

УДК 544.23.022, 544.478.02

DOI: 10.15372/KhUR20202510

Морфология и электроемкостные свойства наноструктурированных композитов PtM/МУНТ (M = Fe, Co) на основе углеродных нанотрубок

Ю. А. ЗАХАРОВ¹, Г. Ю. СИМЕНЮК¹, В. Г. ДОДОНОВ², Н. В. ИВАНОВА², А. А. ЛОБАНОВ², Т. О. ТРОСНЯНСКАЯ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ¹

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

²Кемеровский государственный университет, Кемерово (Россия)

(Поступила 11.05.20)

Аннотация

Впервые получены нанокompозиты на основе неозонированных и озонированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), поверхность которых (внешняя и каналов) покрыта наноразмерными кристаллитами биметаллических систем PtM (M = Fe, Co). Установлен характер электродных Red-Ox процессов, протекающих в потенциальном окне от –1 до +1 В, изучены электрохимические (энергонакопительные) свойства нанокompозитов в асимметричных двухэлектродных модельных ячейках суперконденсаторов. Установлено, что с увеличением содержания биметаллической фазы до 5 мас. % в композитах емкость электродов возрастает в 1.3–1.5 раза по сравнению с исходными МУНТ, что обусловлено формированием псевдоемкостной составляющей за счет протекания с высокими скоростями электродных Red-Ox процессов с участием интерметаллидов PtM.

Ключевые слова: наноструктурированные композиты, углеродные нанотрубки, биметаллические системы, суперконденсаторы, электрическая емкость

ВВЕДЕНИЕ

Одна из ключевых проблем создания конкурентоспособных суперконденсаторов, к преимуществам которых в сравнении с другими электроаккумулирующими устройствами можно отнести кратковременность циклов заряда-разряда и возможность генерации высокой электрической мощности, заключается в разработке новых электродных материалов. Среди основных направлений таких разработок выделяют формирование наноструктурированных композитов (НСК), содержащих в углеродной матрице в качестве наполнителя соединения переходных металлов, претерпевающих Red-Ox превращения (желательно неоднократные) в заданном потенциальном окне. В качестве углеродной матрицы

обычно используются многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), а металлсодержащей составляющей НСК чаще всего выступают наноразмерные оксиды и гидроксиды, результаты исследований которых опубликованы, например [1–12].

Работ, посвященных получению, исследованию свойств углеродных матриц, наполненных металлами, и перспективам использования их в качестве электродных материалов суперконденсаторов (СК) практически нет, так как ввиду низких скоростей соответствующих электродных Red-Ox реакций преимущества СК теряются (псевдоемкостная составляющая общей электрической емкости формируется и, соответственно, разряжается на внешнюю цепь с малой скоростью).

Более интересными и в то же время не изученными представляются обеспечивающие псевдоемкость Red-Ox процессы с участием интерметаллидов. К числу наиболее перспективных в этом плане систем относятся биметаллы PtM ($M = \text{Fe}, \text{Co}$), фазовые диаграммы которых содержат по три интерметаллида с разными соотношениями компонентов, что предполагает различие Red-Ox потенциалов их превращений в потенциальном окне ± 1 В: MPt_3 (гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура; пространственная группа $Pm\bar{3}m$ (221); структурный прототип CuAu_3), MPt (тетрагональная решетка, пространственная группа $P4/mmm$; структурный прототип CuAu) и M_3Pt (ГЦК-структура, пространственная группа $Pm\bar{3}m$; структурный прототип Cu_3Au).

Цель работы – исследование вопросов формирования НСК PtM/МУНТ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$), изучение их морфологии и электрохимических (электроемкостных) свойств, а также экспериментальное подтверждение протекания Red-Ox реакций с участием интерметаллидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве углеродных матриц использовали МУНТ, полученные в Институте катализа СО РАН (Новосибирск) в результате пиролиза газовой смеси (пропан-бутан) в присутствии наночастиц железосодержащих катализаторов [13, 14]. Многостенные углеродные нанотрубки предварительно обрабатывали смесью кислот (HCl , HNO_3) для удаления примесей катализаторов. В результате исследований [4] были установлены основные характеристики МУНТ: удельная поверхность $170 \text{ м}^2/\text{г}$, внешний диаметр трубок 17–22 нм, диаметр канала трубок 2–5 нм, толщина стенок 6–12 нм, стенки МУНТ сформированы из 4–12 графеновых слоев, различимых методом просвечивающей электронной микроскопии. Для функционализации поверхности МУНТ подвергали обработке озоном с использованием озонатора ОГВК-02К (ЗАО “МЭЛП”, Россия). Озониды (промежуточные продукты взаимодействия озона с МУНТ) разрушали, выдерживая озонированные МУНТ при температуре 105°C в течение 1 ч.

Наноккомпозиты PtM/МУНТ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) получали совместным восстановлением на поверхности МУНТ растворов прекурсоров (гексахлороплатината(IV) водорода и хлоридов кобальта или железа соответственно) борогидридом

натрия при комнатной температуре. Содержание металлической фазы в композитах составляло 2.5 и 5 мас. %, при молярном соотношении $\text{Pt}/\text{M} = 1 : 1$.

Фазовый состав НСК исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра “Дифрей-401” (Россия, монохроматизированное излучение FeK_α , $\lambda = 1.937 \text{ \AA}$). Распределение неоднородностей по размерам оценивали согласно [15] по данным спектров малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) с помощью дифрактометра КРМ-1 (Россия). Электроемкостные характеристики наноккомпозитных электродов определяли с использованием потенциостата Parstat 4000A (Princeton Applied Research, США) в потенциальном окне от -1 до $+1$ В, при скоростях развертки потенциала 10, 20, 40 и 80 мВ/с. Измерения проводили в двухэлектродных ячейках: симметричной (для матриц) и асимметричной (для композитов, конструкций); методика обработки данных описана в [16, 17]. Характер Red-Ox процессов в НСК изучен методом вольтамперометрии на потенциостате Parstat 4000A в потенциальном окне от -1 до $+1$ В и при скорости развертки потенциала 10 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

На рис. 1 представлены дифрактограммы МУНТ (неозонированные (МУНТ-1) и озонированные (МУНТ-2) образцы) и сформированных на их основе наноккомпозитов PtCo/МУНТ-1, PtCo/МУНТ-2, PtFe/МУНТ-1, PtFe/МУНТ-2, содержащих 2.5 и 5 мас. % металлической фазы.

