в растворах H_3PO_4 — результат его химического взаимодействия с кислотой, приводящего к образованию смеси кислых фосфатов сложного состава [4]. В дальнейшем такие системы будем формально рассматривать как раствор H_3PO_4 , содержащий FePO_4 .

Накопление в рассматриваемых средах растворимых солей Fe(III) существенно повышает их окислительную способность, усиливает агрессивность растворов в отношении стальных конструкций [5], и делает малоэффективным в таких растворах применение ингибиторов коррозии (ИК) [6]. Специфической особенностью коррозии сталей в растворах кислот, содержащих соли Fe(III) , является их чувствительность к гидродинамическим параметрам среды. В растворах кислот, включая ингибированные среды, коррозия стали усиливается при увеличении скорости потока среды [7].

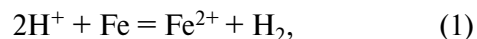
Практическая значимость представленного исследования определяется необходимостью создания для нужд современного производства эффективных ИК низкоуглеродистых сталей в растворах кислот [8]. При этом важно представлять,

как разрабатываемые ИК будут защищать сталь в потоке коррозионной среды при накоплении в ней солей Fe(III) .

Для понимания процессов, происходящих в системах низкоуглеродистая сталь — раствор H_3PO_4 , содержащий FePO_4 , важно проанализировать влияние условий конвекции агрессивной среды как на отдельные стадии, так и на коррозию стали в целом. Следует установить влияние ИК на кинетические параметры системы. Оценка влияния гидродинамических параметров растворов кислот, содержащих соли Fe(III) , на коррозию стали важна не только в теоретическом плане, позволяющем выделить диффузионные стадии коррозионного процесса и определить их кинетические параметры, но и в практическом, поскольку промышленная эксплуатация этих сред часто осуществляется в условиях потока жидкости или сопровождается существенной естественной конвекцией в результате выделения на поверхности металла газообразного водорода, образующегося в результате реакции металла с кислотой.

В качестве замедлителей коррозии стали в растворе H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , нами исследована смесь ИФХАН-92 (3-замещенный 1,2,4-триазол) и KNCS. Показано [9], что смесь 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS эффективно защищает низкоуглеродистые стали в статических растворах H_3PO_4 . В основе защитного действия этого ИК лежит его способность формировать из раствора H_3PO_4 на поверхности стали полимолекулярный слой, состоящий из полимерного комплекса, образованного катионами Fe(II) , молекулами 3-замещенного 1,2,4-триазола и роданид-анионами [10].

Коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот (так называемых “неокислителей”) в упрощенном виде описывается суммарной реакцией



которая является результатом преимущественного протекания парциальных реакций [11, 12]: катодного выделения водорода

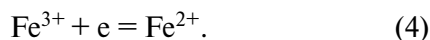


и анодного растворения железа



Особенности механизма реакции (2), реализуемой на поверхности сталей в растворах кислот, обсуждаются в работах [11–13]. Механизмы реакции (3) изучались Хойслером [11], Бокрисом [14], Колотыркиным и Флорианович [15], Решетниковым [16]. Колотыркин и Флорианович показали [15], что растворение железа в фосфатных растворах осуществляется с участием OH^- и H_2PO_4^- , при этом участие ионов H_2PO_4^- в анодном процессе наблюдается только при $\text{pH} > 4$. Позднее Решетниковым [16], при изучении растворов с более высоким суммарным содержанием фосфат-анионов, показано участие H_2PO_4^- в анодной реакции на стали при более низких значениях pH .

Нами показано [5], что в растворах H_3PO_4 , содержащих фосфат Fe(III) , коррозия низкоуглеродистых сталей реализуется путем протекания трех независимых парциальных реакций – анодной ионизации железа (3), катодного выделения водорода (2) и восстановления катионов Fe(III) :



В растворах с высоким содержанием H_3PO_4 парциальные реакции (2) и (3) реализуются с кинетическим контролем, а реакция (4) – с диффузионным контролем.

В нашем исследовании представляется целесообразным изучить возможность замедления парциальных реакций стали (2)–(4) в растворах H_3PO_4 , содержащих фосфат Fe(III) , смесевыми добавками ИФХАН-92 + KNCS . Нами предполагается, что эффективное торможение реакций (2)–(4) изучаемыми смесевыми ИК должно обеспечить существенное замедление коррозии стали не только в статических, но и в динамических растворах H_3PO_4 , содержащих фосфат Fe(III) .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали H_3PO_4 (х.ч.) и дистиллированную воду. Растворы H_3PO_4 , содержащие фосфат Fe(III) , получали реакцией Fe(OH)_3 , осажденного NaOH (х.ч.) из раствора FeCl_3 , с избытком H_3PO_4 . Для приготовления раствора хлорида Fe(III) использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.). В качестве замедлителей коррозии исследовали ингибитор ИФХАН-92, являющийся 3-замещенным 1,2,4-триазолом, и KNCS (х.ч.).

Электрохимические измерения на низкоуглеродистой стали Ст3 (состав, в % по массе: $\text{C} - 0.14-0.22$; $\text{P} - 0.04$; $\text{Si} - 0.15-0.33$; $\text{Mn} - 0.40-0.65$; $\text{S} - 0.05$; $\text{Cr} - 0.3$; $\text{Ni} - 0.3$; $\text{N} - 0.008$; $\text{Cu} - 0.3$; $\text{As} - 0.08$; остальное – Fe) проводили на вращающемся дисковом электроде ($n = 460$ об/мин) в растворе $2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ при $t = 25^\circ\text{C}$. Потенциал стали измеряли относительно хлоридсеребряного электрода, заполненного насыщенным раствором KCl . Стальной электрод зачищали наждачной бумагой (М20) и обезжиривали ацетоном. Поляризационные кривые (ПК) снимали с помощью потенциостата ЭЛ-02.061 при скорости поляризации рабочего электрода 0.0005 В/с . Перед наложением поляризации электрод выдерживали в исследуемом растворе 30 мин для установления потенциала свободной коррозии E_{cor} , а затем снимали кривые анодной и катодной поляризации стали. После их снятия изучали зависимость катодного тока, поддерживая $E = -0.30 \text{ В}$, от скорости вращения электрода ($n = 0, 460, 780, 1090$ и 1400 об/мин). В случае коррозии стали в растворах H_3PO_4 , содержащих соли Fe(III) , катодный процесс включает реакцию (2). Характер ее протекания может зависеть от давления газообразного водорода в системе. Для получения стабильных результатов электрохимических измерений, удаление растворенного кислорода воздуха из исследуемых сред проводили путем их деаэрации газообразным водородом. Это позволяло осуществлять электрохимические измерения при постоянном давлении газообразного водорода в системе. Растворы деаэрировали в течение 30 мин до начала проведения исследований. Водород получали в электролизере из раствора NaOH . Средняя скорость подачи газа составляла 1 мл/с . На время выполнения электрохимических измерений пропускание водорода непосредственно через раствор кислоты прекращалось.

В качестве базовой скорости вращения стального дискового электрода при проведении электрохимических исследований выбрано наименьшее из обсуждаемых значений – 460 об/мин. При такой частоте вращения плотности кинетического и диффузионного токов, характеризующих катодную реакцию, реализующуюся на электроде в условиях проведенного эксперимента, наиболее близкие. Такое положение позволяет надеяться на получение более корректной оценки влияния добавок фосфата Fe(III) на парциальные катодные реакции стали.

Влияние ингибиторов на электродные процессы оценивали по величинам коэффициента торможения катодной

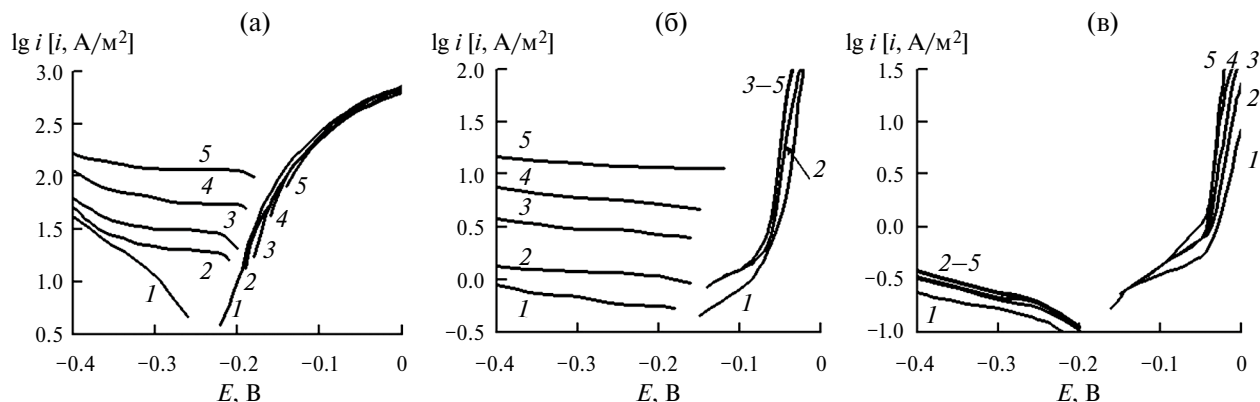


Рис. 1. Поляризационные кривые стали Ст3 в 2 М H_3PO_4 (а) с добавками 0.5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ КНС (б) и 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ КНС (в), содержащей FePO_4 , М: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.02; 4 – 0.05; 5 – 0.10. Значение $n = 460$ об/мин; $t = 25^\circ\text{C}$.

$$\gamma_c = i_{c,0} i_{c,in}^{-1} \quad (5)$$

и анодной реакций:

$$\gamma_a = i_{a,0} i_{a,in}^{-1}, \quad (6)$$

где $i_{c,0}$ и $i_{a,0}$ – плотности катодного и анодного токов в фоновом растворе, $i_{c,in}$ и $i_{a,in}$ – плотности катодного и анодного токов в растворе с изучаемой добавкой при потенциалах -0.30 и -0.10 В соответственно. При расчетах величин γ_c и γ_a за фоновый принимался раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

Величины электродных потенциалов приводятся по стандартной водородной шкале.

Скорость коррозии стали 08ПС (состав, в % по массе: С – 0.08; Мн – 0.5; Si – 0.11; Р – 0.035; S – 0.04; Cr – 0.1; Ni – 0.25; Cu – 0.25; As – 0.08; остальное – Fe) в 2 М H_3PO_4 при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ определяли по потере массы образцов (≥ 5 -ти на точку) размером $50 \text{ мм} \times 20 \text{ мм} \times 0.5 \text{ мм}$, исходя из расчета 50 мл раствора кислоты на образец:

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \quad (7)$$

при этом Δm – изменение массы образца, г; S – площадь образца, м^2 ; τ – длительность коррозионных испытаний, ч; продолжительность опытов – 2 ч. Исследования выполняли как в статической, так и динамической коррозионной среде при скорости вращения магнитной мешалки $w = 250, 420, 750$ и 1080 об/мин. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам коэффициентов торможения

$$\gamma = k_0 k_{in}^{-1}, \quad (8)$$

где k_0 и k_{in} – скорость коррозии стали 08ПС в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах величин γ за фоновый принимался раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

Влияние присутствия в кислоте растворенной соли Fe(III) , при одинаковой скорости потока раствора, и характера потока коррозионной среды, при постоянном содержании Fe(III) , на скорость коррозии стали оценивали по величинам приращения коррозионных потерь

$$\Delta k_{\text{Fe(III)}} = k_{\text{Fe(III)}} - k_0, \quad (9)$$

$$\Delta k_{\text{dyn}} = k_{\text{dyn}} - k_{\text{st}} \quad (10)$$

и коэффициента ускорения коррозии

$$\gamma_{\text{Fe(III)}}^{-1} = k_{\text{Fe(III)}} k_0^{-1}, \quad (11)$$

$$\gamma_{\text{dyn}}^{-1} = k_{\text{dyn}} k_{\text{st}}^{-1}, \quad (12)$$

где $k_{\text{Fe(III)}}$ и k_0 – скорости коррозии стали 08ПС в растворе кислоты в присутствии и в отсутствие соли Fe(III) , а k_{dyn} и k_{st} – скорости коррозии той же стали в динамической и статической средах.

