

УДК 544.032.4+544.015

DOI: 10.15372/KhUR2024618

EDN: HNLVWH

Использование адсорбционного метода для создания нанокompозитных электродных материалов состава “пористая углеродная матрица – Co_3O_4 ”

Т. А. ЛАРИЧЕВ^{1,2}, Н. М. ФЕДОРОВА², Ю. А. ЗАХАРОВ¹, В. М. ПУГАЧЕВ^{1,2}, В. Г. ДОДОНОВ^{1,2}, Г. Ю. СИМЕНЮК¹,
Т. О. СЕРГИНА¹, Р. П. КОЛМЫКОВ¹

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

²Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: timlar@kemsu.ru

(Поступила 02.09.2024; принята к печати 25.09.2024)

Аннотация

Проведено исследование возможности создания электродных нанокompозитных материалов для суперконденсаторов методом адсорбции солей переходных металлов пористой углеродной матрицей из водных растворов с последующей термообработкой. На примере системы “углерод – Co_3O_4 ” показано, что данным методом могут быть получены нанокompозиты с содержанием наполнителя (элементарного кобальта) до 3 мас. %. Введение наполнителя подобным способом в незначительной степени снижает удельную поверхность и объем пор композитов по сравнению с исходной углеродной матрицей. Получаемый при термическом разложении нитрата кобальта(II) при 240 °С продукт не удается идентифицировать методом рентгенофазового анализа, однако по данным дифференциального термического анализа он катализирует термоокисление пористой углеродной матрицы на воздухе. С использованием циклической вольтамперометрии показано, что полученные методом адсорбции исследуемые электродные материалы обладают более высокой удельной емкостью по сравнению с исходной углеродной матрицей или композитами, полученными методами внедрения наполнителя в виде твердой фазы.

Ключевые слова: наноструктурированные композиты, наночастицы Co_3O_4 , адсорбция из водных растворов, пористые углеродные матрицы, электродные материалы, суперконденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных децентрализованных систем электроснабжения невозможно без использования высокоэффективных устройств накопления и распределения энергии. Одним из важнейших компонентов данных систем могут стать суперконденсаторы – устройства, сочетающие в себе высокую удельную мощность отдаваемого и принимаемого тока, скорость заряда/разряда, широкий диапазон рабочих температур, длитель-

ный срок службы и экологичность. Подобное уникальное сочетание свойств обусловлено особенностями конструкции электродного материала суперконденсаторов, разрабатываемого с учетом последних достижений в областях химии, физики и материаловедения [1]. Одним из наиболее перспективных вариантов подобного электродного материала считаются наноструктурированные композиты (НСК) на основе пористых углеродных матриц с наполнителем на основе соединений переходных металлов.

К сожалению, создание подобных материалов является достаточно трудной технологической задачей. Большинство предлагаемых методов синтеза отличается высокой сложностью и низкой производительностью, требует использования дорогостоящего оборудования, что создает проблемы для организации массового производства. Существует также ряд “подводных камней”, связанных с противоречивыми требованиями к строению композитного материала. Например, введение даже наноразмерных частиц наполнителя в пористые углеродные матрицы приводит к частичной блокировке пор, следствием чего является снижение удельной поверхности композита и потеря емкости, обеспечиваемой двойным электрическим слоем [2]. Кроме того, некоторые технологические операции, например термообработка для превращения прекурсора наполнителя в наполнитель, часто сопровождаются негативными эффектами, такими как “выгорание” углеродной матрицы [3]. В подобной ситуации становится актуальной задача разработки методики синтеза электродного нанокompозита с максимальной удельной поверхностью и наибольшей эффективностью протекания электрохимических реакций с участием вещества наполнителя.

Существует еще одна область науки и технологии, где приходится решать похожие задачи, – это создание гетерогенных катализаторов на пористых носителях. Здесь накоплен достаточно большой опыт, касающийся помимо прочего и композитов типа “пористая углеродная матрица – оксиды переходных металлов”, причем в качестве популярных носителей для наноразмерных каталитически активных веществ (металлов или оксидов металлов) выступают активированные угли [4]. Одним из наиболее распространенных методов создания подобных материалов является способ импрегнирования (пропитки) матрицы растворами, содержащими прекурсоры наполнителя, с последующим высушиванием и термообработкой.

