

УДК 544.032.4+544.015

DOI: 10.15372/ChUR2019178

Морфология и электрохимические свойства наноструктурированного композита $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ /МУНТ на основе углеродных нанотрубок

Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, Е. В. КАЧИНА², Н. М. ФЕДОРОВА¹, Т. А. ЛАРИЧЕВ¹, Г. Ю. СИМЕНЮК²,
В. М. ПУГАЧЕВ¹, В. Г. ДОДОНОВ¹, Е. Ю. ЗАЙЦЕВА¹, Д. Г. ЯКУБИК¹, Е. С. МИХАЙЛОВА²

¹Кемеровский государственный университет,
Кемерово (Россия)

E-mail: zaharov@kemsu.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

Аннотация

Рассмотрены получение и свойства наноструктурированных композитов, перспективных для создания электродных композиционных материалов суперконденсаторов. Композиты основаны на углеродных волокнах, образованных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), с наполнением в виде наночастиц смешанных гидроксидов кобальта и никеля, осажденных на поверхности и в каналах слагающих волокна нанотрубок. Исследования состава и морфологии наноструктурированных композитов выполнены методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, в том числе методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, рентгенофлуоресцентного анализа. Изучены электрохимические свойства полученного электродного нанокompозитного материала. Показано, что варьирование соотношения между гидроксидами кобальта и никеля в составе смешанного гидроксида приводит к существенным изменениям электрохимических свойств композитных электродов. Увеличение их емкости в целом обусловлено вкладом псевдоемкости гидроксидов кобальта–никеля, причем наивысшие значения емкости достигаются при соотношениях Co/Ni, близким к 1 : 1. На основе анализа вольтамперометрических кривых установлено снижение удельной электрической емкости электродного материала при увеличении скорости сканирования для образцов, имеющих псевдоемкостную составляющую, полученную путем функционализации матрицы и введением гидроксидов кобальта и никеля, так как окислительно-восстановительные реакции на электродах идут с меньшими скоростями, чем накопление заряда за счет двойного электрического слоя. Функционализация углеродных нановолокон, состоящих из многослойных углеродных нанотрубок, путем озонирования и последующего введения в них гидроксидного наполнителя, содержащего гидроксиды переходных металлов, повышает их удельную электрическую емкость и перспективна для создания высокоэффективных электродных материалов на основе углеродных матриц.

Ключевые слова: гидроксид кобальта, гидроксид никеля, углеродная матрица, наноструктурированный композит, углеродные нанотрубки, электродные материалы

ВВЕДЕНИЕ

В последние 10–15 лет ведутся интенсивные исследования в области разработки высокоэффективных устройств накопления и хранения электрической энергии – суперконден-

саторов (ионисторов). Прогресс в этой области во многом связан с использованием в качестве электродных материалов наноструктурированных композитов (НСК), образованных электропроводящей, химически инертной матрицей (чаще всего углеродной) с внедренными

ми наночастицами оксидов переходных металлов [1].

Привлекательной выглядит идея использования в качестве электропроводящей матрицы многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), которые сочетают химическую стабильность, относительно высокие удельную поверхность и электропроводность, сравнительно низкую стоимость [2, 3]. Основную сложность при создании таких электродных наноконкомпозитов представляет стадия внедрения оксидной нанопазы в матрицу. Закономерности формирования наночастиц на поверхности пористых углеродных материалов изучены недостаточно глубоко, поэтому приходится прибегать к использованию сложных и плохо поддающихся масштабированию методик, таких как сольвоотермальный синтез, электроосаждение или золь-гель метод [4]. С нашей точки зрения, значительные возможности в управлении распределением новообразующихся частиц на пористой поверхности предоставляет предварительная подготовка (трансформация) этой поверхности. Известно достаточно много способов функционализации углеродных материалов, и в частности, углеродных нанотрубок [5]. В ряде случаев удается наблюдать выраженное влияние предварительной обработки на морфологию и дисперсионные характеристики частиц новой фазы. Функционализация может также оказывать влияние на свойства электрических контактов между материалами матрицы и примесной фазы.