Измерения проведены на приборах центра коллективного пользования физическими методами исследования Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важные сведения об особенностях механизма коррозии стали в растворе кислоты, содержащей соль Fe(III) , можно получить, исследуя кинетику электродных реакций металла методом вольтамперометрии [15]. В 2 М H_3PO_4 форма ПК низко-

Таблица 1. Значения потенциалов коррозии ($E_{\text{кор}}$) стали Ст3, тафелевых наклонов поляризационных кривых (b_c и b_a), плотностей катодного и анодного токов (i_c и i_a), коэффициентов торможения катодной и анодной реакций (γ_c и γ_a), полученные при $E = -0.30$ и -0.10 В соответственно. Значения E приведены в вольтах, i – в А/м², $n = 460$ об/мин; $t = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{М}$	$E_{\text{кор}}$	b_c	i_c	γ_c	b_a	i_a	γ_a
2 М Н ₃ РO ₄							
0	–0.23	0.125	11.5	–	0.06	262	–
0.01	–0.20	i_{lim}^*	21.5	–	0.06	236	–
0.02	–0.19	i_{lim}	31.5	–	0.06	227	–
0.05	–0.18	i_{lim}	63.1	–	0.06	226	–
0.10	–0.17	i_{lim}	119	–	0.06	215	–
2 М Н ₃ РO ₄ + 0.5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS							
0	–0.16	i_{lim}	0.69	16.7	i_{lim}^{**}	0.81	323
0.01	–0.15	i_{lim}	1.2	17.9	i_{lim}^{**}	1.2	197
0.02	–0.15	i_{lim}	3.0	10.5	i_{lim}^{**}	1.2	189
0.05	–0.13	i_{lim}	6.0	10.5	i_{lim}^{**}	1.2	188
0.10	–0.12	i_{lim}	12.6	9.4	i_{lim}^{**}	1.2	179
2 М Н ₃ РO ₄ + 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS							
0	–0.17	i_{lim}	0.16	71.8	i_{lim}^{**}	0.35	749
0.01	–0.16	i_{lim}	0.20	108	i_{lim}^{**}	0.42	562
0.02	–0.16	i_{lim}	0.22	143	i_{lim}^{**}	0.42	540
0.05	–0.16	i_{lim}	0.23	274	i_{lim}^{**}	0.42	538
0.10	–0.16	i_{lim}	0.24	496	i_{lim}^{**}	0.42	512

* i_{lim} – предельный ток.

** Значение относится к первому линейному участку анодной ПК.

углеродистой стали свойственна для коррозии, протекающей в области потенциалов ее активного растворения (рис. 1, табл. 1). В этой среде наклон катодной ПК стали (b_c) близок к теоретически предсказываемому для железа значению 0.120 В, но наклон анодной ПК металла (b_a) выше теоретического значения 0.035 В [16]. Увеличение наклона b_a стали является результатом формирования на ее поверхности слоя шлама, наблюдаемого визуально. Присутствие в растворе кислоты FePO_4 смещает потенциал свободной коррозии стали ($E_{\text{кор}}$) в область более положительных значений, что является результатом растормаживания этой добавкой катодной реакции. Катионы Fe(III) практически не влияют на анодный процесс, но имеет место положительный порядок катодной реакции по их концентрации. Начальный участок катодных ПК характеризуется предельным током (i_{lim}). Напротив, наклон анодной ПК соответствует фоновой зависимости.

Наличие в растворе H_3PO_4 добавок FePO_4 практически не влияет на характер протекания

анодной реакции, которая как в отсутствие, так и в присутствии фосфата Fe(III) протекает в соответствии с уравнением (3). Характер катодных ПК указывает на участие Fe(III) в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот ($\text{pH} < 2$) катодная реакция, соответствующая уравнению (2), протекает в области кинетического контроля [18], что подтверждается характером катодной ПК. В присутствии фосфата Fe(III) они осложнены предельным током, что указывает на изменение механизма катодной реакции. Наблюдаемый предельный ток может быть обусловлен диффузионными ограничениями, связанными с доставкой к поверхности стали окислителей – H^+ и Fe^{3+} , присутствующих в растворе кислоты. Поскольку концентрация H^+ более чем на порядок величины выше, чем $C_{\text{Fe(III)}}$, то предельный ток скорее будет результатом диффузионных ограничений по доставке катионов Fe(III) к поверхности стали. Для подтверждения этого предположения требуется исследовать влияние потока электролита на ско-

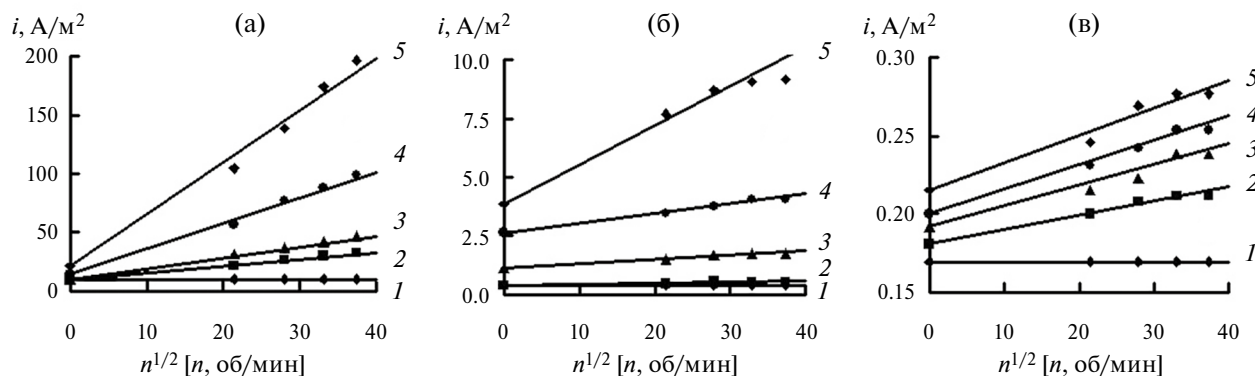


Рис. 2. Зависимость плотности катодного тока от частоты вращения стального диска в 2 М H_3PO_4 (а) с добавками 0.5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (б) и 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (в), содержащей FePO_4 , М: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.02; 4 – 0.05; 5 – 0.10. $E = -0.30$ В, $t = 25^\circ\text{C}$.

рость катодной реакции стали, которое обычно проводят с помощью дискового электрода. Изменяя частоту его вращения, регулируют режим течения жидкости вблизи поверхности металла [19, 20].

Для катодного процесса стали, определяемого реакцией (2), протекающей в кинетической области, и реакцией (4), контролируемой диффузией, применимо уравнение

$$i_c = i_k + i_d, \quad (13)$$

где i_k и i_d – плотности кинетического и диффузионного токов. В случае ламинарного движения жидкости вблизи поверхности вращающегося металлического диска, значение i_d прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения дискового электрода (n), а потому выражение (13) таково:

$$i_c = i_k + f n^{1/2}. \quad (14)$$

В 2 М H_3PO_4 + FePO_4 экспериментальная зависимость i_c от $n^{1/2}$ имеет линейный вид (рис. 2, табл. 2). Однако в 2 М H_3PO_4 отсутствует отклик катодного тока на изменение частоты вращения стального диска, что указывает на кинетическую природу реакции (2). В присутствии FePO_4 кинетическая составляющая катодного тока такая же, как и в его отсутствии, что указывает на независимость реакций (2) и (4). Кроме этого ясно, что реакция (2) происходит в кинетической, а реакция (4) – в диффузионной области.

Диффузионный ток, обусловленный восстановлением Fe(III) на стальном катоде при ламинарном течении жидкости, описывается уравнением [18]

$$i_d = 0.62 z F C^* D^{2/3} \eta^{-1/6} n^{1/2}. \quad (15)$$

Таблица 2. Значения постоянных i_k и f в уравнении (14) при $E = -0.30$ В для катодной реакции стального вращающегося дискового электрода в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 . Значения i_k – в A/m^2 , f – в $\text{A мин}^{1/2}/(\text{м}^2 \text{об}^{1/2})$, $t = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{ M}$	i_k	f	$D, \text{ мкм}^2/\text{с}$
2 M H_3PO_4			
0	10.2	0	—
0.01	10.2	0.50	130±10
0.02	10.2	0.97	
0.05	10.2	2.34	
0.10	10.2	4.84	
2 M H_3PO_4 + 0.5 mM ИФХАН-92 + 0.5 mM KNCS			
0	0.38	0	—
0.01	0.38	0.0046	0.1
0.02	1.12	0.020	0.3
0.05	2.61	0.042	0.3
0.10	3.85	0.17	0.8
2 M H_3PO_4 + 5 mM ИФХАН-92 + 0.5 mM KNCS			
0	0.17	0	—
0.01	0.18	0.0010	Менее 0.01
0.02	0.19	0.0013	
0.05	0.20	0.0015	
0.10	0.22	0.0017	

Здесь C^* – концентрация Fe(III) в глубине раствора, η – кинематическая вязкость жидкости ($0.011 \text{ см}^2/\text{с}$ [21]), n – угловая скорость вращения стального диска. Используя уравнение (15), представляется возможным рассчитать $D_{\text{Fe(III)}}$ в 2 М H_3PO_4 (см. табл. 2). Полученное значение $D_{\text{Fe(III)}}$ имеет хорошую сходимость с данным, найден-

ным методом циклической вольтамперометрии Pt-электрода в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , и приводимым в работе [5].

В фоновых растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 , протекание на стали реакций (2) и (4) независимо. При дальнейшем обсуждении результатов, связанных с ингибированием коррозии стали в таких средах, будем исходить из предположения, что оба этих парциальных катодных процесса также реализуются независимо.

Введение в 2 М H_3PO_4 добавки 0.5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS и, особенно, 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS существенно влияет на параметры электродных реакций стали Ст3 (рис. 1, табл. 1). В присутствии этих ИК происходит торможение обеих электродных реакций стали Ст3, причем значения $E_{\text{сог}}$ смещены в область положительных потенциалов в сравнении с фоновой средой на 0.07 и 0.06 В соответственно, что свидетельствует о преимущественном замедление этими смесями анодной реакции металла. В средах, содержащих ИК, наклон катодной ПК, в сравнении с фоновой 2 М H_3PO_4 , увеличен до предельного тока. Анодные ПК имеют два линейных участка. Первый участок, примыкающий к $E_{\text{сог}}$, характеризуется предельным диффузионным током, обусловленным эффективным торможением анодной реакции защитной пленкой ингибитора. При более высоких потенциалах наблюдается участок анодной активации металла, характеризующийся существенным ростом тока [22, 23]. Он в первую очередь связан с частичной десорбцией с поверхности стали ингибитора. В таких средах отсутствует отклик катодного тока на частоту вращения стального дискового электрода (рис. 2, табл. 2), а катодный процесс, как и в 2 М H_3PO_4 при отсутствии FePO_4 , должен быть обусловлен реакцией (2), реализующейся с кинетическим контролем. В ингибированных средах, особенно в присутствии 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS, значения i_k ниже, чем в фоновой среде.