Адсорбция соединений из раствора может оказаться привлекательным способом введения наполнителя в пористую углеродную матрицу, так как при этом обычно происходит образование монослойных покрытий на поверхности пор. Это может обеспечить (при дальнейшем удалении растворителя и термообработке) формирование наноразмерных частиц наполнителя нанокompозита, не блокирующих доступ электролита в поры. Таким образом, подобные материалы лишены недостатков композитов, получаемых по традиционным схемам.

В качестве адсорбируемого соединения могут быть использованы кобальтовые соли неорганических кислот. Достаточно перспективным считается использование нитрата кобальта(II), для которого характерна относительно низкая температура терморазложения (в интервале 200–250 °C) с превращением в целевой оксид кобальта (Co_3O_4) [5].

Метод адсорбции сравнительно редко используется для создания нанокompозитных электродных материалов [6]. Возможной причиной является устойчивое мнение о том, что существуют ограничения по количеству наполнителя, которое можно ввести в пористую углеродную матрицу подобным способом. В публикациях по данному вопросу обычно указывается, что при контакте с водными растворами, содержащими ионы Co^{2+} (водн.) с концентрацией 100 мг/л, активированные угли адсорбируют от 1 до 10 мг кобальта на 1 г адсорбента [7]. Это соответствует концентрации кобальта в электродном композите порядка 0.1–1 мас. %, что явно недостаточно для получения высоких значений псевдоемкости. Однако количество адсорбированных ионов металлов может быть увеличено за счет химической активации углеродного адсорбента. Кроме того, для проведения адсорбции могут быть использованы и более концентрированные растворы солей кобальта вплоть до значения 1 моль/л. В частности, для композитов “активированный уголь – наночастицы оксида кобальта(II, III)” было показано, что за счет контакта матрицы и водного раствора нитрата кобальта(II) концентрация наполнителя может быть доведена до 4–5 мас. %, а при использовании этанольного раствора и после проведения функционализации поверхности матриц – до 10 мас. % [8].

Таким образом, цель настоящего исследования – оценить возможность увеличения емкости нанокompозитных электродных материалов суперконденсаторов, используя метод адсорбции ионов переходных металлов из водных растворов их солей для введения наполнителя в пористую углеродную матрицу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение нанокompозитов

Получение НСК проводили следующим образом. Навеску углеродной матрицы Богхет, синтезированной сотрудниками Института углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово), помещали в стакан, добавляли

дистиллированную воду и заданный объем водного раствора нитрата кобальта(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, концентрация 1 моль/л) таким образом, чтобы общий объем обрабатывающего раствора составил 10 мл. Количество вводимого раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ определялось задаваемой концентрацией элементарного кобальта в итоговом композите. Эта концентрация, в свою очередь, рассчитывалась исходя из предположения, что весь нитрат кобальта будет адсорбирован углеродной матрицей.

Полученную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 1 сут, после чего отфильтровывали под вакуумом на бумажном фильтре в воронке Бюхнера. Отделенный осадок высушивали на фильтре в течение 1 сут, перемещали в тигель и подвергали термообработке в муфельной печи при температуре 240 °C в течение 3 ч. Итоговый композит исследовали различными физико-химическими методами и проводили определение его электрохимических свойств.

Образцы сравнения синтезировали методом осаждения прекурсора наполнителя (азид кобальта(II), $\text{Co}(\text{N}_3)_2$) в порах углеродной матрицы Богхет [9]. Термообработку полученного композита с $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ проводили вышеописанным способом.

Методы исследования свойств наноструктурированных композитов

Элементный состав образцов определяли методом оптико-эмиссионной спектроскопии (ОЭС) с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, Великобритания). Навески предварительно подготовленных образцов НСК (10–20 мг) заливали 5 мл смеси соляной и азотной кислот (3 : 1). Герметично закрытые полимерные пробирки высокого давления со смесью реагентов помещали в термоблок, нагревали до 80 °C и выдерживали при этих условиях 2 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Смеси разводили до заданного методикой объема, центрифугировали для отделения осадка. Фильтрат анализировали.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили с помощью дериватографа STA 409 PC/Pg (Netzsch, Германия), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром, фиксируя одновременно изменения массы (ТГА) и тепловые эффекты процессов (ДТА), протекающих в системе, а также масс-спектрометрически определяя состав выделяющихся газообразных продуктов. Измерения проводили в стандартной

азотно-кислородной атмосфере при нагреве образцов (10–20 мг) со скоростью 10 °C/мин.