По данным РФА определить фазовые составы и размеры кристаллитов наночастиц интерметаллидов достаточно сложно. На дифрактограммах НСК PtCo/МУНТ на фоне левого плеча рефлекса углеродной матрицы ($2\theta = 51\text{--}55^\circ$) наблюдается широкий пик в области $45\text{--}52^\circ$ с заметным максимумом при 50.4° (по 2θ). На правом плече можно различить максимумы при 57° и 60° по 2θ . Качественно подобная картина структуры основного рефлекса матрицы с выделением пиков при $50.4\text{--}50.5^\circ$, 56.9° и 60° по 2θ выявлена и на рентгенограммах PtFe/МУНТ.

Согласно базе данных PDF, рефлексы в области 50° по 2θ характерны для платины или богатых ею твердых растворов с железом, кобальтом с ГЦК-структурой; группа рефлексов при больших углах ($51\text{--}64^\circ$ по 2θ) характерна

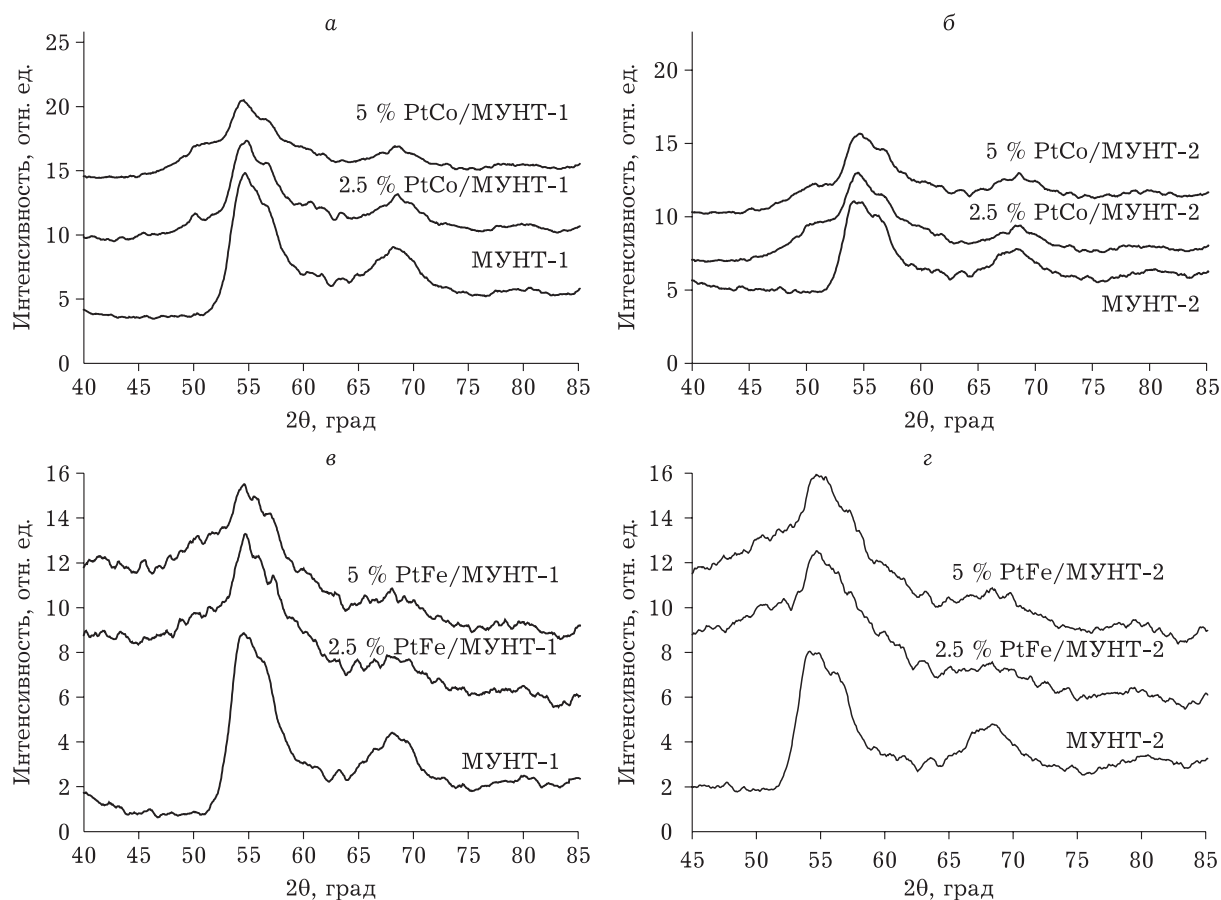


Рис. 1. Дифрактограммы неокисленных (МУНТ-1) (а, в) и окисленных (МУНТ-2) (б, г) образцов нанотрубок и нанокомпозитов на их основе (PtFe/МУНТ и PtCo/МУНТ) с разным содержанием металлической фазы.

для железа или интерметаллидов PtFe_3 , PtFe , Pt_3Fe , PtCo_3 , PtCo и Pt_3Co . Более определенные выводы затруднены ввиду наложения рефлексов, низкого содержания и высокой дисперсности металлсодержащей фазы в составе композита.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Как видно из рентгенофлуоресцентных спектров (рис. 2), исходные углеродные нанотрубки МУНТ-1 и МУНТ-2 и сформированные на их основе НСК содержат незначительные количества (0.1–0.2 мас. %) примесей хлора, кальция и хрома. Это свидетельствует о достаточно высокой эффективности очистки образцов на стадиях промывки.

Интенсивности рентгенофлуоресцентных пиков, относящихся к платине (9.4 кэВ) и кобальту (7.6 кэВ), изменяются пропорционально содержанию металлических фаз в НСК. Определение содержания железа затруднено в связи с использованием для возбуждения характеристического излучения железного анода рентгеновской трубки.

Анализ распределения неоднородностей по размерам в композитах методом МУРР

На рис. 3 представлены экспериментальные спектры МУРР образцов МУНТ двух видов (МУНТ-1 и МУНТ-2) и сформированных на их основе НСК, а также рассчитанные по кривым рассеяния функции распределения неоднородностей по размерам ($D_m(d)$) и разностные функции ($\Delta D_m(d)$).

На графиках $D_m(d)$ для всех рассмотренных систем мод отчетливо выделяются максимумы в областях 2–7 и 12–25 нм. Соответствие размеров неоднородностей (d) величинам диаметров каналов и внешних диаметров МУНТ позволяет с достаточной уверенностью отнести наблюдаемые неоднородности именно к ним. Это следовало ожидать и из теории МУРР на границах разделов сред (фаз) с различной электронной плотностью.