Присутствие в коррозионной среде FePO_4 ухудшает торможение смесевыми ИК анодной и, особенно, катодной реакций стали, причем этот эффект для катодной реакции усиливается при увеличении содержания в растворе Fe(III) (рис. 1, табл. 1). Имеет место отклик катодного тока на частоту вращения дискового электрода (рис. 2, табл. 2). В такой системе катодный ток будет складываться из кинетического, определяемого парциальной реакцией (2), и диффузионного, обусловленного парциальной реакцией (4),

токов. Увеличение содержания в ингибированной кислоте FePO_4 приводит к росту обеих величин i_k и i_d . Получается, что в ингибированной кислоте соли Fe(III) ускоряют катодную реакцию, участвуя в ней не только в качестве дополнительного деполяризатора, но и снижают торможение ИК катодного выделения водорода, что в целом негативно сказывается на защите стали. При прочих равных условиях в присутствии добавки 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS негативное влияние FePO_4 на торможение электродных реакций стали проявляется в значительно меньшей степени, чем в средах ингибированных 0.5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS. Несмотря на это, значения параметров i_k и i_d в ингибированных средах существенно ниже, чем в аналогичных фоновых растворах. Полученный результат позволяет надеяться на эффективную защиту низкоуглеродистой стали смесью ИФХАН-92 и KNCS в растворах H_3PO_4 , содержащих FePO_4 .

Следует представлять, как наличие в агрессивной среде смесевых ИК повлияет на величину $D_{\text{Fe(III)}}$. Наблюдаемые в ингибированной 2 М H_3PO_4 , особенно в присутствии 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS, величины $D_{\text{Fe(III)}}$ существенно ниже значений, характерных для фоновой среды с теми же параметрами (табл. 2). Следует уточнить, что в отличие от 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , в ингибированных средах уравнение (15) позволяет рассчитать не истинные значения $D_{\text{Fe(III)}}$, а эффективные. Введение в раствор кислоты незначительных по содержанию добавок ИК (не более 5.5 мМ) не может столь существенно изменить истинную величину $D_{\text{Fe(III)}}$ в нем. Нам видится другая причина этого явления — молекулы ингибитора, адсорбируясь на поверхности стали, формируют полимолекулярные защитные слои. Состав и структура полимолекулярных защитных слоев, образуемых смесевым ингибитором ИФХАН-92 + KNCS, обсуждаются в работе [10]. Для восстановления катион Fe(III) должен, преодолев защитный слой, достигнуть поверхности стали. Скорость такого процесса будет определяться диффузией катионов Fe(III) в защитном слое, сформированном ИК. Именно величины $D_{\text{Fe(III)}}$ в приповерхностном защитном слое ингибитора во многом определяют значения эффективных $D_{\text{Fe(III)}}$, полученных по уравнению (15).

Выявление нами кинетических параметров исследуемой системы позволяет прогнозировать характер коррозии низкоуглеродистой стали в ней. Коррозия стали в 2 М H_3PO_4 , содержащей

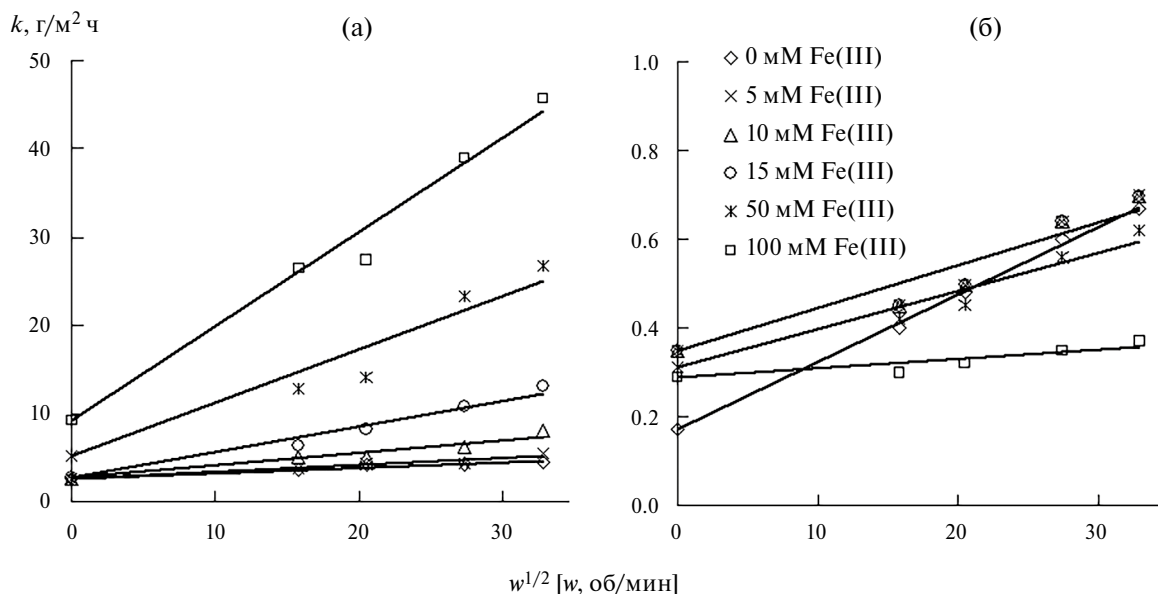


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии стали Ст3 от частоты вращения пропеллерной мешалки в коррозионной среде при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в 2 М H_3PO_4 (а) с добавкой 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (б), содержащей FePO_4 . Продолжительность опытов – 2 ч.

FePO_4 , протекает через стадии, характеризующиеся как кинетическим контролем, так и с диффузионными ограничениями. Поэтому характер коррозии стали в таких системах должен существенно зависеть от характера конвекции агрессивной среды. Следует ожидать эффективной защиты низкоуглеродистой стали в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , смесевыми ИК, поскольку они эффективно замедляют парциальные электродные реакции стали, включая восстановление катионов Fe(III) . Чем выше содержание ИФХАН-92 в смесевом ИК, тем существеннее его влияние на парциальные реакции стали.

Данные предположения подтвердились при изучении коррозии низкоуглеродистой стали 08ПС в потоке 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , по массопотере металлических образцов (рис. 3, табл. 3). Как в отсутствии смесового ИК, так и в его присутствии, коррозия низкоуглеродистой стали в 2 М H_3PO_4 , содержащей FePO_4 , усиливается при увеличении $C_{\text{Fe(III)}}$. Практически во всех исследованных средах наблюдается отклик коррозионного процесса на скорость перемешивания коррозионной среды. Экспериментальная зависимость скорости коррозии низкоуглеродистой стали от частоты вращения пропеллерной мешалки, использованной для создания принудительной конвекции агрессивной среды, может быть описана уравнением

$$k = k_{\text{st}} + \lambda w^{1/2}, \quad (16)$$

Таблица 3. Значения постоянных k_{st} (г/(м²ч)) и λ (г мин^{1/2}/(м²ч об^{1/2})) в уравнении (16) для коррозии низкоуглеродистой стали 08ПС при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в растворе 2 М H_3PO_4 , содержащем FePO_4

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{M}$	2 М H_3PO_4		2 М H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS	
	k_{st}	λ	k_{st}	λ
0	2.5	0.065	0.17	0.015
0.005	2.6	0.079	0.35	0.010
0.01	2.7	0.14	0.35	0.010
0.02	2.8	0.29	0.35	0.010
0.05	5.2	0.60	0.31	0.009
0.10	9.2	1.1	0.29	0.002

где k_{st} – коррозия низкоуглеродистой стали в статической среде, w – частота вращения пропеллерной мешалки, λ – эмпирический коэффициент, характеризующий интенсивность приращения скорости коррозии. Уравнение (16) формально соответствует уравнению (14), характеризующему электродные реакции, протекающие с диффузионным контролем. Следует отметить, что в 2 М H_3PO_4 , как в отсутствие ИК, так и в их присутствии, наблюдается незначительный отклик коррозионного процесса на увеличение скорости потока коррозионной среды, что объясняется присутствием в рассматриваемых средах растворенного кислорода воздуха. Поскольку наблюдаемый эффект кислорода незначителен,

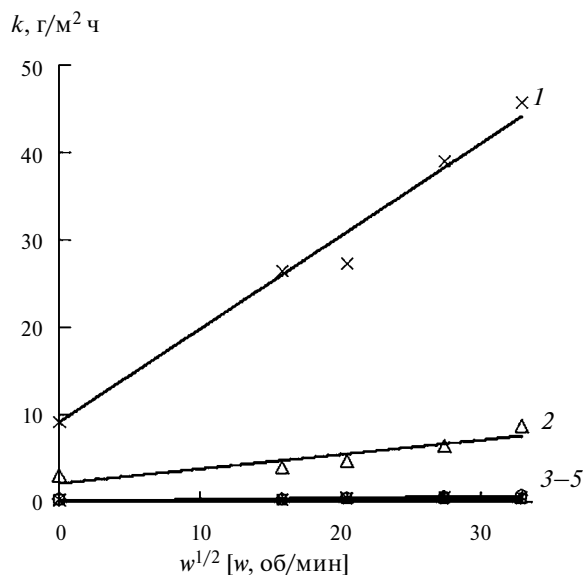


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии стали Ст3 от частоты вращения пропеллерной мешалки в коррозионной среде при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в $2 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 0.1 \text{ M FePO}_4$ (1) с добавками 0.01 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (2), 0.1 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (3), 0.5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (4), 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (5). Продолжительность опытов – 2 ч.

Таблица 4. Значения постоянных k_{st} (г/(м²ч)) и λ (г мин^{1/2}/(м²ч об^{1/2})) в уравнении (16) для коррозии низкоуглеродистой стали 08ПС при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в растворе $2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$, содержащем 0.1 М FePO₄ + 0.5 мМ KNCS

$C_{\text{ИФХАН-92}}, \text{ мМ}$	k_{st}	λ
0.01	3.0	0.13
0.1	0.34	0.010
0.5	0.30	0.008
5	0.29	0.002

в наших дальнейших обсуждениях его учитывать не будем.

В средах, ингибированных 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS, значения k_{st} и λ существенно ниже величин, наблюдаемых в растворах без ИК при всех концентрациях FePO₄ (табл. 3). Имеет место эффективная защита низкоуглеродистой стали в потоке коррозионной среды, содержащей FePO₄. Уменьшение содержания замещенного триазола в смеси ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS приводит к снижению ее защитного действия (рис. 4, табл. 4). Остаточное защитное действие проявляется даже при $C_{\text{ИФХАН-92}} = 0.01 \text{ мМ}$.

Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания в коррозионной среде FePO₄ ускоряет коррозию низкоуглероди-

стой стали (табл. 5). Наиболее существенно увеличение $C_{\text{Fe(III)}}$ сказывается на скорости коррозии стали в среде, не содержащей ингибиторов. Также в присутствии FePO₄ в растворе H₃PO₄ коррозия стали ускоряется при переходе от статической среды к динамической. Напротив, в ингибированных средах отклик скорости коррозии на увеличение $C_{\text{Fe(III)}}$ и ускорение потока агрессивной среды незначителен. Рассматриваемые смесевые ИК обеспечивают в изучаемых растворах защиту металла как в статических, так и в динамических средах (табл. 6).

Получен результат, имеющий важное теоретическое и практическое значение. Показано, что применяя в качестве замедлителей коррозии смеси веществ, способные формировать на поверхности металла полимолекулярные защитные слои, можно обеспечить эффективную защиту сталей в потоке раствора кислоты, содержащего соли Fe(III). Впервые предложен смесевой ингибитор – ИФХАН-92 + KNCS, способный защищать сталь в потоке раствора H₃PO₄, содержащего Fe(III). В жестких условиях потока агрессивной среды (750 об/мин), содержащей 0.1 М Fe(III), добавка 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS замедляет коррозию низкоуглеродистой стали почти в 110 раз, обеспечивая $k = 0.35 \text{ г/(м}^2\text{ч)}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Коррозия низкоуглеродистой стали в динамическом растворе H₃PO₄, содержащем FePO₄, ускоряется с увеличением скорости потока среды и увеличением концентрации в ней соли Fe(III). Эмпирическая зависимость скорости коррозии стали от интенсивности потока исследуемых сред, перемешиваемых пропеллерной мешалкой, может быть представлена в виде линейной зависимости:

$$k = k_{st} + \lambda w^{1/2},$$

где k_{st} – скорость коррозии стали в статической среде, w – частота вращения пропеллерной мешалки, λ – эмпирический коэффициент.