Удельную поверхность объектов определяли с помощью адсорбционного газового анализатора ASAP 2000 (Micromeritics, США), используя изотермы адсорбции-десорбции азота, полученные при 77 К в области относительного давления паров азота (P/P_0) 10^{-3} –0.995. Объемы микропор и мезопор оценивали методами t-plot и Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) [10, 11]. Расчет распределения объема пор по размерам проводили по кривой адсорбции методом 2D-NLDFT в модели щелевидных пор [12] и по кривой десорбции методом ВЖН.

Рентгенофазовый (РФА) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) проводили с использованием дифрактометра “ДИФРЕЙ-401” (Россия), оснащенного трубкой с железным анодом и энергодисперсионным детектором Amptek (США).

Электрохимические исследования выполняли с помощью потенциостата/гальваностата Parstat 4000 (США) в двухэлектродной ячейке с электродами из нержавеющей стали и сепаратором Nafion. В качестве раствора электролита использовали 6 М КОН.

Для изучения электрохимических свойств композитов использовали асимметричную ячейку с рабочим электродом в виде пропитанного гидроксидом калия НСК и противозлектродом в виде углеродной матрицы.

Емкость электродной ячейки ($C_{\text{яч}}$) определяли по площади, ограниченной кривыми циклической вольтамперометрии (ЦВА):

$$C_{\text{яч}} = \frac{\int I(U) dU}{mv\Delta U} \quad (1)$$

где числитель – площадь, ограниченная кривой ЦВА, m – масса электрода, v – скорость сканирования (развертки) потенциала; ΔU – ширина потенциального окна (разность потенциалов).

Емкость рабочего электрода ($C_{\text{эл}}$) рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{эл}} = \frac{C_{\text{яч}} C_0}{C_0 - C_{\text{яч}}} \quad (2)$$

где $C_{\text{яч}}$ – емкость электродной ячейки; C_0 – емкость противозэлектрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок

На первом этапе было проведено исследование возможности использования адсорбционного метода для получения нанокомпозитов на ос-

нове матрицы – многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Возможности данного типа матрицы достаточно хорошо изучены. Их основным недостатком является относительно небольшая удельная поверхность, что не позволяет получать электродные материалы с высокой емкостью. К достоинствам МУНТ можно отнести доступность поверхности матрицы для размещения материала наполнителя. В ранее проведенных исследованиях [13] было показано, что введение псевдоемкостного наполнителя в данный тип матриц практически всегда приводит к росту удельной емкости композита по сравнению с емкостью самой матрицы.

Методом адсорбции нами был синтезирован ряд композитных материалов состава $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{МУНТ}$ и исследованы их электрохимические свойства. Полученные результаты показали, что для подобных композитов удельная электрическая емкость в 1.3–1.5 раза превышает емкость исходной матрицы, причем внешний вид вольт-амперных зависимостей для композитов отражает увеличение вклада фарадеевских процессов (псевдоемкости) в общую емкость материала. Таким образом, метод адсорбции позволяет получать композитные электродные материалы с наполнителем на основе оксидов переходных металлов.

Композиты на основе пористой углеродной матрицы

В качестве пористой углеродной матрицы использовался материал Богхет. Образцы электродных НСК изготавливали по методике, изложенной выше. Также для сравнительных исследований ряд нанокompозитов был изготовлен по методикам, применяемым в предыдущих исследованиях (методом осаждения азида кобальта(II) в порах углеродной матрицы) [9]. Данные о содержании кобальта в композитах, задаваемые

условиями синтеза и экспериментально определенные методом ОЭС, представлены в табл. 1. Согласно представленным данным, в исследуемых образцах экспериментально определяемая концентрация кобальта во всех случаях меньше, чем задаваемая условиями синтеза, так как часть $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ остается в обрабатываемом водном растворе. Однако количество адсорбированного нитрата кобальта(II) пропорционально его концентрации в растворе, что позволяет получать композиты, в которых содержание кобальта варьируется в достаточно широком диапазоне.

Полученные методом адсорбционной порометрии данные о пористой структуре углеродной матрицы Богхет и электродных нанокompозитов на ее основе, созданных методом адсорбции нитрата кобальта(II) из водных растворов, представлены в табл. 2. На рис. 1 отображены полученные на основе изотерм адсорбции расчетные зависимости удельного объема пор от их диаметра. Можно видеть, что характер зависимости распределения пор по объему при переходе от исходной углеродной матрицы к итоговым нанокompозитам практически не меняется, а удельная поверхность и общий объем пор в НСК снижаются незначительно.