В настоящей работе рассмотрено влияние функционализации (озонирования) МУНТ на закономерности формирования на их поверхности смешанных гидроксидов переходных металлов. Решались также задачи выявления связи структуры НСК состава $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ /МУНТ с его электрохимическими свойствами и оценки возможности использования композитов в качестве электродного материала суперконденсаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Для получения НСК в качестве углеродных матриц-субстратов использовались синтезированные в ИК СО РАН и ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН углеродные волокна, составленные из МУНТ. Внешний диаметр трубок равен 10–20 нм, внутренний 6–10 нм. Толщина стенок тру-

бок составляет 2–5 нм; они включают 6–14 графеновых слоев. Длина нитей достигает 10 мкм.

Нанотрубки были подвергнуты обработке озоном для функционализации поверхности. Процесс озонирования проводили с применением озонатора ОГВК-02К (ЗАО “МЭЛП”, Россия). Озонокислородная смесь подавалась в реактор с навеской МУНТ. Процесс озонирования проводили при температуре 25 °С, скорость потока озонокислородной смеси составляла 15 л/ч, концентрация озона в смеси – 30 мг/л, продолжительность процесса – 35 мин. Количество озона на входе и выходе из реактора определяли при помощи измерителя концентрации ИКО (Россия). Характеристики процесса озонирования: количество введенного в систему озона – 0.26 г, количество поглощенного материалом МУНТ озона – 0.11 г, степень поглощения озона – 42 %, содержание кислорода в МУНТ – 4.15 мас. %. Образующиеся при озонировании промежуточные продукты взаимодействия озона с компонентами МУНТ разрушали, выдерживая озонированный материал при температуре 105 °С в течение 1 ч. Подвергнутые функционализации нанотрубки получили условное обозначение МУНТ-2.

Ранее на примерах композита $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ /МУНТ показано [6], что оптимальная концентрация металла гидроксидной фазы при создании композитов на основе МУНТ варьируется в пределах 5–10 мас. %. Поэтому в настоящей серии экспериментов с композитами, наполненными смешанными гидроксидными, выбрана их массовая концентрация, равная 10 мас. %.

Для приготовления растворов реагентов при получении НСК использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaOH квалификации “ч. д. а.”. Получение электродного композиционного материала проводили следующим образом: навески углеродной матрицы МУНТ-2 помещали в бюксы и пропитывали водными растворами хлорида кобальта и хлорида никеля в различных молярных соотношениях (1 : 2, 2 : 1, 1 : 4, 4 : 1). Затем материал обрабатывали водным раствором NaOH . Формирование смешанного гидроксида кобальта-никеля происходило по обменной реакции

$$x\text{CoCl}_2 + (1-x)\text{NiCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl} \quad (1)$$

Для завершения формирования смешанного гидроксида смесь выдерживали в течение 20 мин при 98 °С.

В табл. 1 указаны соотношения гидроксидов кобальта и никеля в составе полученных композитов.

ТАБЛИЦА 1

Условные обозначения исследуемых образцов и состав электродного композитного материала

Номер п/п	Состав композита	Молярное соотношение Co/Ni	Массовая доля металлов в композите, мас. %
1	Co _{0.20} Ni _{0.80} (OH) ₂ /МУНТ-2	1 : 4	10
2	Co _{0.33} Ni _{0.67} (OH) ₂ /МУНТ-2	1 : 2	10
3	Co _{0.67} Ni _{0.33} (OH) ₂ /МУНТ-2	2 : 1	10
4	Co _{0.80} Ni _{0.20} (OH) ₂ /МУНТ-2	4 : 1	10

Полученный композиционный материал переносили на бумажный фильтр воронки Бюхнера, сопряженной с колбой Бунзена, и отмывали дистиллированной водой от хлорида натрия. После промывки композит сушили в вытяжном шкафу при комнатной температуре до постоянной массы.

Методы исследования

Электронно-микроскопические исследования проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100 (Япония).

Удельную поверхность и распределение по размерам пор в образцах определяли с использованием анализатора удельной поверхности ASAP 2020 Micromeritics (США) методом низкотемпературной сорбции азота.

Рентгенофлуоресцентные и рентгенодифракционные измерения выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра “Дифрей 401” (Россия), с использованием FeK_α-излучения ($\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$), со встроенным энергодисперсионным детектором АМРТЕК (США).