2. Коррозия низкоуглеродистой стали в потоке раствора H₃PO₄, содержащем FePO₄, реализуется в результате протекания на металле трех парциальных реакций: анодной ионизации железа и катодного восстановления протонов и катионов Fe(III).

3. Впервые показана возможность ингибиторной защиты низкоуглеродистой стали в потоке раствора H₃PO₄, содержащем FePO₄, добавками смеси ИФХАН-92 и KNCS. Смесевые ИК обе-

Таблица 5. Скорость коррозии (k), приращение коррозионных потерь (Δk) и коэффициент ускорения коррозии (γ^{-1}) стали 08Пc в растворах 2 М H_3PO_4 , содержащих Fe(III). k и Δk в г/(м²ч). Продолжительность опытов – 2 ч, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{ М}$	Статическая среда			Динамическая среда (750 об/мин)			$\Delta k_{\text{dyn}}^{**}$	$\gamma_{\text{dyn}}^{-1**}$
	k	$\Delta k_{\text{Fe(III)}}^*$	$\gamma_{\text{Fe(III)}}^{-1*}$	k	$\Delta k_{\text{Fe(III)}}^*$	$\gamma_{\text{Fe(III)}}^{-1*}$		
2 М H_3PO_4								
0	2.5	—	—	4.2	—	—	1.7	1.7
0.005	2.6	0.1	1.0	4.4	0.2	1.0	1.8	1.7
0.01	2.6	0.1	1.0	6.2	2.0	1.5	3.6	2.4
0.02	2.8	0.3	1.1	11	6.6	2.6	8.0	3.9
0.05	5.2	2.7	2.1	23	19	5.5	18	4.4
0.10	9.2	6.7	3.7	39	30	9.3	30	4.2
2 М H_3PO_4 + 0.01 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS								
0.10	3.0	—	—	6.5	—	—	3.5	2.2
2 М H_3PO_4 + 0.1 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS								
0.10	0.34	—	—	0.62	—	—	0.28	1.8
2 М H_3PO_4 + 0.5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS								
0.10	0.30	—	—	0.56	—	—	0.26	1.9
2 М H_3PO_4 + 5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS								
0	0.17	—	—	0.60	—	—	0.43	3.5
0.005	0.35	0.18	2.1	0.64	0.04	1.1	0.29	1.8
0.01	0.35	0.18	2.1	0.64	0.04	1.1	0.29	1.8
0.02	0.35	0.18	2.1	0.64	0.04	1.1	0.29	1.8
0.05	0.31	0.14	1,8	0.56	−0.04	0.93	0.25	1.8
0.10	0.29	0.12	1,7	0.35	−0.29	0.58	0.06	1.2

* – Изменение величины в результате присутствия в растворе Fe(III) при одинаковой скорости потока раствора.

** – Изменение величины в результате ускорения потока раствора при постоянном содержании в нем Fe(III).

Таблица 6. Коэффициенты торможения коррозии (γ) стали 08Пc в растворах 2 М H_3PO_4 , содержащих Fe(III), добавками ИФХАН-92 + KNCS. Продолжительность опытов – 2 ч, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

$C_{\text{Fe(III)}}, \text{М}$	Статическая среда	Динамическая среда (750 об/мин)
5 М ИФХАН-92 + 0.5 М KNCS		
0	15	7.0
0.005	7.4	6.9
0.01	7.4	9.7
0.02	8.0	17
0.05	17	41
0.10	32	110
0,5 М ИФХАН-92 + 0.5 М KNCS		
0.10	30	70
0,1 М ИФХАН-92 + 0.5 М KNCS		
0.10	27	63
0,01 М ИФХАН-92 + 0.5 М KNCS		
0.10	3.1	6.0

спечивают существенное замедление коррозии стали в этих средах. Причиной высоких ингибиторных эффектов смесей ИФХАН-92 и KNCS при защите стали в потоке раствора H_3PO_4 , содержащего $FePO_4$, является эффективное замедление ими парциальных электродных реакций металла: анодной ионизации железа и катодного восстановления протонов и катионов $Fe(III)$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузин, А.В., Горичев, И.Г., Шелонцев, В.А., Кузьменко, А.Н., Плахотная, О.Н., Овсянникова, Л.В. Роль комплексообразования при растворении оксидов железа в ортофосфорной кислоте. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2021. Т. 62. № 6. С. 515. [Kuzin, A.V., Gorichev, I.G., Shelontsev, V.A., Kuzmenko, A.N., Plakhotnaia, O.N., and Ovsyannikova, L.V., The Role of a Complex Formation in the Dissolution of Iron Oxides in Orthophosphoric Acid, *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 2021, vol. 76, no. 6, p. 398.] DOI: 10.3103/S0027131421060055
2. Кузин, А.В., Горичев, И.Г., Шелонцев, В.А., Елисева, Е.А., Маманков, А.В. Исследование и моделирование растворения магнетита в ортофосфорной кислоте. *Металлы*. 2021. № 2. С. 11. [Kuzin, A.V., Gorichev, I.G., Shelontsev, V.A., Eliseeva, E.A., and Mamankov, A.V., Dissolution of magnetite in orthophosphoric acid: study and modeling, *Russ. Metall.*, 2021, vol. 2021, p. 260.] DOI: 10.1134/S0036029521030083
3. Кузин, А.В., Горичев, И.Г., Лайнер, Ю.А. Особенности стимулирующего действия фосфат-ионов на кинетику растворения оксидов железа в кислой среде. *Металлы*. 2013. № 5. С. 24. [Kuzin, A.V., Gorichev, I.G., and Lainer, Y.A., Stimulating effect of phosphate ions on the dissolution kinetics of iron oxides in an acidic medium, *Russ. Metall.*, 2013, vol. 2013, p. 652.] DOI: 10.1134/S0036029513090073
4. Продан, И.Е., Ещенко, Л.С., Печковский, В.В. Изучение кристаллизации фосфатов железа в системе железо (III) – фосфорная кислота – вода. *Журн. неорганической химии*. 1989. Т. 34. № 7. С. 1860. [Prodan, I.E., Yeshchenko, L.S., and Pechkovsky, V.V., Study of the crystallization of iron phosphates in the system iron (III) – phosphoric acid – water, *Russ. J. Inorg. Chem.*, (in Russian), 1989, vol. 34, no. 7, p. 1860.]
5. Авдеев, Я.Г., Панова, А.В., Андреева, Т.Э. Коррозия низкоуглеродистой стали в потоке раствора фосфорной кислоты, содержащего фосфат железа (III). *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 404. DOI: 10.31857/S0424857023070046 [Avdeev, Y.G., Panova, A.V., and Andreeva, T.E., Corrosion of Low-Carbon Steel in a Flow of Phosphoric Acid Solution Containing Iron (III) Phosphate, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 512.] DOI: 10.1134/S1023193523070030
6. Avdeev, Ya.G., Panova, A.V., and Anfilov, K.L., Effect of $Fe(III)$ salts on the protection of low carbon steel in sulfuric acid solutions by some corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, vol. 13, no. 2, p. 1135. DOI: 10.17675/2305-6894-2024-13-2-26
7. Авдеев, Я.Г., Андреева, Т.Э. Особенности механизма коррозии сталей в ингибированных растворах кислот, содержащих соли железа (III). *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. № 2. С. 281. DOI: 10.31857/S0044453722020030 [Avdeev, Ya.G. and Andreeva, T.E., Mechanism of Steel Corrosion in Inhibited Acid Solutions Containing Iron (III) Salts, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2022, vol. 96, no. 2, p. 423.] DOI: 10.1134/S0036024422020030
8. Кузнецов, Ю.И., Андреев, Н.Н., Маршаков, А.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов. *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 3. С. 381. DOI: 10.31857/S0044453720030152 [Kuznetsov, Yu.I., Andreev, N.N., and Marshakov, A.I., Physicochemical Aspects of Metal Corrosion Inhibition, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2020, vol. 94, no. 3, p. 505.] DOI: 10.1134/S0036024420030152
9. Avdeev, Ya.G., Tyurina, M.V., and Kuznetsov, Yu.I., Protection of low-carbon steel in phosphoric acid solutions by mixtures of a substituted triazole with sulfur-containing compounds, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2014, vol. 3, no. 4, p. 246. DOI: 10.17675/2305-6894-2014-3-4-246-253
10. Авдеев, Я.Г., Тюрина, М.В., Кузнецов, Ю.И., Пронин, Ю.Е., Казанский, Л.П. Защита низкоуглеродистой стали в растворе фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 2. *Коррозия: материалы, защита*. 2013. № 6. С. 17. [Avdeev, Ya.G., Tyurina, M.V., Kuznetsov, Yu.I., Pronin, Yu.E., and Kazanskiy, L.P., Protection of low-carbon steel in phosphoric acid solutions with IFKhAN-92 inhibitor. Part 2, *Corros.: mater., prot.* (in Russian), 2013, no. 6, p. 17.]
11. Кеше, Г. *Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы* / Пер. с нем. под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. 400 с. [Kaesche, H., *Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und Aktuelle Probleme* (in German), Springer, Berlin, 1979.]
12. Плетнев, М.А., Решетников, С.М. Кооперативные эффекты в задаче о кислотной коррозии металлов. *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 5. С. 513.

- [Pletnev, M.A. and Reshetnikov, S.M., Cooperative Effects in the Problem of Acid Corrosion of Metals, *Prot. Met.*, 2004, vol. 40, p. 460.]
DOI: 10.1023/B: PROM.0000043064.20548.e0
13. Антропов, Л.И. *Теоретическая электрохимия*. М.: Высш. шк., 1965. С. 348–380. [Antropov, L.I. *Theoretical Electrochemistry* (in Russian), Vysshaya Shkola, Moscow, 1965, p. 348–380.]
 14. Bockris, J.O'M., Drazic, D., and Despic, A.R., The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, *Electrochim. Acta*, 1961, vol. 4, no. 2–4, p. 325. DOI: 10.1016/0013-4686(61)80026-1
 15. Катревич, А.Н., Флорианович, Г.М., Колотыркин, Я.М. Выяснение кинетических параметров реакции активного растворения железа в растворах фосфатов. *Защита металлов*. 1974. Т. 10. № 4. С. 369. [Katrevich, A.N., Florianovich, G.M., and Kolotyrkin, Ya.M., Elucidation of the kinetic parameters of the reaction of active dissolution of iron in phosphate solutions, *Prot. Met.*, (in Russian), 1974, vol. 10, no. 4, p. 369.]
 16. Решетников, С.М., Макарова, Л.Л. Кинетика и механизм катодных и анодных процессов, определяющих кислотную коррозию металлов в области активного растворения. *Окислительно-восстановительные и адсорбционные процессы на поверхности твердых металлов: Межвуз. сб.* Ижевск: Удмурт. гос. ун-т, 1979. С. 25–49. [Reshetnikov, S.M. and Makarova, L.L., Kinetics and mechanism of cathodic and anodic processes that determine acid corrosion of metals in the area of active dissolution, *Redox and adsorption processes on the surface of solid metals* (in Russian), Udmurt State University, Izhevsk, 1979, p. 25–49.]
 17. Решетников, С. М. *Ингибиторы кислотной коррозии металлов*. Л.: Химия, 1986. 144 с. [Reshetnikov, S.M., *Inhibitors of acid corrosion of metals* (in Russian), Leningrad: Khimiya, 1986.]
 18. Плесков, Ю.В., Филиновский, В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод*. М: Наука, 1972. 344 с. [Pleskov, Yu.V. and Filinovskii, V. Yu., *The Rotating Disk Electrode* Consultants Bureau, New York, 1976.]
 19. Du, C., Tan, Q., Yin, G., and Zhang, J., Rotating Disk Electrode Method, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 171–198. DOI: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7
 20. Jia, Z., Yin, G., and Zhang, J., Rotating Ring-Disk Electrode Method, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 199–229. DOI: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9
 21. Xing, W., Yin, M., Lv, Q., Hu, Y., Liu, C., and Zhang J., Oxygen solubility, diffusion coefficient, and solution viscosity, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 1–31. DOI: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00001-X
 22. Avdeev, Ya.G., About the nature of iron anodic activation in solutions of mineral acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, vol. 9, no. 4, p. 1375. DOI: 10.17675/2305-6894-2020-9-4-10
 23. Pletnev, M.A., Effect of inhibitors on the desorption potentials in the anodic dissolution of iron in acid solutions – A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, vol. 9, no. 3, p. 842. DOI: 10.17675/2305-6894-2020-9-3-4