Наблюдаемое на кривых $\Delta D_m(d)$ увеличение интенсивности рассеяния обусловлено осаждением наночастиц биметаллов как в каналах, так и на внешней поверхности МУНТ. Данный эф-

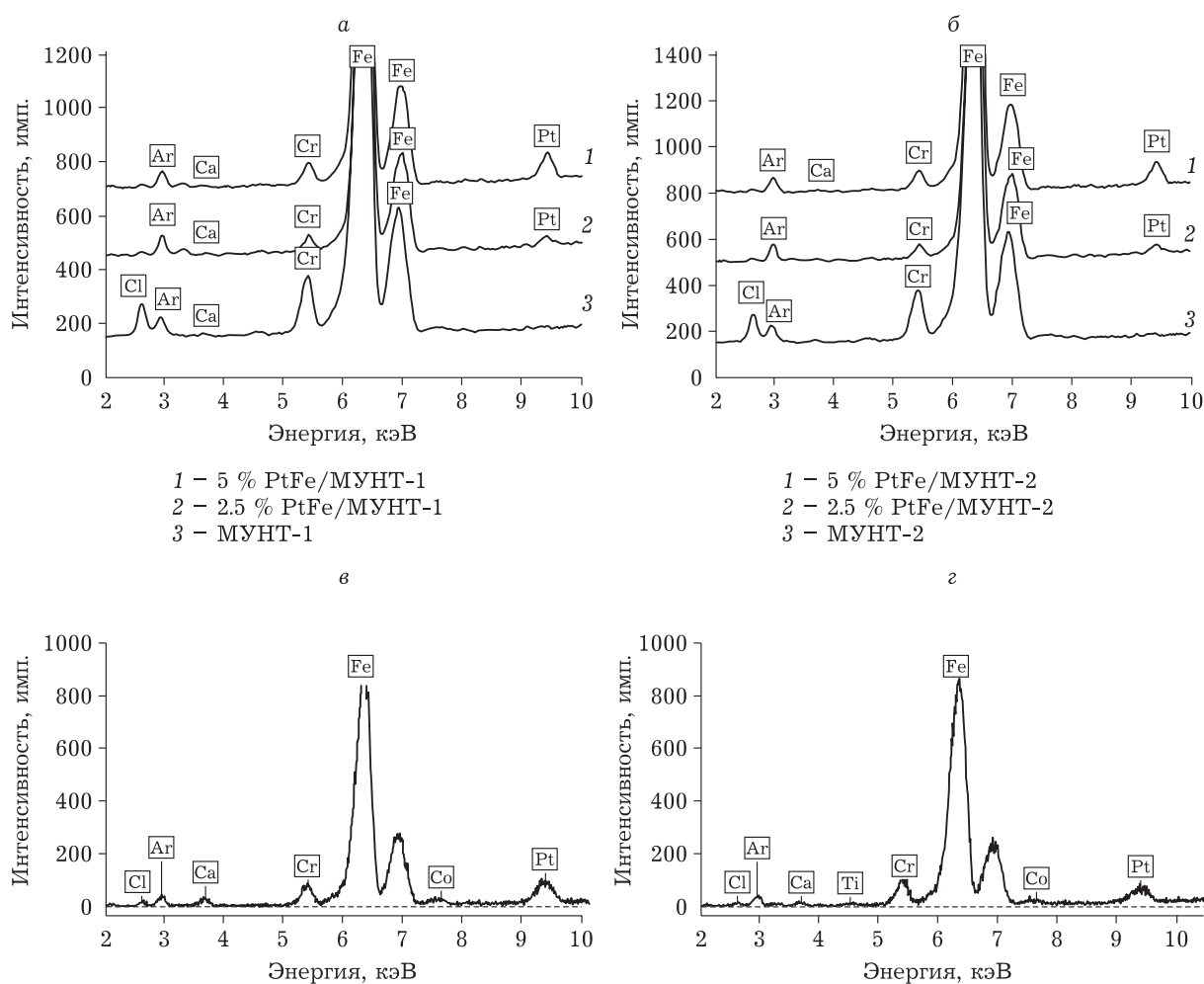


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентные спектры МУНТ и нанокмпозитов на их основе с разным содержанием металлической фазы: а – МУНТ-1 и PtFe/МУНТ-1; б – МУНТ-2 и PtFe/МУНТ-2; в – 5 % PtCo/МУНТ-1; г – 5 % PtCo/МУНТ-2.

фект связан с большим контрастом электронной плотности на межфазных границах вакуум/биметалл и биметалл/углерод в НСК по сравнению с границей вакуум/углерод в МУНТ. Заметная же структура на кривых $\Delta D_m(d)$ может быть обусловлена усложнением профиля межфазных границ в НСК (вакуум/биметалл/углерод/биметалл/вакуум).

В целом, данные МУРР свидетельствуют о формировании НСК в результате осаждения наночастиц биметаллов как в каналах, так и на внешней поверхности МУНТ.

Циклическая вольтамперометрия образцов

На рис. 4 представлены анодные ветви циклических вольтамперных кривых (ЦВА) для полученных электроосаждением из растворов прекурсоров пленок биметаллов PtFe (а) в сравнении с нанесенными на электрод нанопорошками PtFe (б) и PtCo (в). Условия синтеза биметал-

лов восстановлением прекурсоров и их составы (соотношения Pt/M) аналогичны используемым при формировании биметаллических наполнителей в НСК.