Достаточно неожиданно было обнаружить, что метод РФА не позволяет зафиксировать образование в композитных материалах, полученных после термообработки, дополнительных кристаллических фаз помимо компонентов самой углеродной матрицы (см. рис. 2, кривая 2). Концентрация наполнителя этих композитов, установленная по данным элементного анализа, достаточно велика, и при использовании традиционных методов синтеза в образцах с подобных содержанием кобальта наличие фазы наполнителя удается установить методом РФА достаточно надежно [14]. Причиной невозможности обнаружения наполнителя может быть либо высокая

ТАБЛИЦА 1

Маркировка и состав исследуемых образцов электродных нанокompозитов на основе пористой углеродной матрицы Богхет

Маркировка образца	Углеродная матрица	Метод введения наполнителя	Состав вводимого наполнителя	Задаваемая концентрация Co в композите, мас. %	Концентрация Co по данным эмиссионного анализа, мас. %
262t	Богхет	Осаждение	$\text{Co}(\text{N}_3)_2$	2	2.52 ± 0.05
268t	Богхет	Адсорбция	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	5	1.21 ± 0.03
274t	Богхет	Адсорбция	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	7.5	1.32 ± 0.04
279t	Богхет	Адсорбция	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	10	2.08 ± 0.03
280t	Богхет	Адсорбция	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	20	3.08 ± 0.04
281t	Богхет	Осаждение	$\text{Co}(\text{N}_3)_2$	5	4.18 ± 0.05

ТАБЛИЦА 2

Данные о пористой структуре исследуемых образцов углеродной матрицы Богхет и нанокompозитных электродных материалов на ее основе

Параметр	Матрица	Нанокompозит	
	Богхет	268t	274t
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	1342	1205	1278
Удельный объем пор, см ³ /г	0.599	0.541	0.574
Объем микропор, см ³ /г	0.403	0.359	0.411
Объем мезопор, см ³ /г	0.199	0.181	0.172
Доля микропор, %	67	66	72
Доля мезопор, %	33	33	30
Средний размер пор, нм	1.78	1.79	1.76

Примечание. Маркировка и состав нанокompозитов см. табл. 1.

дисперсность продукта, получаемого при терморазложении $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, либо его рентгеноаморфность. Совокупность полученных в работе результатов указывает на то, что, скорее всего, верным является первое предположение. К аналогичным выводам пришли авторы работы [8].

Чтобы подтвердить факт образования Co_3O_4 при терморазложении $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, были проведены дополнительные эксперименты с использованием обрабатывающих растворов с заведомо завышенной концентрацией $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – 1.0 и 1.7 М. Как видно из рис. 2 (кривые 3 и 4), при данных условиях после термообработки было зафиксировано образование в качестве наполнителя единственного продукта – оксида кобальта(II, III), однако и в этом случае значительная ширина дифракционных пиков указывает на малый размер взаимодействующих с рентгеновским излучением кристаллитов.

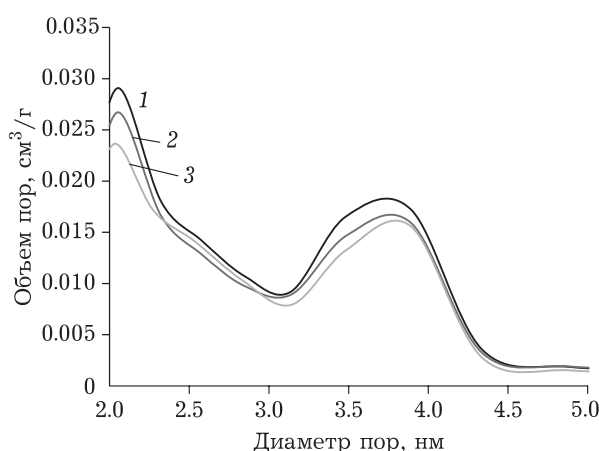


Рис. 1. Расчетная (по методу ВЖН) зависимость объема пор от их диаметра для исходной углеродной матрицы Богхет (1) и нанокompозитов на ее основе, полученных методом адсорбции $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ из водного раствора (концентрация металла в композите 1.21 (2) и 1.32 мас. % (3)).