REFERENCES

1. Kuzin, A.V., Gorichev, I.G., Shelontsev, V.A., Kuzmenko, A.N., Plakhotnaia, O.N., and Ovsyannikova, L.V., The Role of a Complex Formation in the Dissolution of Iron Oxides in Orthophosphoric Acid, *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 2021, vol. 76, no. 6, p. 398. DOI: 10.3103/S0027131421060055
2. Kuzin A.V., Gorichev I.G., Shelontsev, V.A., Eliseeva, E.A., and Mamankov, A.V., Dissolution of magnetite in orthophosphoric acid: study and modeling, *Russ. Metall.*, 2021, vol. 2021, p. 260.] DOI: 10.1134/S0036029521030083
3. Kuzin, A.V., Gorichev, I.G., and Lainer, Y.A., Stimulating effect of phosphate ions on the dissolution kinetics of iron oxides in an acidic medium, *Russ. Metall.*, 2013, vol. 2013, p. 652.] DOI: 10.1134/S0036029513090073
4. Prodan, I.E., Yeshchenko, L.S., and Pechkovsky, V.V., Study of the crystallization of iron phosphates in the system iron (III) – phosphoric acid – water, *Russ. J. Inorg. Chem.* (in Russian), 1989, vol. 34, no. 7, p. 1860.
5. Avdeev, Y.G., Panova, A.V., and Andreeva, T.E., Corrosion of Low-Carbon Steel in a Flow of Phosphoric Acid Solution Containing Iron (III) Phosphate, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 512. DOI: 10.1134/S1023193523070030
6. Avdeev, Ya.G., Panova, A.V., and Anfilov, K.L., Effect of Fe(III) salts on the protection of low carbon steel in sulfuric acid solutions by some corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, vol. 13, no. 2, p. 1135. DOI: 10.17675/2305-6894-2024-13-2-26
7. Avdeev, Ya.G. and Andreeva, T.E., Mechanism of Steel Corrosion in Inhibited Acid Solutions Containing Iron (III) Salts, *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2022, vol. 96, no. 2, p. 423. DOI: 10.1134/S0036024422020030
8. Kuznetsov, Yu.I., Andreev, N.N., and Marshakov, A.I., Physicochemical Aspects of Metal Corrosion Inhibition, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2020, vol. 94, no. 3, p. 505. DOI: 10.1134/S0036024420030152
9. Avdeev, Ya.G., Tyurina, M.V., and Kuznetsov, Yu.I., Protection of low-carbon steel in phosphoric acid solutions by mixtures of a substituted triazole with sulfur-containing compounds, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*

- 2014, vol. 3, no. 4, p. 246.
DOI: 10.17675/2305-6894-2014-3-4-246-253
10. Avdeev, Ya.G., Tyurina, M.V., Kuznetsov, Yu.I., Pronin, Yu.E., and Kazanskiy, L.P., Protection of low-carbon steel in phosphoric acid solutions with IFKhAN-92 inhibitor. Part 2, *Corros.: mater., prot.* (in Russian), 2013, no. 6, p. 17.
11. Kaesche, H., *Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und Aktuelle Probleme* (in German), Springer, Berlin, 1979.
12. Pletnev, M.A. and Reshetnikov, S.M., Cooperative Effects in the Problem of Acid Corrosion of Metals, *Prot. Met.*, 2004, vol. 40, p. 460.
DOI: 10.1023/B: PROM.0000043064.20548.e0
13. Antropov, L.I. *Theoretical Electrochemistry* (in Russian), Vysshaya Shkola, Moscow, 1965, p. 348–380.
14. Bockris, J.O'M., Drazic, D., and Despic, A.R., The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, *Electrochim. Acta*, 1961, vol. 4, no. 2–4, p. 325.
DOI: 10.1016/0013-4686(61)80026-1
15. Katrevich, A.N., Florianovich, G.M., and Kolotyркин, Ya.M., Elucidation of the kinetic parameters of the reaction of active dissolution of iron in phosphate solutions *Prot. Met.* (in Russian), 1974, vol. 10, no. 4, p. 369.
16. Reshetnikov, S.M. and Makarova, L.L., Kinetics and mechanism of cathodic and anodic processes that determine acid corrosion of metals in the area of active dissolution, *Redox and adsorption processes on the surface of solid metals* (in Russian), Udmurt State University, Izhevsk, 1979, p. 25–49.
17. Reshetnikov, S.M., *Inhibitors of acid corrosion of metals*, (in Russian), Leningrad: Khimiya, 1986.
18. Pleskov, Yu.V. and Filinovskii, V.Yu., *The Rotating Disk Electrode*, Consultants Bureau, New York, 1976.
19. Du, C., Tan, Q., Yin, G., and Zhang, J., Rotating Disk Electrode Method, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 171–198.
DOI: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7
20. Jia, Z., Yin, G., and Zhang, J., Rotating Ring-Disk Electrode Method, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 199–229.
DOI: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9
21. Xing, W., Yin, M., Lv, Q., Hu, Y., Liu, C., and Zhang J., Oxygen solubility, diffusion coefficient, and solution viscosity, *In Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Eds. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Elsevier B.V. All rights reserved, 2014, p. 1–31.
DOI: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00001-X
22. Avdeev, Ya.G., About the nature of iron anodic activation in solutions of mineral acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, vol. 9, no. 4, p. 1375.
DOI: 10.17675/2305-6894-2020-9-4-10
23. Pletnev, M.A., Effect of inhibitors on the desorption potentials in the anodic dissolution of iron in acid solutions – A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, vol. 9, no. 3, p. 842.
DOI: 10.17675/2305-6894-2020-9-3-4

УДК 541.138.2

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И КОРРОЗИЯ АІ В РАСТВОРАХ КОН В 90%-НОМ ЭТАНОЛЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ДОБАВКИ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ. ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

© 2025 г. К. В. Рыбалка^{а, *}, Л. А. Бекетаева^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: mamaison2000@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.10.2024 г.

После доработки 01.11.2024 г.

Принята к публикации 02.11.2024 г.

Рассмотрено влияние добавки моногидрата лимонной кислоты на анодное растворение и скорость коррозии алюминия в растворах КОН в 90%-ном этаноле, содержащем добавки соединений галлия и индия. Показано, что введение в раствор моногидрата лимонной кислоты позволяет уменьшить величину тока коррозии алюминия, не снижая при этом скорости его анодного растворения. Эффективность ингибирования моногидрата лимонной кислоты при введении его в раствор в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М составляет 58%. Гальваностатические разрядные кривые в указанном электролите демонстрируют плато разряда вплоть до плотности тока 16 мА/см².

Ключевые слова: алюминий, КОН, этанол, анодное растворение, выделение водорода, ток коррозии

DOI: 10.31857/S0424857025010079, EDN: DKOTBU

ANODIC DISSOLUTION AND CORROSION OF Al IN KOH SOLUTIONS IN 90% ETHANOL CONTAINING ADDITIVES OF GALLIUM AND INDIUM COMPOUNDS. INHIBITORY EFFECT OF CITRIC ACID

© 2025 K. V. Rybalka^{а, *} and L. A. Beketaeva^а

^аFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: mamaison2000@yandex.ru

The influence of addition of citric acid monohydrate on anodic dissolution and corrosion rate of aluminium in KOH solutions in 90% ethanol containing additives of gallium and indium compounds has been considered. It is shown that the introduction of citric acid monohydrate into the solution allows to reduce the magnitude of aluminium corrosion current without reducing the rate of its anodic dissolution. The inhibition efficiency of citric acid monohydrate when introduced into the solution at a concentration of $5 \cdot 10^{-4}$ M is 58%. The discharge galvanostatic curves in the above electrolyte show a flat discharge plateau up to a discharge current density of 16 mA/cm².

Keywords: aluminium, KOH, ethanol, anodic dissolution, hydrogen release, corrosion current

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий благодаря его высокой объемной удельной емкости (8.04 мА ч/см³) и величине стандартного электродного потенциала (–1.66 В) является перспективным анодным материалом для создания энергоемких источников тока. Эти особенности алюминия и его широкая распространенность в земной коре давно при-

влекают внимание исследователей, работающих в области химических источников тока. Элемент с алюминиевым анодом в растворе азотной кислоты в качестве электролита был предложен Баффом (Buff) еще в 1897 г. ЭДС этого источника тока равна 1.377 В [1]. В дальнейшем в работах по созданию источников тока с алюминиевым анодом рассматривались различные солевые,

кислотные и щелочные электролиты на водной основе [2–4].

Существенное ограничение использования алюминия в качестве анода в источниках тока с водным электролитом обусловлено значительным саморастворением алюминия, вызванным активным выделением водорода. Для преодоления этого осложнения многие исследователи перешли к использованию неводных электролитов [5–9].

Электрохимическое поведение алюминия зависит не только от применяемого электролита, но и от предварительной обработки его поверхности. Использование алюминия в качестве анода в неводных электролитах требует применения трудоемкой предварительной обработки, необходимой для удаления оксидной пленки на электроде [7, 9]. Это обстоятельство затрудняет практическое использование алюминия в качестве анода в источниках тока.

Использование щелочных водно-спиртовых растворов [10–16] позволяет преодолеть это осложнение, так как разрушение изолирующего оксидного слоя на электроде происходит непосредственно при контакте алюминия с рабочим электролитом. Электрохимическая активность алюминиевого электрода в этих растворах зависит от содержания воды в электролите, возрастая с увеличением ее концентрации [11, 12, 15]. Одновременно с ростом активности алюминия увеличение содержания воды приводит к росту скорости его коррозии.

Ряд ингибиторов коррозии, применявшихся в водных растворах, оказались эффективными и в водно-спиртовых электролитах. В [13] исследовано влияние Na_2SnO_3 на анодное поведение алюминия и скорость его коррозии в 4 М растворе КОН в смешанном растворителе метанол/вода (соотношение по объему 4/1). Введение станната натрия существенно замедляет коррозию алюминия за счет осаждения олова на его поверхности. Авторы [13] установили, что при значительном увеличении концентрации станната натрия в электролите осадок олова на поверхности алюминиевого электрода растрескивается, приводя к снижению ингибирующего влияния станната. Введение Na_2SnO_3 одновременно приводит к улучшению разрядных характеристик алюминия за счет ингибирования процесса образования плотного осадка продуктов реакции на поверхности электрода. Этот эффект возрастает с ростом концентрации станната в электролите. При концентрации станната натрия 10.0 мМ/л гальвано-

статические кривые при плотности разрядного тока вплоть до 20 мА/см² демонстрируют плато разряда. При одной и той же плотности тока разрядные кривые в растворах, содержащих станнат, смещены в сторону отрицательных значений потенциала по сравнению с кривыми, полученными в растворах без ингибитора. В [17] для воздушно-алюминиевых источников тока предложен гибридный ингибитор, включающий станнат натрия и казеин. Введение 0.05 М Na_2SnO_3 и 0.6 г/л казеина в 4 М раствор NaOH позволяет снизить на порядок скорость коррозии алюминия и увеличить на 89.3% разрядную емкость источника тока. Присутствие этиленгликоля в гибридном ингибиторе Na_2SnO_3 / этиленгликоль [18] способствует более равномерному и плотному осаждению олова на поверхности алюминиевого электрода, что позволяет усилить ингибирующее воздействие станната натрия. Одновременно улучшаются разрядные характеристики анода. Наилучшие результаты обеспечивает применение 10% этиленгликоля (массовая доля) и 0.05 М Na_2SnO_3 . Проведенное в [18] исследование коррозионного поведения 1060 Al сплава в 4 М водном растворе NaOH показало, что использование указанного выше гибридного ингибитора позволяет увеличить использование анода от 16 до 43%, а удельную плотность энергии от 543 до 1577 Вт ч/кг.