Интенсивность малоуглового рассеяния (МУРР) измеряли с использованием дифрактометра КРМ-1 (Россия) “на просвет” в железном характеристическом излучении методом подсчета импульсов в точках в интервале $0.002\text{--}0.35 \text{ \AA}^{-1}$. По кривым МУРР были рассчитаны функции распределения частиц по размерам в приближении однородных сфер [7].

Емкостные измерения проводили в двухэлектродной асимметричной электрохимической ячейке на потенциостате PARSTAT 4000 (США). В качестве сепаратора использовали Nafion, в качестве электролита раствор 6 М КОН. Рабочим электродом служил наноструктурированный композит, противоэлектродом – углеродная матрица МУНТ-2. Электродные характеристики определяли в потенциальном окне от -1 до 1 В при разных скоростях развертки потенциала – от 10 до 80 мВ/с.

Электрическую емкость рассчитывали по площади, ограниченной кривыми циклической вольтамперометрии (ЦВА) по формуле:

$$C_{\text{яч}} = \frac{q}{Um} \quad (2)$$

где $C_{\text{яч}}$ – емкость ячейки, Ф/г; q – накопленный ячейкой заряд, Кл; U – разность потенциалов, В; m – масса электрода, г.

Емкость электрода определяли как

$$C_{\text{эл}} = \frac{C_{\text{яч}} C_0}{C_0 - C_{\text{яч}}} \quad (3)$$

где $C_{\text{яч}}$ – емкость электродной ячейки; $C_{\text{эл}}$ – емкость рабочего электрода; C_0 – емкость противоэлектрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные микрофотографии углеродного субстрата МУНТ-2 и композита Co_xNi_(1-x)(OH)₂/МУНТ-2 представлены на рис. 1. Видно, что исходный матричный материал состоит из волокон, которые образованы переплетением многослойных углеродных трубок с толщиной стенок от $2\text{--}3$ до 12 нм. На ряде волокон прослеживается эффект их “вскрытия” (см. рис. 1, в), вероятнее всего, в ходе озонирования. На микрофотографиях композита наблюдаются, скорее всего, наночастицы гидроксидной фазы, внедренные в нанотрубки (см. рис. 1, а, в).

Для выяснения роли озонирования проведено сравнительное исследование характеристик исходной, озонированной углеродной матрицы и композита методом сорбционной порометрии. Анализ изотерм сорбции позволил отнести материалы к IV типу по классификации IUPAC [8], т. е. к мезопористым материалам.

В табл. 2 приведены результаты расчета характеристик поверхности МУНТ до и после озонирования, выполненного методом нелокальной теории функционала плотности с учетом энергетической гетерогенности и геометрического искажения пор 2D-NLDFT (DFT) [9]. Данные сорбометрии указывают на то, что при озониро-