Ранее было показано, что в композитах типа “пористая углеродная матрица – оксиды переходных металлов” процессы термоокисления матрицы протекают при сравнительно низких температурах, что обусловлено каталитическим эффектом оксидов переходных металлов (в особенности Co_3O_4) на процессы окисления углерода на воздухе при нагреве [3]. Результаты исследования образцов электродных нанокompозитов методом ТГА представлены на рис. 3. Можно видеть, что в отличие от самой матрицы во всех образцах композитов наблюдается ускорение потери массы при повышении температуры, которое, вероятнее всего, обусловлено процессами окисления углеродной матрицы газообразным кислородом. При этом скорость термоокисления оказалась пропорциональна концентрации введенного в композит наполнителя, и этот эффект не зависит от способа введения наполнителя. Образование оксида кобальта(II, III) при терморазложении азиды кобальта(II) в порах углеродной матрицы на воздухе было показано в предыдущих исследованиях [2]. По литературным данным, продуктом терморазложения нитрата кобальта(II) на воздухе [5] и даже в атмосфере азота [8] также является Co_3O_4 . Полученные в нашей работе результаты ТГА образцов композитов на основе пористых углеродных матриц с наполнителем $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ согласуются с этими данными, так как наблюдаемое окисление углеродных матриц при относительно низкой температуре на воздухе вероятнее всего обусловлено присутствием оксида кобальта(II, III), катализирующего процессы взаимодействия углерода и кислорода. Синтезированные электродные материалы были исследованы методом ЦВА. На рис. 4 представлены вольт-амперные зависимости