Известно, что оксид цинка является эффективным ингибитором коррозии алюминия в щелочных электролитах. Эффективность ингибирования коррозии алюминия в растворах КОН зависит как от концентрации ZnO, так и от концентрации КОН [19]. Авторы [19] установили, что в растворах КОН, насыщенных оксидом цинка, на поверхности алюминия образуется плотная цинковая пленка, обладающая сильно выраженной адгезией и максимальными защитными свойствами. Потенциал разомкнутой цепи алюминиевого электрода при введении ZnO смещается в сторону положительных значений. В 55%-ном растворе КОН, насыщенном ZnO, это смещение составляет ~200 мВ. При анодной поляризации расхождение между поляризационными кривыми в чистом растворе КОН и в присутствии добавок ZnO уменьшается. Скорость коррозии алюминия в указанном выше электролите уменьшается на 2 порядка по сравнению с тем, что наблюдается в отсутствие добавки ZnO.

Рядом исследователей предложены гибридные ингибиторы, основанные на совместном использовании оксида цинка и специально подобранных органических соединений. Влияние добавок

ZnO на коррозионное поведение алюминия в 4 М растворе КОН в смешанном растворителе метанол/вода (соотношение 3/2 по объему) рассмотрено в [14]. Скорость коррозии алюминия в этом растворе (6.46 мА/см^2) значительно меньше, чем в соответствующем 4 М водном растворе КОН. Добавка ZnO в электролит позволяет дополнительно уменьшить скорость коррозии алюминия, причем этот эффект может быть усилен за счет одновременного введения в раствор гидрокситриптамина. Введение в раствор 0.2 М ZnO и 1.0 мл/л гидрокситриптамина позволяет уменьшить ток коррозии алюминия в 82 раза, снизив его от 6.46 до 0.079 мА/см^2 . Вместе с тем наличие цинката в растворе приводит к смещению потенциала разомкнутой цепи алюминиевого электрода на 300 мВ в сторону положительных значений. В [20] рассмотрено влияние совместного использования оксида цинка и полиэтиленгликоля (ПЭГ) на электрохимическое поведение и скорость коррозии алюминия в 4 М растворе КОН. Авторы [20] отмечают, что в отсутствие ПЭГ осадок цинка на поверхности алюминия имеет рыхлую, губчатую структуру, слабо выраженную адгезию. В этом случае не может быть обеспечено ингибирование коррозии алюминия в течение длительного времени. Введение ПЭГ позволяет улучшить характеристики осадка цинка. Эффективность влияния ПЭГ зависит от его концентрации в растворе. Максимальная эффективность этого ингибитора достигается при введении в раствор 0.2 М ZnO и 2 мМ ПЭГ. Введение ингибитора позволяет существенно уменьшить скорость коррозии алюминия, вместе с тем ПРЦ алюминия смещается примерно на +0.5 В. относительно величины ПРЦ в отсутствие ингибитора. Соответственно, разрядные кривые протекают при относительно низких величинах электродного потенциала. Авторами [21] предложен гибридный ингибитор, включающий ZnO и α , ω -Бис (2-карбоксиметил) полиэтиленгликоль (ПЭГ-диацид). Введение ПЭГ-диацида влияет на морфологию цинкового слоя, образуемого на поверхности алюминия, увеличивая его плотность и снижая пористость. Ингибитор ZnO/ ПЭГ-диацид тормозит коррозию алюминия в щелочных растворах за счет уменьшения скорости катодной реакции. Его использование обеспечивает эффективную защиту алюминиевого электрода от коррозии, не влияя на его разрядные характеристики. Во время разряда алюминиевого анода защитный слой, сформированный в присутствии ингибитора, быстро удаляется с поверхности алюминиевого анода, обеспечивая его эффективный разряд.

При прекращении разряда защитный слой ZnO/ ПЭГ-диацид восстанавливается, возобновляя защиту анода от коррозии в промежутки времени между разрядами. Эффективность этого ингибитора зависит как от количества ZnO в растворе, так и от концентрации ПЭГ-диацида. Оптимальный эффект достигается при введении в раствор 5000 ppm ПЭГ-диацида и 16 г/л ZnO.

Влияние добавок оксида кальция и цитрата натрия и калия на коррозию и анодное поведение алюминия Al–2S в 4 М водных растворах гидроксида натрия и калия исследовано в [22]. Авторы [22] предполагают, что алюминий, находящийся в щелочном растворе в виде алюминат ионов, взаимодействуя с ионами Ca^{2+} , образует алюминат кальция, осаждающийся в виде тонкой пленки на поверхности алюминия, предотвращая его коррозию. Одновременно ионы Al^{3+} , реагируя с избытком цитратов, образуют цитрат алюминия. Таким образом, ингибирующее воздействие на коррозию алюминия могут оказывать также цитраты кальция и алюминия. Показано, что эффективность ингибирования возрастает с увеличением концентрации, как оксида кальция, так и цитратов натрия и калия. Эффективность ингибирования в этих растворах достигает 93%.

Исследование влияния ионов кальция и тартрат-ионов на поведение алюминия в 4 М водном растворе КОН [23] показало, что тартрат-ионы сами по себе оказывают незначительное ингибирующее воздействие, однако существенно усиливают ингибирующее влияние ионов кальция. Эффективность ингибирования при этом составляет 85%. Совместный эффект может быть связан, по мнению авторов, с образованием комплексов, приводящих к увеличению растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В [24] исследовано ингибирующее влияние мочевины и тиомочевины на коррозионное поведение сплава Al–Mg–In–Mn в 5 М водном растворе КОН. Показано, что введение указанных выше ингибиторов коррозии в раствор в количестве 25 мМ позволяет уменьшить плотность тока коррозии сплава от величины 26 мА/см^2 в растворе, не содержащем ингибиторов, до 12.6 и 11.2 мА/см^2 в случае использования добавок мочевины и тиомочевины соответственно. Эффективность влияния мочевины и тиомочевины на ток коррозии усиливается с ростом их концентрации в растворе.

Многие из этих ингибиторов не могли быть нами использованы из-за их низкой растворимости в этаноле. Лимонная кислота является одним из наиболее эффективных ингибиторов корро-

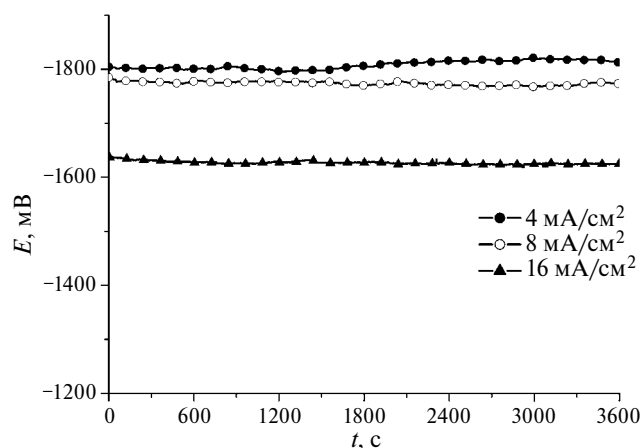


Рис. 1. Гальваностатические разрядные кривые на Al-электрод в 2 М растворе КОН в 90%-ном этаноле, содержащем 10^{-4} М Ga^{3+} и 10^{-3} М In^{3+} при различных величинах плотности тока.

зии алюминия и его сплавов в водной щелочной среде [25], вместе с тем она хорошо растворима как в воде, так и в этаноле. Эти свойства лимонной кислоты обусловили выбор ее в качестве ингибитора в настоящей работе.

Ранее [15] нами было рассмотрено влияние добавок соединений галлия и индия на электрохимическую активность Al в 2 М растворе КОН в 96%-ном этаноле. Было показано, что активирующее воздействие ионов галлия наиболее эффективно при их содержании в растворе в пределах 10^{-5} – 10^{-4} М. Разрядные гальваностатические кривые в растворах КОН в 96%-ном этаноле с добавками соединений галлия и индия в концентрации 10^{-4} и 10^{-3} М соответственно позволяют получить плато разряда при плотности тока вплоть до 4 mA/cm^2 .

Цель настоящего исследования – поиск состава электролита на основе смешанного водно-этанольного растворителя, обеспечивающего максимально возможный ток анодного растворения алюминия при минимальном токе его коррозии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Al-электроды получали из алюминиевого листа чистоты 99.999%. Для проведения электрохимических измерений гладкие листы толщиной 0.5 мм разрезали на прямоугольники 5×10 мм с отводом для электрического контакта. Поверхность Al-электрода перед измерением обрабатывали наждачной бумагой зернистости Р 400 и обезжиривали этиловым спиртом.

Все измерения проведены в 2 М растворе КОН в 90%-ном этаноле, содержащем добавки $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$

и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Растворы электролитов получали с использованием химически чистых реагентов. В качестве растворителя использован 90%-ный этанол.

Измерения проводили в небольшой (15 cm^3) стеклянной трехэлектродной ячейке. Все измерения проведены после предварительной выдержки Al-электрода в рабочем растворе в течение 1 ч. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Вспомогательный электрод выполнен из платины.

Гальваностатические измерения при плотности тока 4.8 и 16 mA/cm^2 проведены с использованием потенциостата IPC2000 Pro (EKONIKS), Россия. Все измерения выполнены при температуре 25°C .

Был использован традиционный метод измерения скорости выделения газа на алюминии в рабочем электролите. Небольшой образец алюминиевого листа, используемого для изготовления электродов, помещали в сосуд с исследуемым раствором. Выделяющийся на алюминиевом образце газ поступал в перевернутую вверх дном бюретку, заполненную водой, для измерения объема выделившегося газа по объему вытесненной воды. Объем выделившегося газа приводили к нормальным условиям, применяя соотношение $V = V_m \cdot 273(P - P_w) / (760(273 + t))$. Здесь V – объем газа, приведенного к нормальным условиям, V_m – измеренный объем выделившегося газа, P – атмосферное давление, P_w – парциальное давление водяных паров в условиях опыта, t – температура, $^\circ\text{C}$.

Количество электричества (Q), затраченное на восстановление водорода, и объем выделившегося водорода, отнесенные к единице поверхности исследуемого образца алюминия, связаны соотношением $Q = 2FV/V_0$, где F – число Фарадея, V – приведенный к нормальным условиям объем выделившегося газа, V_0 – объем одного моля газа при нормальных условиях. Плотность тока коррозии, обусловленного выделением водорода ($i_{\text{cor}} = dQ/dt$), может быть легко определена дифференцированием зависимости Q от t , где t – время нахождения алюминиевого образца в растворе.