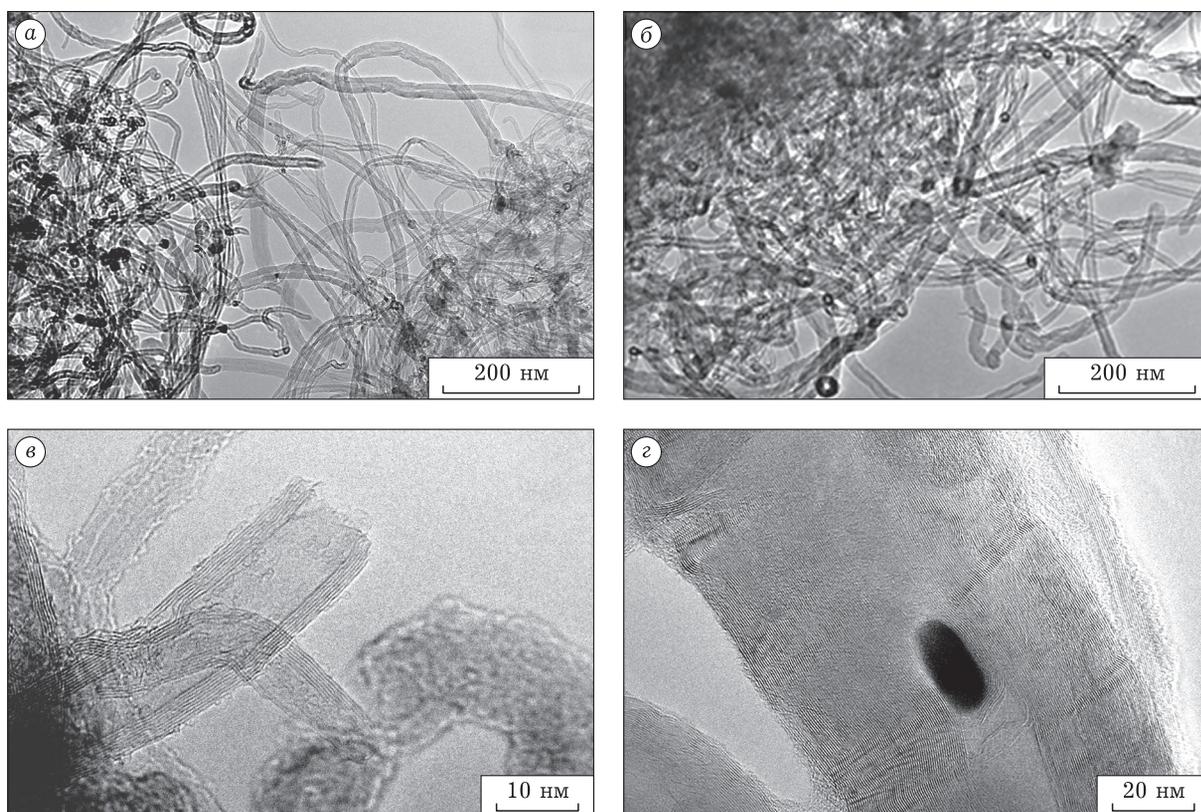


Рис. 1. Электронные микрофотографии МУНТ-2 (а, в) и композита $\text{Co}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$ (б, з).

вании (функционализации) частично блокируются микропоры и вместе с этим увеличивается мезо- и макропористость МУНТ, так что общие величины удельной поверхности и объем пор изменяются слабо. На кривых распределения пор по размеру выделяются экстремумы в областях 5–8 и 8–10 нм, а также мода в области 17–20 нм (рис. 3).

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа в основном демонстрируют соответствие состава исследуемых композитов заданному при синтезе. В качестве примесей рентгенофлуоресцентным методом обнаруживается в незначительных (не более чем в матрицах) количествах хлор. Таким образом, NaCl удается практически полностью удалить на стадии промывки, о чем свидетельствует также и отсутствие линии хлорида натрия на дифрактограммах. Следовательно, используемая нами методика позволяет достаточно простым способом получать сложные по составу многокомпонентные композитные материалы.

Данные рентгенофазового анализа позволили уточнить состав и структуру гидроксидной фазы композитов. На дифрактограммах достаточно отчетливо наблюдаются рефлексии, характерные

для гидроксида кобальта. Гидроксид никеля дает гораздо более широкие пики, что указывает на более высокую дисперсность $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в составе композита. Надежно определить присутствие гидроксида никеля можно только по самым сильным линиям (около 42, 49 и 76°). В целом полученные результаты указывают на формирование отдельных гидроксидных фаз в случае преобладания одного из компонентов, т. е. $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$ и $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$ (см. табл. 1). В случае, когда молярное соотношение ближе к 1 : 1, наблюдается тенденция к формированию смешанного гидроксида.

ТАБЛИЦА 2

Данные удельного объема и удельной поверхности микро- и мезопор углеродного материала и композита на его основе

Показатель	МУНТ	МУНТ-2	Композит $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}^*$ [6]
$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.0301	0.0287	0.0224
$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.763	0.8013	0.8172
$S_{\text{микро}}, \text{см}^2/\text{г}$	103.7	98.54	84.29
$S_{\text{мезо}}, \text{см}^2/\text{г}$	85.28	93.82	93.24

* Массовая доля металлов в композите – 5 %.