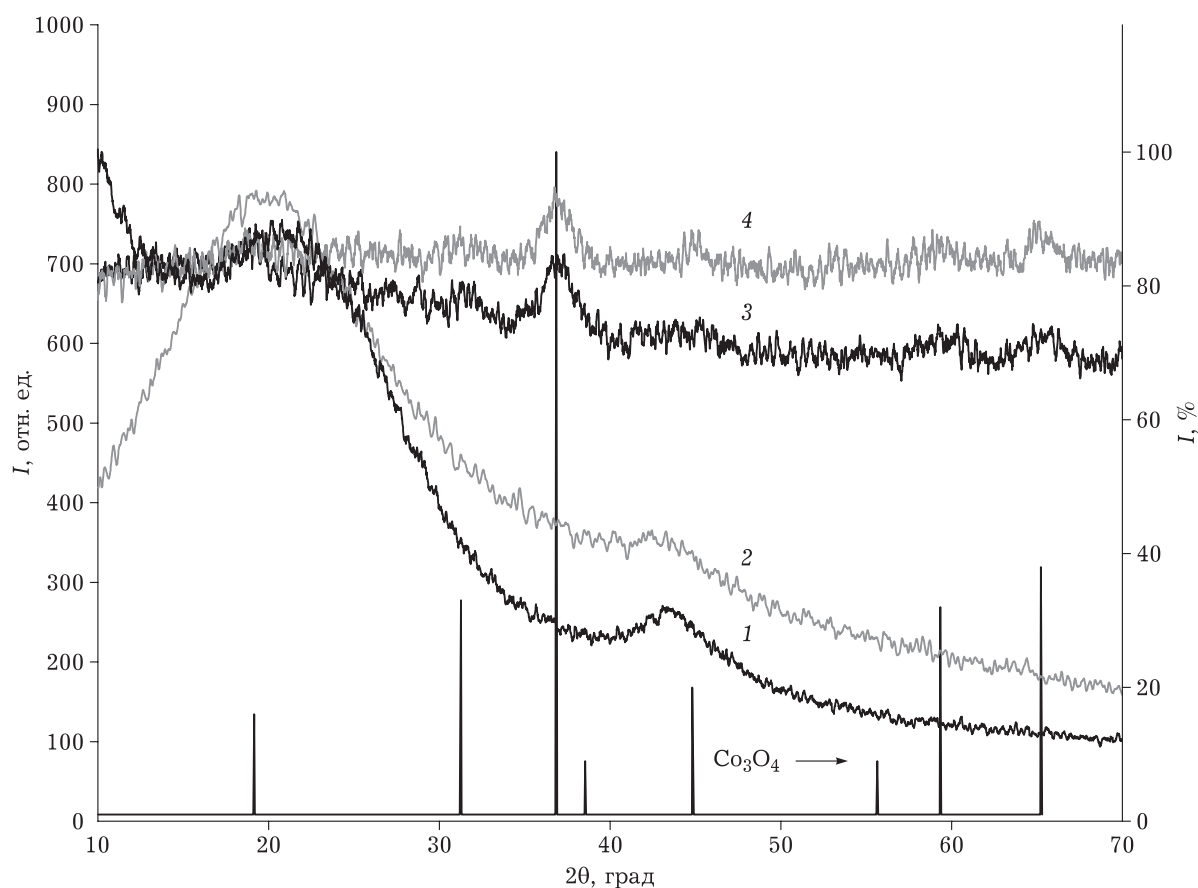


Рис. 2. Рентгенограммы углеродной матрицы Богхет (1) и нанокмпозитов, полученных методом адсорбции $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ из водного раствора: концентрация кобальта в композите 2.08 мас. % (2); обработка матрицы растворами $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 1.0 (3) и 1.7 М (4). Приведена штрих-диаграмма Co_3O_4 .

сти для исходной углеродной матрицы Богхет (а), композитов, полученных методом адсорбции нитрата кобальта(II) из водных растворов (б, в) и традиционным методом пропитки азидом кобальта(II) (г). Видно, что полученные для композитов кривые практически не отличаются по внешнему виду от кривых для углеродной матрицы и не содержат элементов, указывающих на протекание псевдоемкостных (фарадеевских) электрохимических процессов с участием наполнителя.

Однако при сопоставлении зависимостей удельной емкости электродных материалов от скорости сканирования потенциала (рис. 5) становится очевидным, что композиты, полученные адсорбционным методом, обладают лучшими емкостными характеристиками не только по сравнению с композитами, полученными традиционным методом, но и с самой углеродной матрицей. Подобный прирост удельной емкости, вероятнее всего, обусловлен вкладом псевдоемкостных процессов, за счет которых удается скомпенсиро-

вать наблюдаемое снижение удельной поверхности при введении наполнителя. Таким образом, полученные результаты указывают на перспективность использования адсорбционного метода

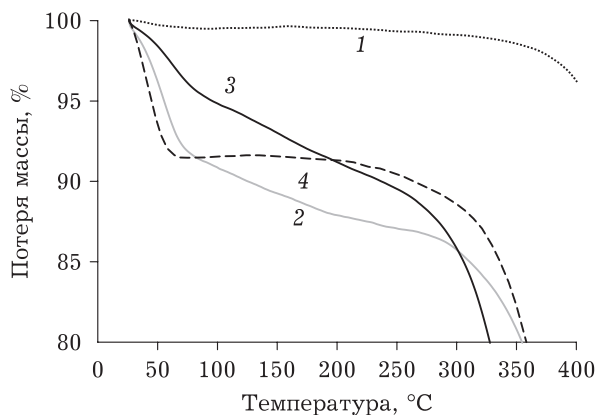


Рис. 3. Кривые ТГА для углеродной матрицы Богхет (1) и нанокмпозитов на ее основе, полученных методом адсорбции $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ из водного раствора с содержанием кобальта в композите 1.21 (2), 1.32 мас. % (3) и методом осаждения $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ с содержанием кобальта в композите 2.52 мас. % (4).