Эффективность действия ингибитора (моногидрата лимонной кислоты) определялась по его влиянию на скорость выделения водорода на алюминии. Все измерения проведены в 2 М растворе КОН в 90%-ном этаноле, содержащем добавки $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ и различные концентрации моногидрата лимонной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены хронопотенциограммы гальваностатического разряда, полученные

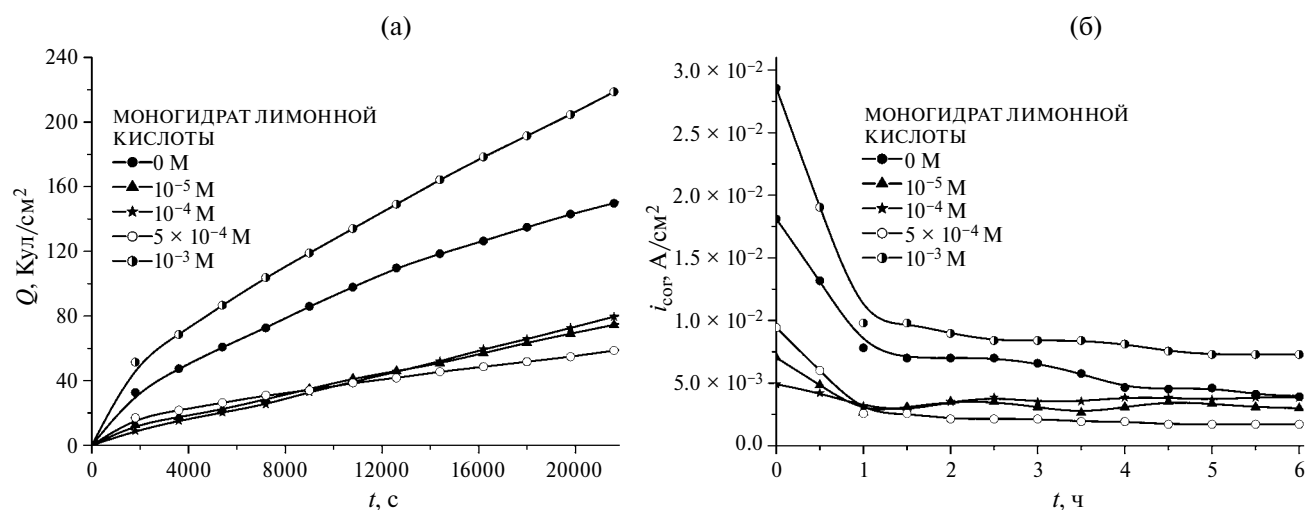


Рис. 2. Зависимости: (а) количества электричества, затраченного на выделение водорода на Al, (б) плотности тока коррозии Al, от времени его нахождения в 2 М растворе КОН в 90%-ном этаноле, содержащем 10^{-4} М Ga^{3+} и 10^{-3} М In^{3+} и добавки моногидрата лимонной кислоты.

на алюминиевом электроде в 2 М растворе КОН в 90%-ном этаноле, содержащем 10^{-4} М Ga^{3+} и 10^{-3} М In^{3+} .

Смещение потенциала электрода в сторону положительных значений от установившегося значения потенциала разомкнутой цепи при плотности анодного тока 4 мА/см^2 не превышает 50 мВ. Следует отметить стабильность величины потенциала Al-электрода в процессе разряда. Увеличение содержания воды в смешанном водно-этанольном растворе с 4 до 10% приводит к четырехкратному увеличению достижимой величины плотности разрядного тока по сравнению с тем, что было получено ранее в аналогичном электролите, содержащем 96% этанола [15].

На рис. 2а приведены кривые зависимости количества электричества, затраченного на выделение водорода на алюминии, определенного по объему выделившегося газа, от времени нахождения Al-образца в растворе, содержащем различные концентрации ингибитора. Дифференцированием зависимости количества электричества Q по времени t получены зависимости тока коррозии алюминия i_{cor} от времени его нахождения в растворе (рис. 2б). Как следует из рис. 2б, добавки моногидрата лимонной кислоты, в зависимости от ее концентрации в растворе, приводят как к уменьшению, так и к росту плотности коррозионного тока. Максимальное ингибирующее влияние моногидрат лимонной кислоты оказывает при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М в растворе.

При большей и меньшей концентрации моногидрата лимонной кислоты, плотность коррозионного тока возрастает.

Ток коррозии алюминия, как видно из приведенных на рис. 2 данных, зависит от времени его нахождения в растворе. Эффективность действия ингибитора оценивали используя установившуюся величину тока коррозии. Эффективность ингибирования коррозии η рассчитывали, пользуясь соотношением $\eta = [(i_{\text{oc}} - i_{\text{c}}) / i_{\text{oc}}] \cdot 100$, где i_{oc} и i_{c} — токи коррозии в отсутствие ингибитора и при его нахождении в растворе соответственно. При концентрации моногидрата лимонной кислоты $5 \cdot 10^{-4}$ М эффективность ингибирования, рассчитанная после шестичасовой выдержки алюминиевого образца в растворе, равна 58%. Установившееся значение плотности тока коррозии равно 1.7 мА/см^2 .

На рис. 3 приведены хронопотенциограммы гальваностатического разряда Al в 2 М растворе КОН в 90%-ном этаноле, содержащем добавки 10^{-4} М Ga^{3+} , 10^{-3} М In^{3+} и $5 \cdot 10^{-4}$ М моногидрата лимонной кислоты. Как показывает сравнение данных, приведенных на рис. 1 и 3, введение в раствор моногидрата лимонной кислоты в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М не ухудшает разрядные характеристики алюминиевого электрода. Так же как и в отсутствие ингибитора, кривые при плотности тока разряда вплоть до 16 мА/см^2 демонстрируют стабильное плато разряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Увеличение содержания воды в 2 М растворе КОН в этаноле, содержащем добавки соединений галлия и индия, с 4 до 10% приводит к четырехкратному увеличению достижимой величины плотности разрядного тока.

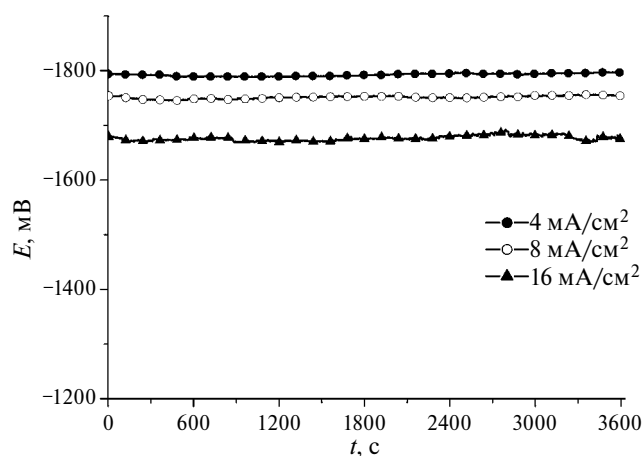


Рис. 3. Гальваностатические разрядные кривые на Al-электрод в 2 М растворе КОН в 90%-ном этаноле, содержащем 10^{-4} М Ga^{3+} , 10^{-3} М In^{3+} и $5 \cdot 10^{-4}$ М моногидрата лимонной кислоты, при различных величинах плотности тока.

2. Разрядные гальваностатические кривые в 2 М растворе КОН в 90%-ном этаноле, содержащем 10^{-4} М Ga^{3+} и 10^{-3} М In^{3+} , при величинах плотности тока вплоть до 16 mA/cm^2 демонстрируют плато разряда.

3. Введение в указанный выше раствор моногидрата лимонной кислоты в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М позволяет уменьшить плотность тока коррозии алюминия до 1.7 mA/cm^2 . Эффективность ингибирования моногидрата лимонной кислоты составляет 58%.

4. Введение в раствор моногидрата лимонной кислоты позволяет уменьшить величину тока коррозии алюминия, без снижения скорости его анодного растворения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Тема Государственного задания “Физико-химия и технология материалов электрохимической и биоэнергетики” № 122011300058-3 № FFZS-2022-0016”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tommasi, D., *Traité des piles électriques, piles hydro-électriques-accumulateurs, piles thermo-électriques et pyro-électriques*, Carré, G., Ed, Paris, 1889, p. 185.

2. Despic, A. and Parkhutik, V.P., *Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solutions and Physics of its Anodic Oxide*, in ‘Modern Aspects of Electrochemistry. Conway, B.E., Bockris, J.O’M., and White, R.E., Eds, New York: Plenum Press, 1991, vol. 20, p. 401.
3. Li, Q. and Bjerrum, N.J., Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *J. Power Sources*, 2002, vol. 110, p. 1.
4. Скундин, А.М., Осетрова, Н.В. Использование алюминия в низкотемпературных источниках тока. *Электрохим. Энергетика*. 2005. Т. 5. № 1. С. 3. [Skundin, A.M. and Osetrova, N.V., The use of aluminum in low-temperature current sources, *Elektrokhim. Energet.*, 2005, vol. 5, no. 1, p. 3.]
5. Levitin, G., Tel-Vered, R., Yarnitzky, C., and Licht, S., Organic solvents for anodic aluminum electrochemistry, *Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, p. 269.
6. Licht, S., Levitin, G., Yarnitzky, C., and Tel-Vered, R., Organic phase for aluminum batteries, *Electrochemical and solid-state letters*, 1999, vol. 2, no. 6, p. 262.
7. Licht, S., Tel-Vered, R., Levitin, G., and Yarnitzky, C., Solution activators of aluminum electrochemistry in organic media, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 2, p. 496.
8. Tel-Vered, R., Levitin, G., Yarnitzky, C., and Licht, S., Analytical determination of In activation of aluminum anodes in the organic phase, *Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, no. 5, p. 249.
9. Licht, S., Levitin, G., Tel-Vered, R., and Yarnitzky, C., The effect of water on the anodic dissolution of aluminum in non-aqueous electrolytes, *Electrochem. Commun.*, 2000, vol. 2, p. 329.
10. Гонтмахер, Н.М., Григорьев, В.П., Нечаева, О.Н., Беркман, Е.А., Гутерман, В.Е., Петрова, Г.М. Растворение Al и сплава Al-Mg-Hg в органических и водно-органических средах. *Электрохимия*. 1984. Т. 20. С. 80. [Gontmakher, N.M., Grigoriev, V.P., Nechaeva, O.N., Berkman, E.A., Guterman, V.E., and Petrova, G.M., Dissolution of aluminum and Al-Mg-Hg alloys in organic and aqueous-organic solvents, *Soviet Electrochemistry*, 1984, vol. 20, p. 76.]
11. Shao, H.B., Wang, J.M., Wang, X.Y., Zhang, J.Q., and Cao, C.N., Anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions, *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, p. 6.
12. Wang, J.B., Wang, J. M., Shao, H. B., Zhang, J.Q., and Cao, C.N., The corrosion and electrochemical behaviour of pure aluminium in alkaline methanol solutions, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, vol. 37, p. 753.
13. Chang, X., Wang, J., Shao, H., Wang, J., Zeng, X., Zhang, J., and Cao, C., Corrosion and anodic behaviors of pure aluminum in a novel alkaline electrolyte, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2008, vol. 24(9), p. 1620.
14. Wang, J.B., Wang, J.M., Shao, H.B., Chang, X.T., Wang, L., Zhang, J. Q., and Cao, C.N., The corrosion and electrochemical behavior of pure aluminum in additive-containing alkaline methanol–water mixed solutions, *Mater. and Corr.*, 2009, vol. 60, no. 4, p. 269.