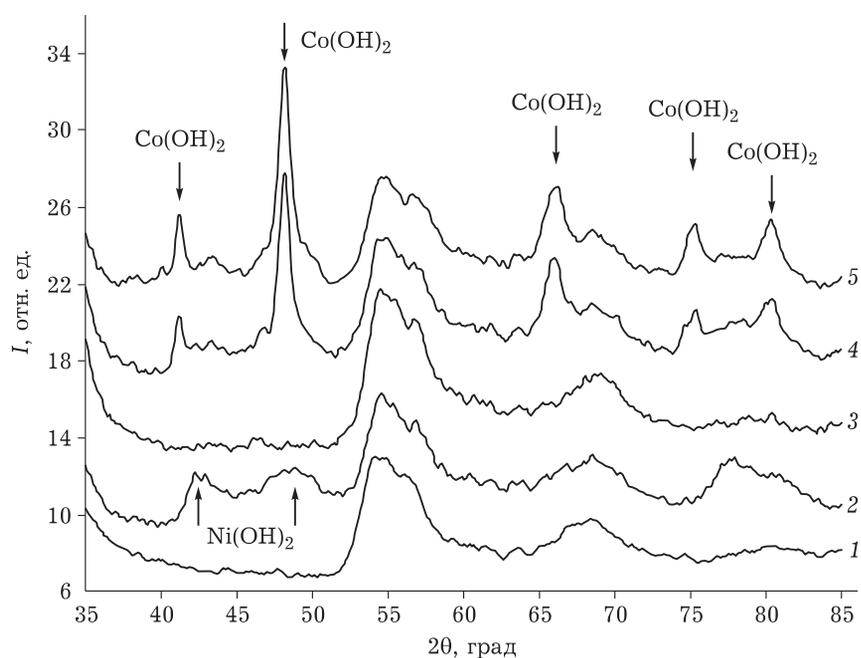


Рис. 2. Дифрактограммы матрицы (кривая 1) и композитных материалов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$ с различным молярным соотношением Co/Ni в гидроксидной фазе: 1 : 4 (2), 1 : 2 (3), 2 : 1 (4), 4 : 1 (5).