При анодном окислении в кислой среде электроосажденных пленок биметаллов отчетливо наблюдаются три пики на ЦВА-кривых в области около -0.4 В, $-0.2 \dots +0.3$ В и около $+0.6$ В (см. рис. 4, а). Сопоставляя эти результаты с полученными на нанопорошках (см. рис. 4, б, в), можно заключить, что первый пик, по положению и смещению максимума с изменением соотношения Pt/Fe в электролите относимый к богатому железом твердому раствору Pt-Fe, характерен лишь для электроосажденных систем. Природа второго пика известна и связана с электрокаталитическим восстановлением водорода в кислых средах на наноразмерных Pt-содержащих частицах. В щелочной среде, используемой нами в экспериментах по накоплению заряда в модельных СК, он, естественно,

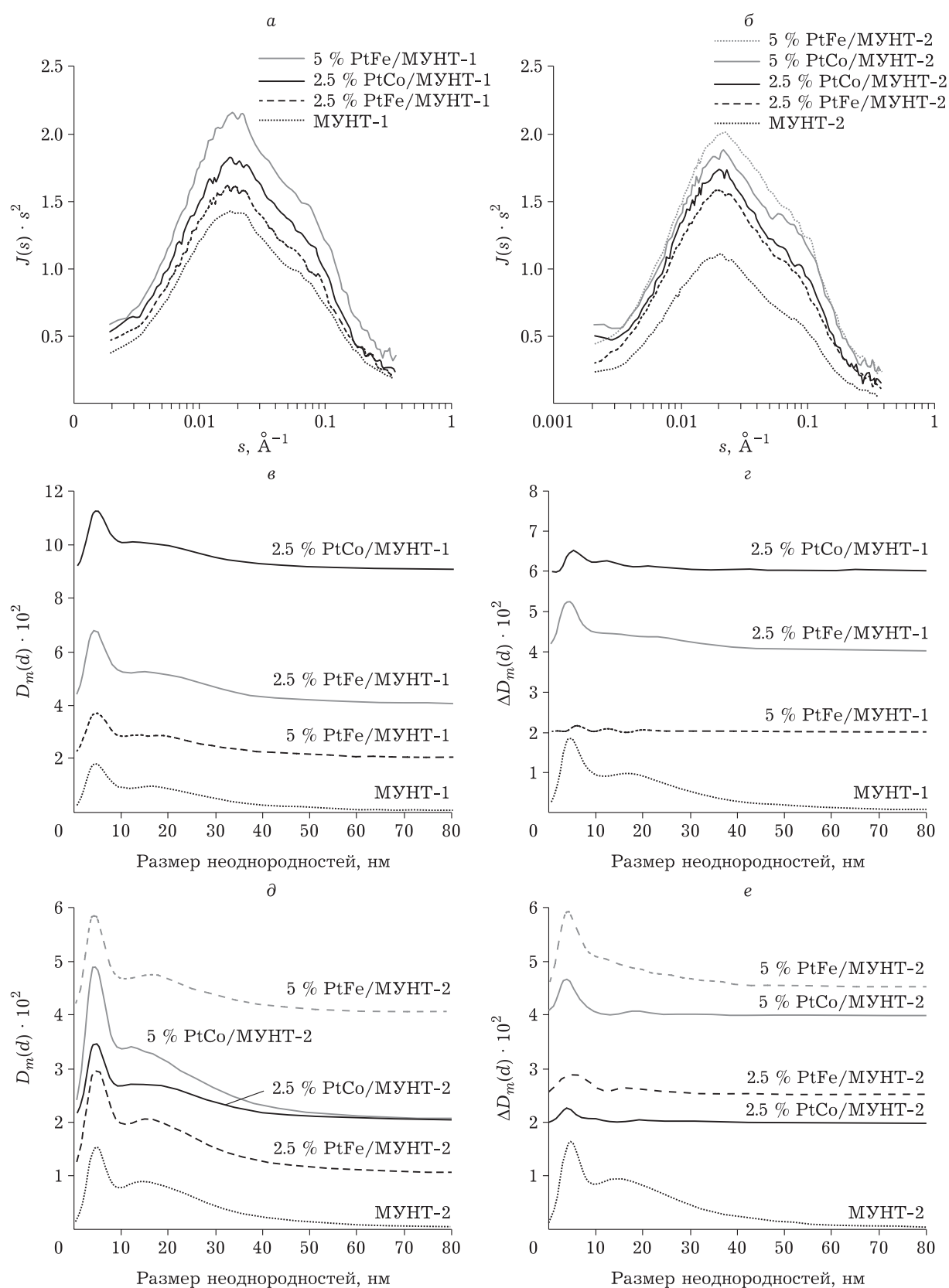


Рис. 3. Экспериментальные кривые МУРР образцов МУНТ-1 (неозонированных) и МУНТ-2 (озонированных) и нанокомпозитов на их основе (*a*, *б*), а также расчетные функции распределения неоднородностей по размерам (*в*, *д* – простые, *г*, *е* – разностные функции).

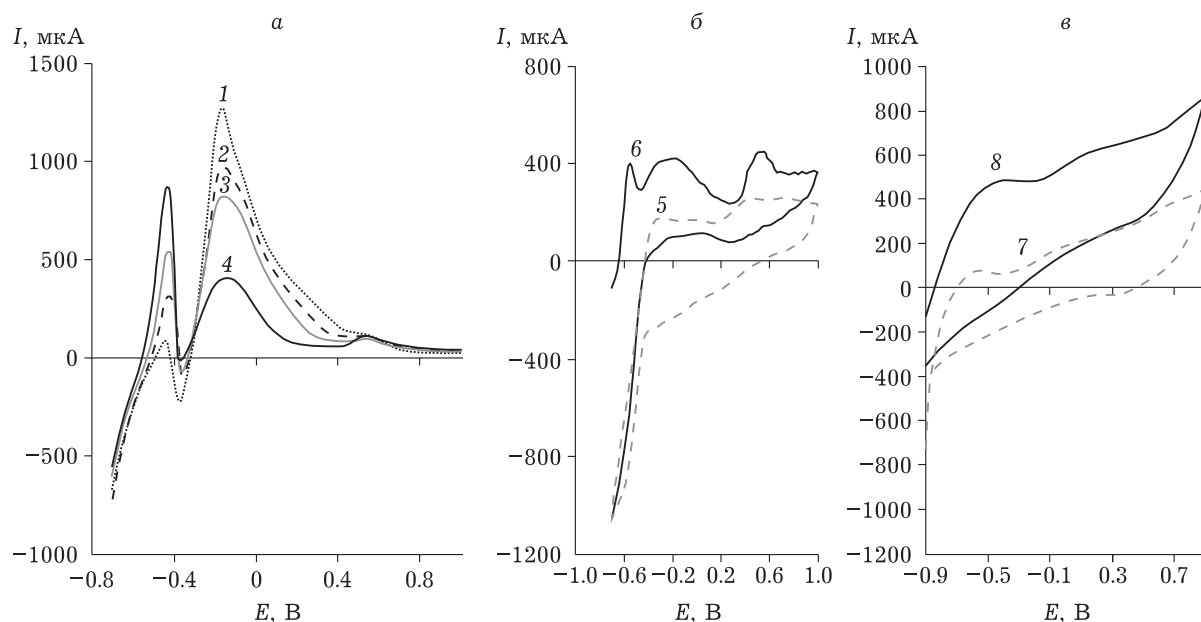


Рис. 4. Данные циклической вольтамперометрии: а – анодные ветви ЦВА-кривых для электролитических пленок PtFe, $c(\text{PtCl}_6^{2-}) = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $c(\text{Fe}^{2+})$, 10^{-5} моль/л: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 30; б – ЦВА-кривые для нанопорошка PtFe; в – для нанопорошка PtCo до (5, 7) и после (6, 8) катодного восстановления. Условия: а, б – электролит 0.1 М KCl + HCl (pH 1.65), в – аммиачный буферный электролит (pH 9.8).