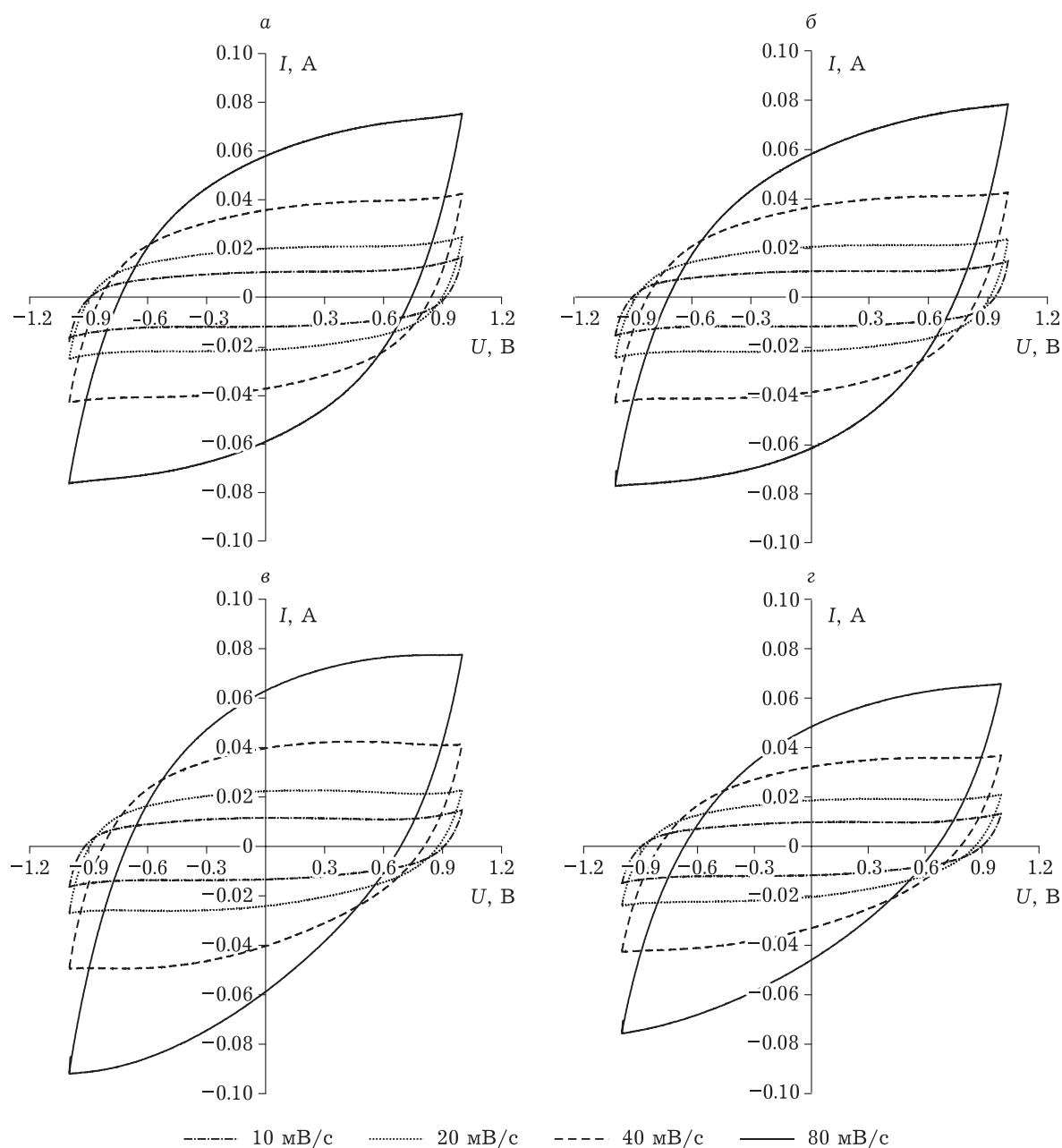


Рис. 4. Вольт-амперные зависимости при разной скорости сканирования потенциала для углеродной матрицы Богхед (а) и нанокompозитов на ее основе, полученных методом адсорбции $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ из водного раствора с содержанием кобальта в композите 2.08 (б), 3.08 мас. % (в) и методом осаждения $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ с содержанием кобальта в композите 4.18 мас. % (г).

для создания электродных нанокompозитных материалов для суперконденсаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена возможность создания электродных нанокompозитных материалов для суперконденсаторов с помощью адсорбции солей переходных металлов на пористой углеродной матрице из водных растворов с последующей

термической обработкой. На примере системы “углерод – Co_3O_4 ” было показано, что таким методом можно получить нанокompозиты с содержанием наполнителя (элементарного кобальта) до 3 мас. %. Установлено, что введение наполнителя в таком виде лишь незначительно снижает удельную поверхность и объем пор композитов по сравнению с исходной углеродной матрицей. Продукт, получаемый при термическом разложении нитрата кобальта(II) при 240 °C, не удалось

идентифицировать с помощью рентгенофазового анализа. Однако, согласно данным дифференциального термического анализа, он катализирует термоокисление пористой углеродной матрицы на воздухе. С помощью циклической вольтамперометрии было выявлено, что электродные материалы, полученные методом адсорбции, обладают более высокой удельной емкостью по сравнению с исходной углеродной матрицей или композитами, полученными методом внедрения наполнителя в виде частиц твердой фазы.

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН при реализации государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН № 1022041700003-4.