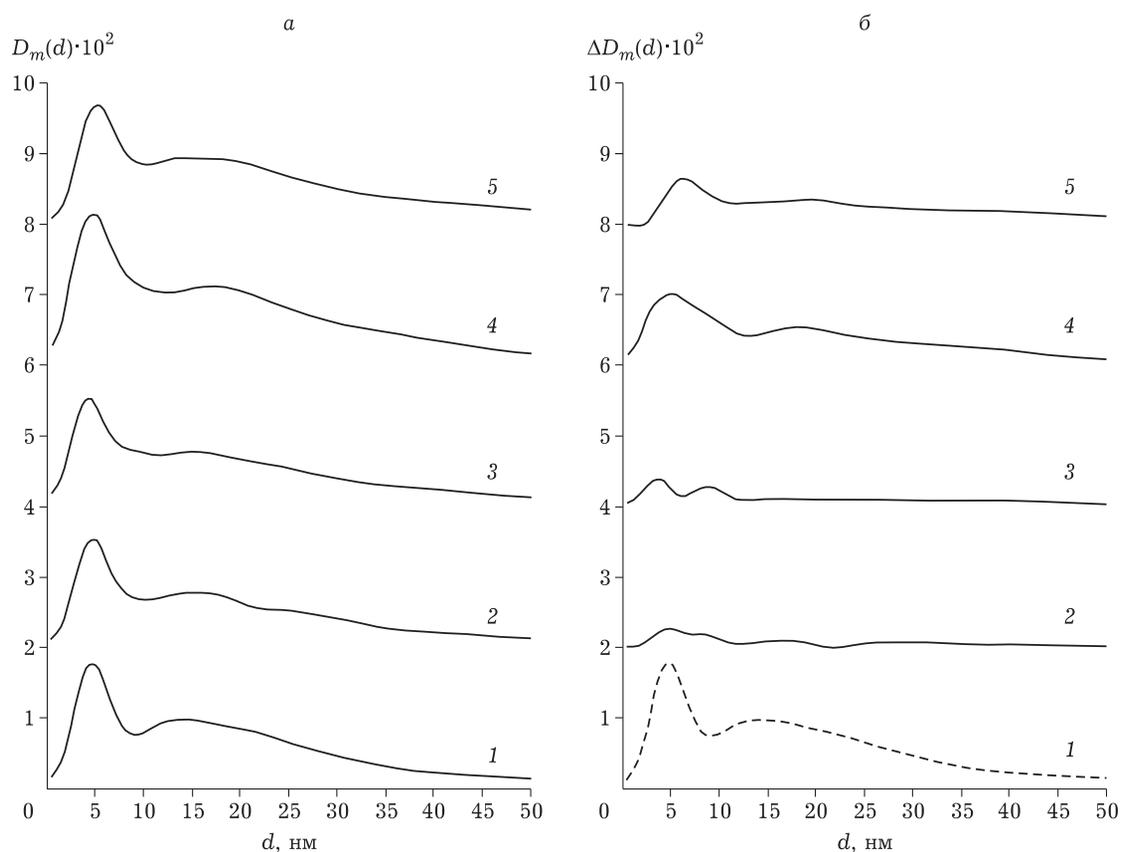


Рис. 3. Расчетные массовые простая (а) и разностная (б) функции распределения неоднородностей по размерам для матрицы МУНТ-2 и образцов нанокompозитов: 1 – исходная матрица МУНТ-2; 2 – $\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$; 3 – $\text{Co}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$; 4 – $\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$; 5 – $\text{Co}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$.

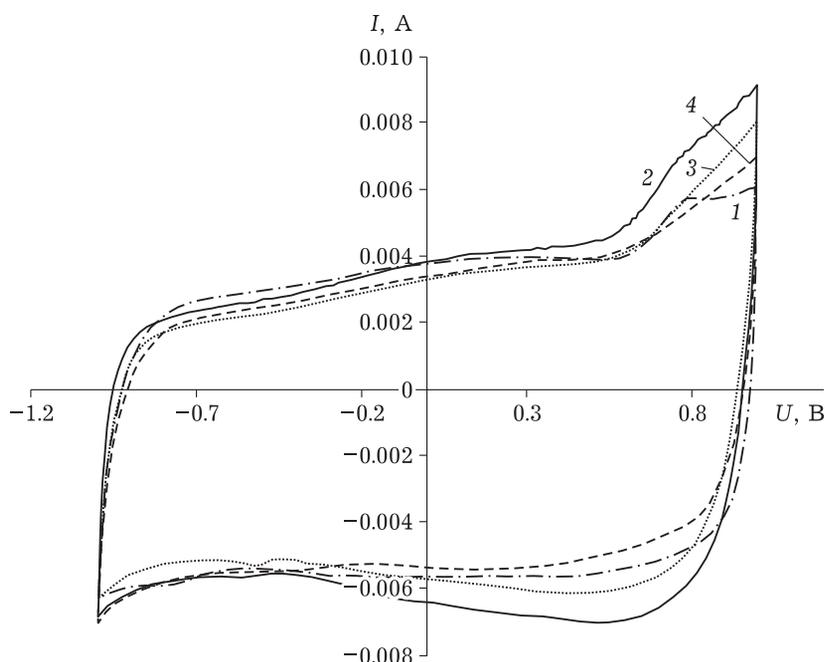


Рис. 4. Зависимость силы тока от напряжения для композитных электродов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$ при скорости сканирования потенциала 40 мВ/с. Молярное соотношение кобальта и никеля в гидроксидной фазе: 2 : 1 (1), 4 : 1 (2), 1 : 4 (3), 1 : 2 (4).

Возрастание уширения пиков указывает на более высокую степень дисперсности при обогащении гидроксидной фазы композита гидроксидом никеля (снижение размера кристаллитов).

Экспериментальные спектры МУРР для образцов нанокompозитов сходны со спектрами чистой матрицы МУНТ-2. Несмотря на присутствие металла в композитах (соотношение $\text{Co}/\text{Ni} = 1 : 2$ и $2 : 1$, см. табл. 1), их коэффициент поглощения меньше, чем для чистой матрицы, что можно объяснить только различием в насыпной плотности материалов.