не проявляется. Фиксируемые широкие пики в области +0.3 ... +0.8 В, судя по их положению, относятся к Red-Ox превращениям с участием интерметаллидов Pt_3Fe (Pt_3Co) и, возможно, PtFe (PtCo).

Циклическая вольтамперометрия на модельных ячейках суперконденсатора

Из представленного на рис. 5 массива типичных кривых ЦВА видно, что для неозонированных нанотрубок (МУНТ-1) их форма близка к прямоугольной, следовательно, накопление заряда происходит преимущественно на границе двойного электрического слоя (ДЭС) электрод/электролит.

Для озонированных нанотрубок (МУНТ-2) на кривой разряда в области –0.8 В и кривой заряда (при +0.8 В) наблюдаются псевдоемкостные пики, которые обусловлены электрохимическими Red-Ox реакциями с участием образующихся при функционализации кислородсодержащих поверхностных групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных и др.).

Наблюдаемые на кривых ЦВА с электродами из НСК псевдоемкостные пики, вероятно, связаны с Red-Ox превращениями интерметаллидов. Они более отчетливо проявляются при содержании биметаллического наполнителя 5 мас. %.

По площади, ограниченной кривыми ЦВА, определены емкости ячеек при различных скоростях сканирования потенциала (рис. 6). Видно, что емкость НСК-электродов заметно выше, чем емкость МУНТ. Эффект выражен в большей мере у НСК на основе озонированных нанотрубок (МУНТ-2), содержащих 5 мас. % PtCo.

В области относительно высоких скоростей сканирования потенциала емкость МУНТ слабо зависит от скорости, но эта зависимость становится более выраженной при низких скоростях (менее 20–40 мВ/с), причем эффект более заметен для функционализированных МУНТ-2. Из этого следует, что в рассматриваемых нами случаях накопление электрического заряда при высоких скоростях связано в основном с формированием ДЭС; при низких скоростях все более заметным становится вклад псевдоемкости как следствие “включения” Red-Ox электрохимических процессов (например, для МУНТ – с участием имеющихся и созданных при озонировании поверхностных групп).

Выполненные исследования показали [18–21], что в наноразмерных PtFe и PtCo материалах, синтезированных в отсутствие МУНТ-матрицы, формируются интерметаллиды, электрохимически активные в потенциальном окне от –1 до +1 В. Red-Ox процессы с их участием, вероятно, способствуют увеличению общей электри-