Авторы выражают искреннюю благодарность Л. М. Хицовой за исследование образцов методами дериватографического анализа и масс-спектрометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Greenhalgh E. S., Nguyen S., Valkova M., Shirshova N., Shaffer M. S. P., Kucernak A. R. J. A critical review of structural supercapacitors and outlook on future research challenges // *Compos. Sci. Technol.* 2023. Vol. 235. Art. 109968.
- Захаров Ю. А., Ларичев Т. А., Федорова Н. М., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Сименюк Г. Ю., Троснянская Т. О., Дудникова Ю. Н. Влияние типа углеродной матрицы на морфологию и электрохимические свойства нанокompозитов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т. 31, № 5. С. 495–506.
- Larichev T., Fedorova N., Zakharov Yu., Pugachev V., Sergina T., Khitsova L. Catalytic thermo-oxidation of carbon matrix in the nanocomposite electrode material for supercapacitors preparation process // *E3S Web Conf.* 2023. Vol. 460. Art. 10041.
- Furimsky E. Carbon and Carbon Supported Catalysts in Hydroprocessing. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. 159 p.
- Ehrhardt C., Gjika M., Brockner W. Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: preparation of anhydrous cobalt(II) nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra // *Thermochim. Acta.* 2005. Vol. 432, No. 1. P. 36–40.
- Liu W., Fan H., Shen W., Qu S. Facile and sustainable synthesis of Co_3O_4 @hollow-carbon-fiber for a binder-free supercapacitor electrode // *ChemistrySelect.* 2016. Vol. 1, No. 20. P. 6469–6475.
- Zhang X., Hao Y., Wang X., Chen Z. Adsorption of iron(III), cobalt(II), and nickel(II) on activated carbon derived from *Xanthoceras sorbifolia* Bunge hull: mechanisms, kinetics and influencing parameters // *Water Sci. Technol.* 2017. Vol. 75, No. 8. P. 1849–1861.
- Beswick O., Parastaev A., Yuranov I., LaGrange T., Dyson P. J., Kiwi-Minsker L. Highly dispersed cobalt oxides

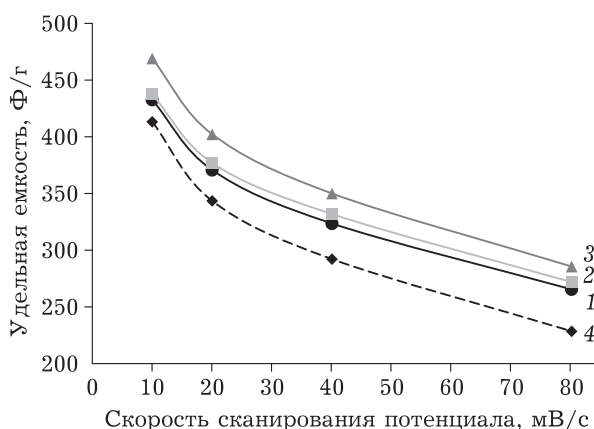


Рис. 5. Зависимости удельной емкости электродов от скорости сканирования потенциала для углеродной матрицы Богхет (1) и нанокompозитов на ее основе, полученных методом адсорбции $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ из водного раствора с содержанием кобальта в композите 2.08 (2), 3.08 мас. % (3) и методом осаждения $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ с содержанием кобальта в композите 4.18 мас. % (4).

- nanoparticles on activated carbon fibres as efficient structured catalysts for the transfer hydrogenation of *m*-nitrostyrene // *Catal. Today.* 2017. Vol. 279, Part 1. P. 29–35.
- Ларичев Т. А., Захаров Ю. А., Федорова Н. М., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Якубик Д. Г., Троснянская Т. О. Исследование влияния условий синтеза на состав и электрохимические свойства наноструктурированных композитов типа “пористая углеродная матрица – Co_3O_4 ” // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2021. Т. 29, № 5. С. 566–575.
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso E., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evolution of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. Vol. 87, No. 9–10. P. 1051–1069.
- Wang G., Jiang J. Quantitative analysis porous structure of activated carbon with classical density functional theory // *Adsorption.* 2017. Vol. 23, No. 7–8. P. 1023–1031.
- Puzi A. M., Poddubnaya O. I., Gawdzik B., Sobiesiak M. Comparison of heterogeneous pore models QSDFT and 2D-NLDFT and computer programs ASiQwin and SAIEUS for calculation of pore size distribution // *Adsorption.* 2016. Vol. 22, No. 4–6. P. 459–464.
- 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 в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27, № 6. С. 610–617.
- Ларичев Т. А., Захаров Ю. А., Федорова Н. М., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Локтионов Ю. В., Никифоров В. Е. Наноструктурированные композиты МУНТ/оксиды переходных металлов, полученные методом терморазложения гидроксидов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28, № 6. С. 565–576.