Расчетные функции распределения по размерам $D_m(d)$ для чистой матрицы МУНТ и образцов нанокompозитов представлены на рис. 3, б. Для матрицы МУНТ-2 кривые распределения неоднородности по размеру демонстрируют выраженные моды в области размеров 4–8 и 12–18 нм. Также фиксируются неоднородности более крупных размеров. Сопоставление результатов просвечивающей микроскопии, МУРР и сорбометрии дает основание отнести неоднородности в области 4–8 нм к гидроксидным наночастицам, расположенным во внутренних каналах нанотрубок, а образования в области 12–18 нм – к частицам на наружной поверхности нанотрубок.

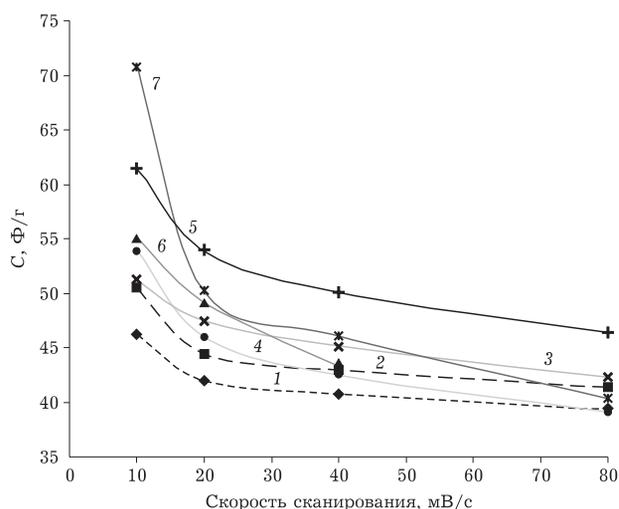


Рис. 5. Зависимость удельной емкости от скорости сканирования для исходной углеродной матрицы МУНТ (1) и МУНТ-2 (2), а также композита $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$ с молярным соотношением Co/Ni равным: 1 : 2 (3), 1 : 4 (4), 2 : 1 (5), 4 : 1 (6), 1 : 1 (7).

Разностный сигнал для образцов композитов с соотношением $\text{Co}/\text{Ni} = 1 : 2$ и $2 : 1$ представляет собой сложную, многомодальную кривую. Для образцов с соотношением $\text{Co}/\text{Ni} = 1 : 4$ и $4 : 1$ разностная функция $D_m(d)$ близка к функции распределения для чистой матрицы, хотя

первый максимум, возможно, несколько смещен в область бóльших размеров (особенно для образца с соотношением $\text{Co}/\text{Ni} = 4 : 1$).

Результаты исследования нанокомпозитов методом ЦВА приведены на рис. 4 (типовые кривые ЦВА) и рис. 5. Электрохимические свойства полученных композитных электродных материалов были сопоставлены со свойствами полученных в предыдущей работе композитов состава $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$ [6].

Форма ВА-кривых функционализированных матриц и нанокомпозитов на основе смешанных гидроксидов указывает на существенный вклад псевдоемкостных процессов в общую емкость электродного материала. Наиболее высокие емкостные характеристики наблюдаются для композита состава $\text{Co}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$. Низкими емкостными характеристиками обладает композит с гидроксидной фазой, т. е. $\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$.

Известно, что нанокомпозиты на основе углеродных матриц, наполненных смешанными гидроксидами, по электрохимическим характеристикам превосходят образцы с индивидуальными гидроксидами. Это в нашем случае подтверждается зависимостями удельной емкости от скорости сканирования (см. рис. 5). Из всех исследованных композитов состава $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$, включая данные [6], максимальная емкость (при низких скоростях сканирования) достигается для смешанного гидроксида с соотношением Co/Ni , равным $1 : 1$ (см. рис. 5, кривая 7).

В целом введение гидроксидного наполнителя повышает удельную электрическую емкость углеродных матриц и перспективно для создания высокоэффективных электродных материалов на основе углеродных нанотрубок. Максимальная электрическая емкость композитного электродного материала получена для композита $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$ с концентрацией по металлу 10 мас. % [6] и составляет 70.7 Ф/г (увеличение по сравнению с емкостью углеродной матрицы МУНТ-2 на 40 %).