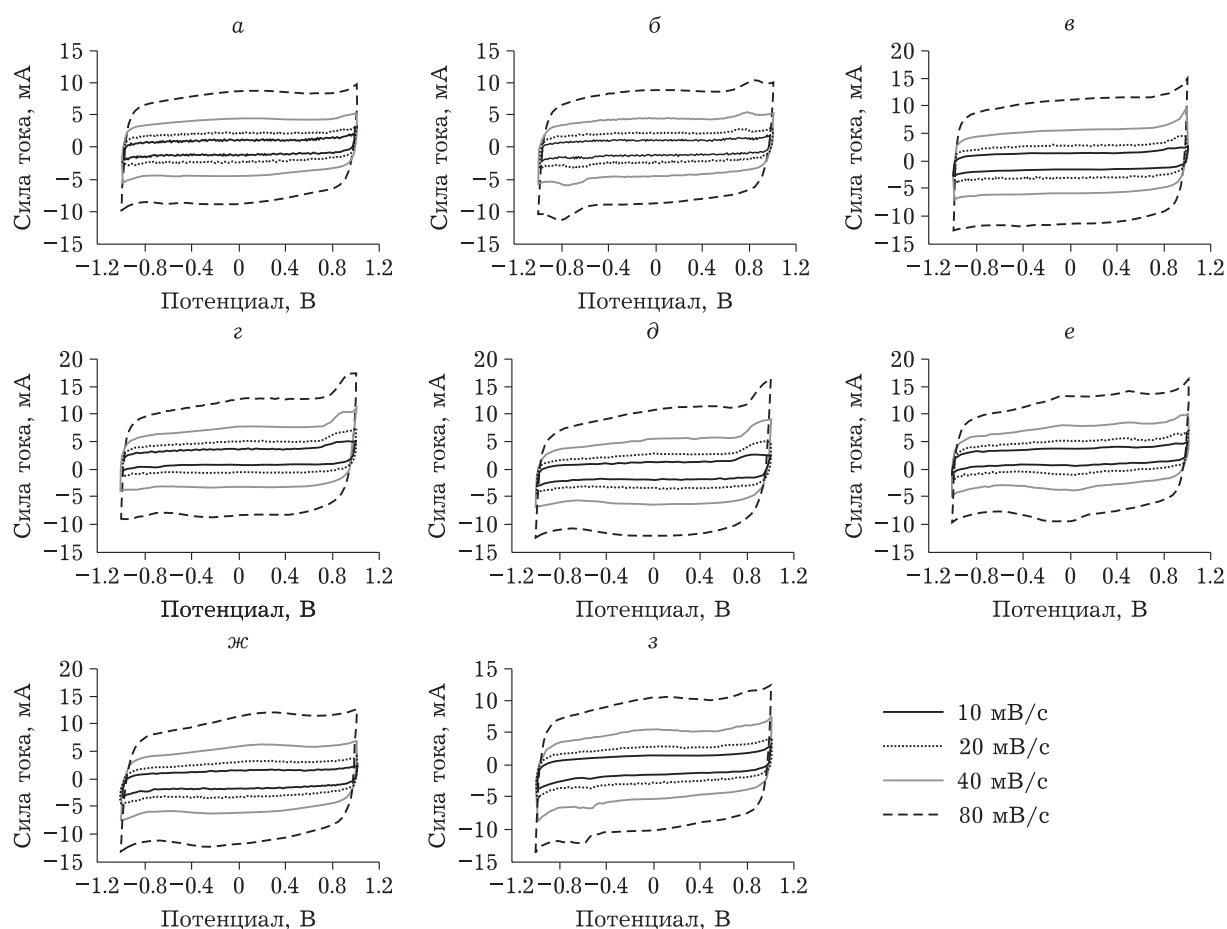


Рис. 5. Кривые ЦВА симметричных ячеек с электродами на основе неозонированных МУНТ-1 (а) и озонированных МУНТ-2 (б) образцов и асимметричных ячеек суперконденсатора с рабочими электродами на основе нанокompозитов: в – 2.5 % PtCo/МУНТ-1; г – 2.5 % PtCo/МУНТ-2; д – 5 % PtCo/МУНТ-1; е – 5 % PtCo/МУНТ-2; ж – 5 % PtFe/МУНТ-1; з – 5 % PtFe/МУНТ-2. Условия: противозлектроды – МУНТ-1 или МУНТ-2; скорости развертки потенциала, мВ/с: 10 (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4).

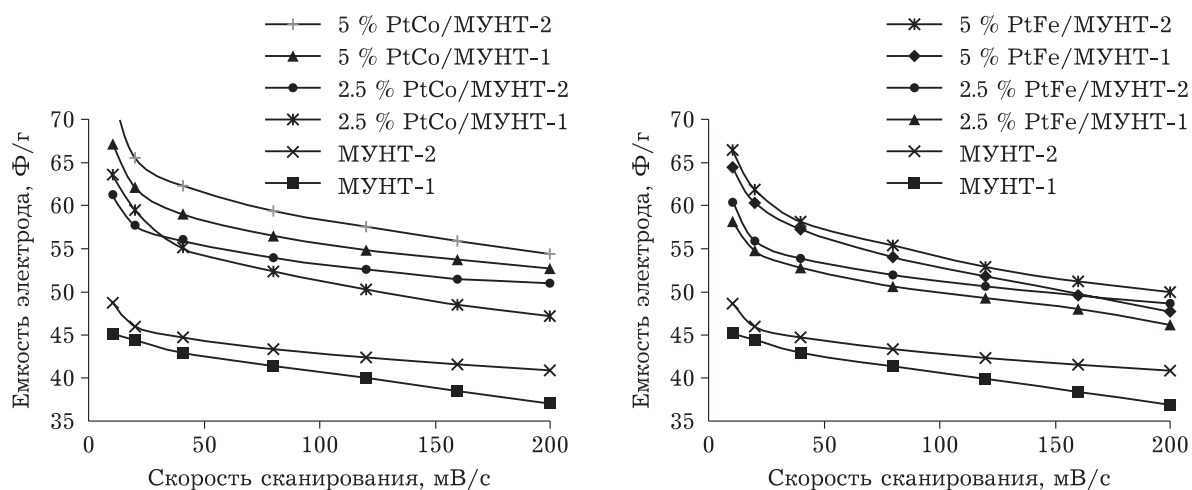


Рис. 6. Зависимость емкости от скорости сканирования потенциала для ячеек с рабочими электродами на основе МУНТ-1, МУНТ-2 и нанокompозитов PtCo/МУНТ (а) и PtFe/МУНТ (б).

ческой емкости. Наличие эффекта в области высоких скоростей сканирования потенциала свидетельствует о том, что скорости этих процессов значительны. Возрастание эффекта в области низких скоростей сканирования показывает, что реализуется несколько видов реакций, протекающих с разными скоростями.

Хронопотенциометрические измерения

Проведено последовательно по 100 циклов заряда-разряда ячеек при длительности каждого полуцикла 10 с и силе тока 10 мА. Пример фрагмента серии циклов представлен на рис. 7.

Значения рассчитанных удельной емкости электродов и эквивалентного последовательного (внутреннего) сопротивления СК представлены в табл. 1. Видно, что емкость композитных электродов во всех случаях выше, чем у элект-

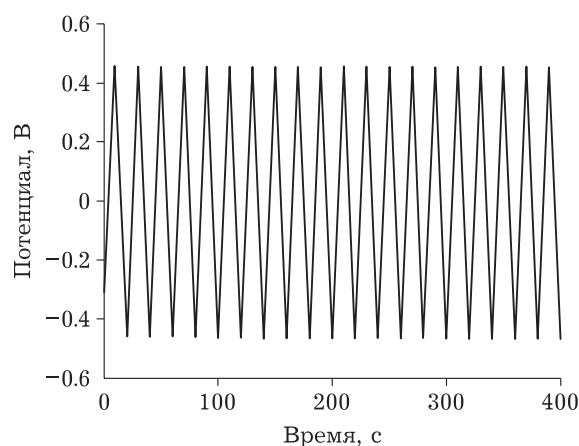


Рис. 7. Гальваностатические заряд-разрядные кривые ячеек суперконденсатора с рабочим электродом на основе нанокompозита 5 % PtCo/МУНТ-2.

ТАБЛИЦА 1

Значения удельной электрической емкости электродов и внутреннего сопротивления ячеек СК

Образец	Удельная электрическая емкость, Ф/г	Внутреннее сопротивление, Ом
МУНТ-1	40.0	13.0
МУНТ-2	44.0	14.0
2.5 % PtCo/МУНТ-1	48.3	6.3
5 % PtCo/МУНТ-1	53.2	5.1
2.5 % PtCo/МУНТ-2	51.4	5.6
5 % PtCo/МУНТ-2	54.5	5.0
2.5 % PtFe/МУНТ-1	49.6	6.9
5 % PtFe/МУНТ-1	52.1	6.2
2.5 % PtFe/МУНТ-2	50.4	6.4
5 % PtFe/МУНТ-2	54.2	5.0

родов на основе МУНТ. При увеличении содержания металлической фазы в композите увеличивается удельная электрическая емкость и уменьшается внутреннее сопротивление ячеек. Результаты на качественном уровне соответствуют данным ЦВА. Наибольший эффект возрастания емкости наблюдается при использовании в качестве рабочего электрода СК нанокompозита 5 % PtCo/МУНТ-2.