REFERENCES

15. Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А. Влияние ионов Ga^{3+} и In^{3+} на анодное растворение Al в растворах КОН в этаноле. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 111. [Rybalka, K.V. and Beketaeva, L.A., Effect of Ga^{3+} and In^{3+} Ions on the Anodic Dissolution of Aluminum in KOH Ethanol Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 162.]
16. Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А. Анодное растворение Al в растворах КОН в смешанном растворителе этанол/ацетонитрил. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 867. [Rybalka, K.V. and Beketaeva, L.A., Anodic dissolution of Al in KOH solutions of in the mixed ethanol/acetonitrile solvent, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 1102.]
17. Nie, Y., Gao, J., Wang, E., Jiang, L., An, L., and Wang, X., An effective hybrid organic/inorganic inhibitor for alkaline aluminum-air fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 248, p. 478.
18. Ma, C., Hu, C., Xu, X., Song, Y., Shao, M., Lin, J., and Jiang, Z., Inhibition Effect and Mechanism of Na_2SnO_3 -Ethylene Glycol Hybrid Additives on 1060 Aluminum in Alkaline Aluminum-Air Batteries, *Chem. Select*, 2021, vol. 6, p. 1804. doi.org/10.1002/slct.202004844
19. Faegh, E., Shrestha, S., Zhao, X., and Mustain, W. E., In-depth structural understanding of zinc oxide addition to alkaline electrolytes to protect aluminum against corrosion and gassing, *J. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 49, p. 895.
20. Wang, X.Y., Wang, J.M., Wang Q. L., Shao, H.B., and Zhang, J.Q., The effects of polyethylene glycol (PEG) as an electrolyte additive on the corrosion behavior and electrochemical performances of pure aluminum in an alkaline zincate solution, *Mater. and Corr.*, 2011, vol. 62, no. 12, p. 1149.
21. Gelman, D., Lasman, I., Elfimchev, S., Starosvetsky, D., and Ein-Eli, Y., Aluminum corrosion mitigation in alkaline electrolytes containing hybrid inorganic/organic inhibitor system for power sources applications, *J. Power Sources*, 2015, vol. 285, p. 100.
22. Sarangapani, K.B., Balaramachandran, V., Kapali, V., Venkatakrishna Iyer, S., and Potdar, G., Aluminium as the anode in primary alkaline batteries, *Surface Technol.*, 1985, vol. 26, p. 67.
23. Shao, H.B., Wang, J.M., Zhang, Z., and Cao, C.N., The cooperative effect of calcium ions and tartrate ions on the corrosion inhibition of pure aluminum in an alkaline solution, *Mater. Chem. and Phys.*, 2002, vol. 77, p. 305.
24. Moghadam, Z., Shabani-Nooshabadi, M., and Behpour, M., Electrochemical performance of aluminium alloy in strong alkaline media by urea and thiourea as inhibitor for aluminium-air batteries, *J. Molec. Liquids*, 2017, vol. 242, p. 971. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.07.119
25. Wysocka, J., Cieslik, M., Krakowiak, S., and Ryl, J., Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 289, p. 175.
1. Tommasi, D., *Traité des piles électriques, piles hydro-électriques-accumulateurs, piles thermo-électriques et pyro-électriques*, Carré, G., Ed, Paris, 1889, p. 185.
2. Despic, A. and Parkhutik, V.P., *Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solutions and Physics of its Anodic Oxide*, in 'Modern Aspects of Electrochemistry. Conway, B.E., Bockris, J.O'M., and White, R.E., Eds, New York: Plenum Press, 1991, vol. 20, p. 401.
3. Li, Q. and Bjerrum, N.J., Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *J. Power Sources*, 2002, vol. 110, p. 1.
4. Skundin, A.M. and Osetrova, N.V., The use of aluminum in low-temperature current sources, *Elektrokhim. Energet.*, 2005, vol. 5, no. 1, p. 3.
5. Levitin, G., Tel-Vered, R., Yarnitzky, C., and Licht, S., Organic solvents for anodic aluminum electrochemistry, *Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, p. 269.
6. Licht, S., Levitin, G., Yarnitzky, C., and Tel-Vered, R., Organic phase for aluminum batteries, *Electrochemical and solid-state letters*, 1999, vol. 2, no. 6, p. 262.
7. Licht, S., Tel-Vered, R., Levitin, G., and Yarnitzky, C., Solution activators of aluminum electrochemistry in organic media, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 2, p. 496.
8. Tel-Vered, R., Levitin, G., Yarnitzky, C., and Licht, S., Analytical determination of In activation of aluminum anodes in the organic phase, *Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, no. 5, p. 249.
9. Licht, S., Levitin, G., Tel-Vered, R., and Yarnitzky, C., The effect of water on the anodic dissolution of aluminum in non-aqueous electrolytes, *Electrochem. Commun.*, 2000, vol. 2, p. 329.
10. Gontmakher, N.M., Grigoriev, V.P., Nechaeva, O.N., Berkman, E.A., Guterman, V.E., and Petrova, G.M., Dissolution of aluminum and Al-Mg-Hg alloys in organic and aqueous-organic solvents, *Soviet Electrochemistry*, 1984, vol. 20, p. 76.
11. Shao, H.B., Wang, J.M., Wang, X.Y., Zhang, J.Q., and Cao, C.N., Anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions, *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, p. 6.
12. Wang, J.B., Wang, J.M., Shao, H.B., Zhang, J.Q., and Cao, C.N., The corrosion and electrochemical behaviour of pure aluminium in alkaline methanol solutions, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, vol. 37, p. 753.
13. Chang, X., Wang, J., Shao, H., Wang, J., Zeng, X., Zhang, J., and Cao, C., Corrosion and anodic behaviors of pure aluminum in a novel alkaline electrolyte, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2008, vol. 24(9), p. 1620.
14. Wang, J.B., Wang, J.M., Shao, H.B., Chang, X.T., Wang, L., Zhang, J. Q., and Cao, C.N., The corrosion and electrochemical behavior of pure aluminum in additive-containing alkaline methanol–water mixed solutions, *Mater. and Corr.*, 2009, vol. 60, no. 4, p. 269.

15. Rybalka, K.V. and Beketaeva, L.A., Effect of Ga^{3+} and In^{3+} Ions on the Anodic Dissolution of Aluminum in KOH Ethanol Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 162.
16. Rybalka, K.V. and Beketaeva, L.A., Anodic dissolution of Al in KOH solutions of in the mixed ethanol/acetonitrile solvent, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 1102.
17. Nie, Y., Gao, J., Wang, E., Jiang, L., An, L., and Wang, X., An effective hybrid organic/inorganic inhibitor for alkaline aluminum-air fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 248, p. 478.
18. Ma, C., Hu, C., Xu, X., Song, Y., Shao, M., Lin, J., and Jiang, Z., Inhibition Effect and Mechanism of Na_2SnO_3 -Ethylene Glycol Hybrid Additives on 1060 Aluminum in Alkaline Aluminum-Air Batteries, *Chem. Select*, 2021, vol. 6, p. 1804.
doi.org/10.1002/slct.202004844
19. Faegh, E., Shrestha, S., Zhao, X., and Mustain, W. E., In-depth structural understanding of zinc oxide addition to alkaline electrolytes to protect aluminum against corrosion and gassing, *J. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 49, p. 895.
20. Wang, X.Y., Wang, J.M., Wang Q. L., Shao, H.B., and Zhang, J.Q., The effects of polyethylene glycol (PEG) as an electrolyte additive on the corrosion behavior and electrochemical performances of pure aluminum in an alkaline zincate solution, *Mater. and Corr.*, 2011, vol. 62, no. 12, p. 1149.
21. Gelman, D., Lasman, I., Elfimchev, S., Starosvetsky, D., and Ein-Eli, Y., Aluminum corrosion mitigation in alkaline electrolytes containing hybrid inorganic/organic inhibitor system for power sources applications, *J. Power Sources*, 2015, vol. 285, p. 100.
22. Sarangapani, K.B., Balaramachandran, V., Kapali, V., Venkatakrishna Iyer, S., and Potdar, G., Aluminium as the anode in primary alkaline batteries, *Surface Technol.*, 1985, vol. 26, p. 67.
23. Shao, H.B., Wang, J.M., Zhang, Z., and Cao, C.N., The cooperative effect of calcium ions and tartrate ions on the corrosion inhibition of pure aluminum in an alkaline solution, *Mater. Chem. and Phys.*, 2002, vol. 77, p. 305.
24. Moghadam, Z., Shabani-Nooshabadi, M., and Behpour, M., Electrochemical performance of aluminium alloy in strong alkaline media by urea and thiourea as inhibitor for aluminium-air batteries, *J. Molec. Liquids*, 2017, vol. 242, p. 971.
DOI: 10.1016/j.molliq.2017.07.119
25. Wysocka, J., Cieslik, M., Krakowiak, S., and Ryl, J., Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 289, p. 175.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
№ 0110270 от 8 февраля 1993 г., выдано Министерством печати
и информации Российской Федерации

Подписано к печати 16.05.2025. Дата выхода в свет 30.05.2025. Формат 60 x 88 $\frac{1}{8}$.
Усл. печ. л. 15,8. Уч.-изд. л. 15,8. Тираж 52 экз. Заказ 770. Цена свободная.

Учредители: Российская академия наук,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-020-2-25 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатно в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика
 Агрохимия
 Азия и Африка сегодня
 Акустический журнал
 Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы
 Астрономический журнал
 Биологические мембраны
 Биология внутренних вод
 Биология моря
 Биоорганическая химия
 Биофизика
 Биохимия
 Ботанический журнал
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук
 Вестник древней истории
 Вестник Российской академии наук
 Вестник российской сельскохозяйственной науки
 Водные ресурсы
 Вопросы истории естествознания и техники
 Вопросы ихтиологии
 Вопросы языкознания
 Вулканология и сейсмология
 Высокомолекулярные соединения. Серия А
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б
 Высокомолекулярные соединения. Серия С
 Генетика
 Геология рудных месторождений
 Геомагнетизм и аэрономия
 Геоморфология и палеогеография
 Геотектоника
 Геохимия
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология
 Государство и право
 Дефектоскопия
 Дифференциальные уравнения
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах
 Журнал аналитической химии
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова
 Журнал вычислительной математики и математической физики
 Журнал неорганической химии
 Журнал общей биологии
 Журнал общей химии
 Журнал органической химии
 Журнал прикладной химии
 Журнал физической химии
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии
 Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Записки Российского минералогического общества
 Зоологический журнал
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая
 Известия Российской академии наук. Серия географическая
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка
 Известия Российской академии наук. Серия физическая
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана
 Известия Российской академии наук. Энергетика
 Известия Русского географического общества
 Исследование Земли из Космоса
 Кинетика и катализ
 Коллоидный журнал
 Координационная химия
 Космические исследования
 Кристаллография
 Латинская Америка
 Лёд и Снег
 Лесоведение
 Литология и полезные ископаемые
 Мембраны и мембранные технологии
 Металлы
 Микология и фитопатология
 Микробиология
 Микроэлектроника
 Молекулярная биология
 Нейрохимия
 Неорганические материалы
 Нефтехимия
 Новая и новейшая история
 Общественные науки и современность
 Общество и экономика
 Океанология
 Онтогенез
 Палеонтологический журнал
 Паразитология
 Петрология
 Письма в Астрономический журнал
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
 Почвоведение
 Приборы и техника эксперимента
 Прикладная биохимия и микробиология
 Прикладная математика и механика
 Проблемы Дальнего Востока
 Проблемы машиностроения и надежности машин
 Проблемы передачи информации
 Программирование
 Психологический журнал
 Радиационная биология. Радиоэкология
 Радиотехника и электроника
 Радиохимия
 Расплавы
 Растительные ресурсы
 Российская археология
 Российская история
 Российская сельскохозяйственная наука
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
 Русская литература
 Русская речь
 Сенсорные системы
 Славяноведение
 Современная Европа
 Социологические исследования
 Стратиграфия. Геологическая корреляция
 США & Канада: экономика, политика, культура
 Теоретические основы химической технологии
 Теплофизика высоких температур
 Успехи современной биологии
 Успехи физиологических наук
 Физика Земли
 Физика и химия стекла
 Физика металлов и металловедение
 Физика плазмы
 Физикохимия поверхности и защита материалов
 Физиология растений
 Физиология человека
 Химическая физика
 Химия высоких энергий
 Химия твердого топлива
 Цитология
 Человек
 Экология
 Экономика и математические методы
 Электрохимия
 Энтомологическое обозрение
 Этнографическое обозрение
 Ядерная физика