Быстрое уменьшение удельной емкости с ростом скорости сканирования в образцах, имеющих псевдоемкостную емкостную составляющую (за счет озонирования и гидроксидной составляющей композита), обусловлено особенностями морфологии и функционирования композитных материалов. Емкостные характеристики матрицы, как известно, определяются формированием двойного электрического слоя (ДЭС). Композит же, наряду с накоплением заряда за счет фор-

мирования ДЭС, накапливает его в итоге протекания электрохимических процессов на границе раздела фаз “твердый гидроксид – электролит”. Общая емкость при низкой скорости сканирования потенциала в большей степени определяется протеканием именно гетерогенных окислительно-восстановительных процессов.

Наблюдаемый эффект снижения емкости при увеличении скорости сканирования обусловлен тем, что электрохимические (электродные) реакции, обеспечивающие дополнительную псевдоемкость электродов, лимитируются процессом диффузии ионов в электролите и протекают с меньшей скоростью относительно формирования ДЭС. Результаты микроскопии, РФА и МУРР показывают агрегирование кристаллитов наполнителя на внешней поверхности трубок и формирование части их в каналах нанотрубок, что осложняет доступ к ним электролита и вызывает, таким образом, диффузионное затруднение электродных реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность синтеза наноструктурированного композитного материала $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$ с различным соотношением компонентов гидроксидной фазы при формировании наночастиц наполнителя НСК как в каналах нанотрубок, так и на внешней поверхности трубок. Изучена морфология полученных нанокомпозитов и установлены их фазовые составы. Методом циклической вольтамперометрии изучены емкостные характеристики НСК $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-2}$ и установлено, что наиболее высокая удельная емкость достигается при молярных соотношениях кобальта и никеля в составе гидроксидной фазы, близких к $1 : 1$, и при низких скоростях сканирования потенциала. Наблюдается эффект более резкого спада емкости с ростом скорости сканирования при наличии псевдоемкостной составляющей, полученной как с помощью озонирования матрицы, так и с помощью введения гидроксидного наполнителя, поскольку электродные процессы идут с меньшими скоростями.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН (проект V.46.3.1 0352-2016-0009).

Авторы благодарят к. х. н. Е. С. Михайлову (ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН) и к. т. н. А. С. Чичкань (ИК СО РАН) за помощь в организации экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Gonzalez A., Goilolea E., Barrena A., Mysyk R. Review of supercapacitors: Technologies and materials // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 58. P. 1189–1206.
- 2 Shan Y., Gao L. Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/ Co_3O_4 nanocomposites for supercapacitors // *Material Chemistry and Physics*. 2007. Vol. 103. P. 206–210.
- 3 Lang J., Yan X., Xue Q. Facile preparation and electrochemical characterization of cobalt oxide/multi-walled carbon nanotube composites for supercapacitors // *J. Power Sci*. 2011. Vol. 196. P. 7841–7846.
- 4 Wang X., Han X., Lim M., Singh N., Gan C. L., Jan M., Lee P. S. Nickel cobalt oxide-single wall carbon nanotube composite material for superior cycling stability and high-performance supercapacitor application // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 12448–12454.
- 5 Banerjee S., Kahn M. C. G., Wong S. S. Rational chemical strategies for carbon nanotube functionalization // *Chem. Eur. J*. 2003. Vol. 9. P. 1898–1908.
- 6 Захаров Ю. А., Качина Е. В., Федорова Н. М., Ларичев Т. А., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г. Наноструктурированные композиты на основе высокопористых углеродных матриц, наполненные гидроксидами кобальта и никеля // *Химия уст. разв*. 2018. Т. 26, № 6. С. 624–635.
- 7 Dodonov V. G., Zakharov Yu. A., Pugachev V. M., Vasiljeva O. V. Determination of the surface structure peculiarities of nanoscale metal particles *via* small-angle X-ray scattering // *Inorganic Materials: Appl. Res*. 2016. Vol. 7, No. 5. P. 804–814.
- 8 Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems // *Pure Appl. Chem*. 1982. Vol. 54. P. 2201–2218.
- 9 Jagiello J., Olivier J. P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation // *Carbon*. 2013. Vol. 55. P. 70–80.