Электрохимическая импедансная спектроскопия

Данные исследования ячеек СК методом импедансометрии представлены на рис. 8. Измерения проводили в диапазоне частот от $2.5 \cdot 10^{-2}$ до 10^4 Гц. На диаграммах Найквиста (см. рис. 8, а, б) видно, что введение металлической фазы способствует уменьшению активной и реактивной составляющих импеданса. Наиболее существенно снижается активная составляющая (в 1.7–2 раза), в том числе и величина сопротивления, на границе раздела фаз. Это обусловлено декорированием поверхности углеродных нанотрубок наноразмерными квази пленками и нанокристаллитами биметаллов, имеющих низкое удельное сопротивление по сравнению с МУНТ. В то же время, для ячеек с НСК электродами, особенно PtFe, наблюдается увеличение сопротивления переноса заряда (в области высоких частот) от 0.3–0.4 до 0.8–1.6 Ом, которое обратно пропорционально скорости переноса носителей заряда и связано с протеканием кинетически заторможенных Red-Ox процессов с участием интерметаллидов в заданном потенциальном окне.

На рис. 8, в–е представлены зависимости фазового угла от частоты. Видно, что фазовый угол при низких частотах для ячеек с МУНТ- и НСК-электродами составляет 82–85°, что указывает на существенный вклад ДЭС в процесс накопления заряда. Для идеального СК угол равен 90°, для реальных ячеек с электродами, накапливающими энергию преимущественно за счет ДЭС, – 70–80°. В области высоких частот, соответствующей области сопротивления переноса заряда на диаграммах Найквиста, для ячеек с рабочими электродами на основе НСК наблюдаются максимумы. Их интенсивность увеличивается с повышением концентрации интерметаллидов, что указывает на вклад псевдоемкости. Наиболее интенсивные максимумы определены для систем PtFe.

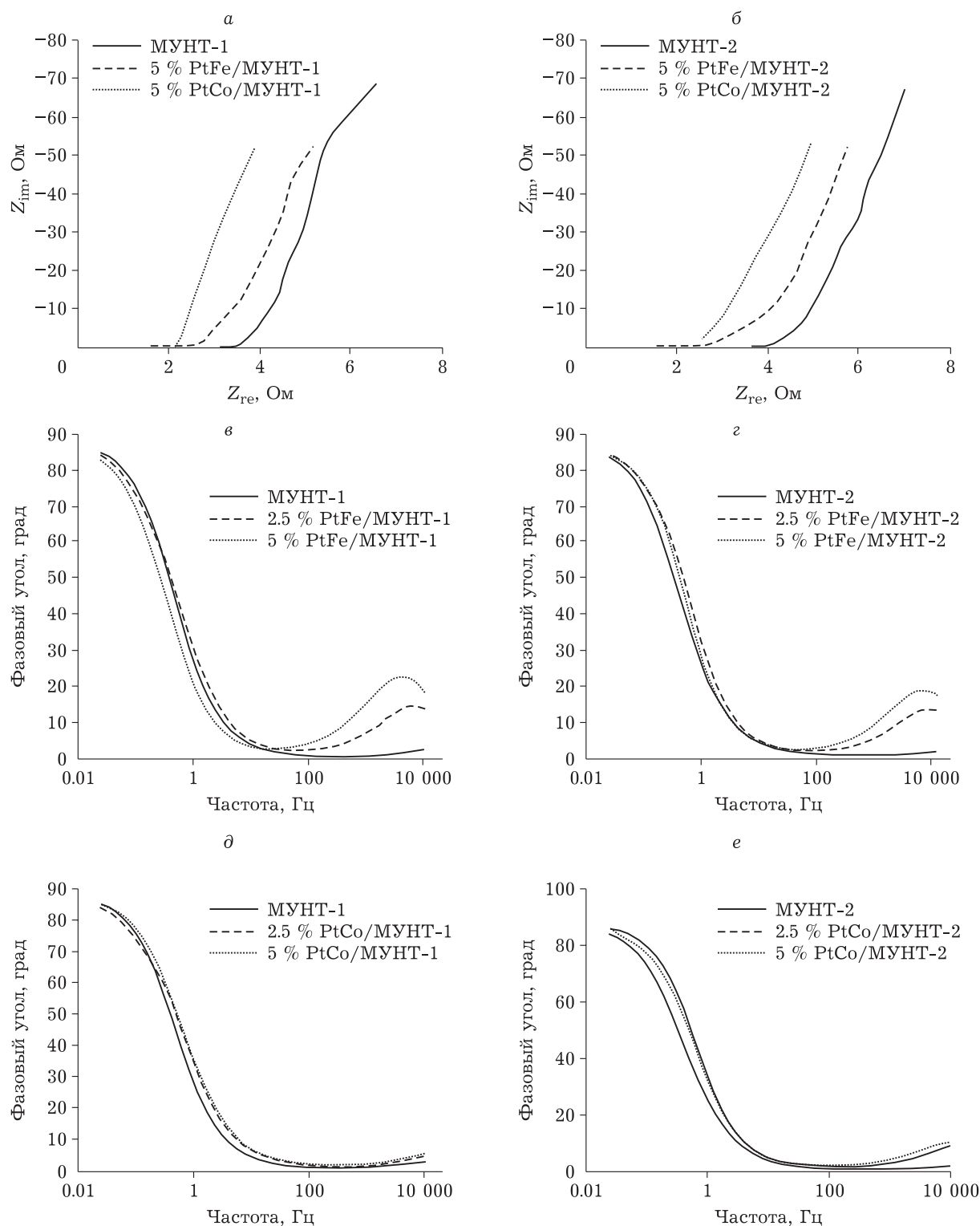


Рис. 8. Диаграммы Найквиста (а, б) и зависимости фазового угла от частоты (в–е) ячеек суперконденсатора с рабочими электродами: МУНТ-1 (а, в, д), МУНТ-2 (б, г, е) и нанокompозитами на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены наноструктурированные композиционные материалы PtM/МУНТ (M = Fe, Co), содержащие наночастицы наполнителя PtM

как в каналах, так и на внешней поверхности углеродной матрицы (МУНТ). Установлено, что разработанный состав и структура нанокompозита в сочетании с предварительной функционализацией МУНТ путем озонирования позво-

ляет увеличить электрическую емкость ячеек СК. Этот эффект усиливается при увеличении содержания биметаллического наполнителя. Наибольший эффект (возрастание емкости в 1.5 раза) достигнут при использовании в качестве материала рабочего электрода СК нанокompозита на основе озонированных МУНТ, содержащего 5 мас. % PtCo. Наиболее вероятная причина формирования в композите дополнительной псевдо-емкостной составляющей – быстропротекающие электродные Re-Ох процессы с участием интерметаллидов PtM.

Авторы выражают благодарность к. т. н. А. С. Чичкань (ИК СО РАН, Новосибирск), к. х. н. Е. С. Михайловой (ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово) за предоставленные образцы многостенных углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (проекты V.46.3.1, V.45.3.2) и РФФИ (проект № 20-43-420017/20), с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kumar M. R. A., Abebe B., Nagaswarupa H. P., Murthy H. C. A., Ravikumar C. R., Sabir F. K. Enhanced photocatalytic and electrochemical performance of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite: Its applications in dye decolorization and as supercapacitors // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10, No. 1. P. 1249.
- Podyacheva O. Yu., Stadnichenko A. I., Yashnik S. A., Stonkus O. A., Slavinskaya E. M., Boronin A. I., Puzynin A. V., Ismagilov Z. R. Catalytic and capacity properties of nanocomposites based on cobalt oxide and nitrogen-doped carbon nanofibers // *Chin. J. Catal.* 2014. Vol. 35, No. 6. P. 960–969.
- Modafferi V., Triolo C., Fiore M., Palella A., Spadaro L., Pianta N., Ruffo R., Patanè S., Santangelo S., Musolino M. G. Effect of hematite doping with aliovalent impurities on the electrochemical performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ -based anodes in sodium-ion batteries // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, No. 8. Article 1588. P. 1–18.
- Захаров Ю. А., Качина Е. В., Федорова Н. М., Ларичев Т. А., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Зайцева Е. Ю., Якубик Д. Г., Михайлова Е. С. Морфология и электрохимические свойства наноструктурированного композита $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ на основе углеродных нанотрубок // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 6. С. 590–597.
- Han H., Sial Q. A., Kalanur S. S., Seo H. Binder assisted self-assembly of graphene oxide/ Mn_2O_3 nanocomposite electrode on Ni foam for efficient supercapacitor application // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, No. 10. P. 15631–15637.
- Liu S., Tan X., Zheng X., Liang S., He M., Liu J., Luo J., Zhang H. One-step microwave synthesis $\text{CoOOH}/\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$ nanocomposite as superior electrode material for supercapacitors // *Ionics*. 2020. Vol. 26, No. 7. P. 3531–3542.
- Ларичев Т. А., Федорова Н. М., Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Якубик Д. Г. Электродный материал суперконденсаторов на основе нанокompозита углерод/кобальтат никеля, полученный методом терморазложения азидов кобальта и никеля // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 6. С. 610–617.
- Moustafa H. M., Nassar M. M., Abdelkareem M. A., Mahmoud M. S., Obaid M. Synthesis of single and bimetallic oxide-doped rGO as a possible electrode for capacitive deionization // *J. Appl. Electrochem.* 2020. Vol. 50, No. 7. P. 745–755.
- Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Качина Е. В., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Гайнутдинов А. Р., Помесячная Е. С. Влияние условий получения нанокompозитных электродных материалов $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$ на их электроемкостные характеристики // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 6. С. 633–642.
- Cen D., Ding Y., Wei R., Huang X., Gao G., Wu G., Mei Y., Bao Z. Synthesis of metal oxide/carbon nanofibers via biostructure confinement as high-capacity anode materials // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12, No. 26. P. 29566–29574.
- Wang S., Wang J., Ji X., Meng J., Sui Y., Wei F., Qi J., Meng Q., Ren Y., He Y., Zhuang D. Formation of hollow-cubic $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CuS}_2$ nanocomposite via sacrificial template method for high performance supercapacitors // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. Vol. 31, No. 13. P. 10489–10498.
- Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Федорова Н. М., Додонов В. Г., Манина Т. С., Исмагилов З. Р. Наноструктурированные $\text{C-Ni}(\text{OH})_2$ -композиты // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2016. Т. 65, № 1. С. 120–124.
- Svintsitskiy D. A., Kibis L. S., Smirnov D. A., Suboch A. N., Stonkus O. A., Podyacheva O. Yu., Boronin A. I., Ismagilov Z. R. Spectroscopic study of nitrogen distribution in N-doped carbon nanotubes and nanofibers synthesized by catalytic ethylene-ammonia decomposition // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 435. P. 1273–1284.
- Чесноков В. В., Чичкань А. С., Паукштис Е. А., Свиницкий Д. А., Исмагилов З. Р., Пармон В. Н. Модификация поверхности однослойных углеродных нанотрубок функциональными азотсодержащими группами и исследование их свойств // *Докл. Акад. наук.* 2017. Т. 476, № 5. С. 535–538.
- Додонов В. Г., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Васильева О. В. Выявление особенностей строения поверхности наноразмерных металлических частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния // *Перспективные материалы*. 2016. Т. 7, № 6. С. 68–82.
- Simenyuk G. Yu., Zakharov Yu. A., Pavelko N. V., Dodonov V. G., Pugachev V. M., Puzynin A. V., Manina T. S., Barnakov Ch. N., Ismagilov Z. R. Highly porous carbon materials filled with gold and manganese oxide nanoparticles for electrochemical use // *Catal. Today*. 2015. Vol. 249. P. 220–227.
- Simenyuk G. Y., Zakharov Y. A., Puzynin A. V., Barnakov Ch. N., Manina T. S., Ismagilov Z. R., Vladimirov A. A., Ivanova N. V., Pugachev V. M., Dodonov V. G. Ultrasonic assisted fabrication of nanocomposite electrode materials Au/C for low-voltage electronics // *Materials and Manufacturing Processes*. 2016. Vol. 31, No. 6. P. 739–744.
- Kovács G., Kozlov S. M., Matolínová I., Vorokhta M., Matolín V., Neyman K. M. Revealing chemical ordering in Pt–Co nanoparticles using electronic structure calculations and X-ray photoelectron spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 28298–28310.
- Wellons M. S., Morris W. H., Gai Zh., Shen J., Bentley J., Wittig J. E., Lukehart Ch. M. Direct synthesis and size selection of ferromagnetic FePt nanoparticles // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19, No. 10. P. 2483–2488.
- Ivanova N., Lobanov A., Andyyakova A., Zakharov Yu., Popova A., Kolmykov R. The electrochemical synthesis and investigation of nanostructured Fe–Pt and Co–Pt systems // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. Vol. 848. Article 012028. DOI: 10.1088/1757-899X/848/1/012028.
- Ivanova N. The Electrochemistry of intermetallic compounds: A mini-review // *Electrochem. Comm.* 2017. Vol. 80. P. 48–54.