

УДК 544.478.02

DOI: 10.15372/ChUR2022408

EDN: SEDBMJ

Наноструктурированные композиты на основе ОУНТ для создания электродных материалов суперконденсаторов

Ю. А. ЗАХАРОВ¹, Г. Ю. СИМЕНЮК¹, Т. О. ТРОСНЯНСКАЯ¹, В. М. ПУГАЧЕВ^{1,2}, Д. М. РУССАКОВ², Т. А. ЛАРИЧЕВ^{1,2}¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

²Кемеровский государственный университет, Кемерово (Россия)

Аннотация

Охарактеризован состоящий из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) материал TUBALL. Рассмотрены особенности формирования наноструктурированных композитов восстановлением матрицей (углеродом) растворов HAuCl_4 на внешней поверхности коалесцированных нанотрубок, изучены их морфология, особенности протекания термостимулированных процессов и их электрохимические свойства в модельных ячейках суперконденсатора. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), инкорпорированные наночастицы золота имеют форму, вероятно, уплощенных эллипсоидов с размерами частиц 6–30 нм (30–40 нм согласно данным рентгенофазового анализа) и располагаются на поверхности “канатов”, представляющих собой плотноупакованные ансамбли параллельно расположенных ОУНТ. Согласно результатам сорбометрии, внутренние каналы ОУНТ (1–2 нм) и протяженные поры между ними доступны сорбируемому азоту, но не доступны раствору прекурсора. Оцененные по уширению дифракционных рефлексов размеры областей когерентного рассеяния оказались больше, чем фиксируемые ПЭМ размеры частиц, что обусловлено их анизометричностью. Изучение термостимулированных процессов в композитах выявило, что нанесение золота на поверхность ОУНТ приводит к повышению устойчивости С-матрицы к окислению. Изучение нанокompозитов Au/ОУНТ в качестве электродных материалов суперконденсаторов показало, что декорирование золотом поверхности “канатов” ОУНТ вызывает значительное уменьшение активной составляющей импеданса и увеличение электрической емкости ячеек суперконденсатора в области высоких скоростей сканирования потенциала вследствие возрастания при поляризации плотности заряда на межфазных границах TUBALL/Au/электролит и снижения электрического сопротивления. Наибольший эффект (возрастание емкости в 3.0–3.5 раза) наблюдается для нанокompозитного электрода 2 мас. % Au/ОУНТ.

Ключевые слова: наноструктурированные композиты, наночастицы золота, одностенные углеродные нанотрубки, электродные материалы, суперконденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

Постоянная тенденция к переходу от тепловой (за счет сгорания углерода) к другим видам генерации электрической энергии обостряет проблему временной неустойчивости или периодичности работы многих из них, в связи с чем возрастает актуальность разработки но-

вых и повышения эффективности известных устройств накопления и сохранения энергии. Среди разнообразия таких устройств устойчивое место с учетом известных преимуществ (высокие удельная емкость и отдаваемая во внешнюю цепь мощность, стабильность параметров при многократном циклировании, малые времена зарядки) занимают суперконденсато-

ры (СК), в качестве электродных материалов которых используются различные аллотропные виды углерода и гибридные материалы на их основе [1–9]. При значительных имеющихся в этой области достижениях нерешенными остаются многие вопросы, в том числе “стоимость одной фарады”, препятствующие расширению практического использования СК и требующие усилий по повышению функциональных характеристик СК на основе углеродных матриц (С-матриц), выпускаемых в промышленных масштабах, а поэтому относительно дешевых.

Один из естественных подходов – получение и изучение наноструктурированных композитов (НСК) на основе соответствующих С-матриц, имея в виду два направления: увеличение емкости двойного электрического слоя (ДЭС) за счет покрытия поверхности матриц веществами с большой работой выхода электрона (например, Au) и создание гибридных НСК, наполненных наночастицами электрохимически активных в выбранном потенциальном окне соединений (переходных металлов), электрохимические процессы с участием которых приводят к формированию дополнительной псевдоемкостной составляющей. Продуктивность этих вариантов была показана [10–12] при рассмотрении электроемкостных характеристик НСК на основе многослойных углеродных нанотрубок и высокопористых С-матриц, полученных из разных видов сырья.

В настоящей работе получены и охарактеризованы (с акцентом на морфологические и электрохимические (электроемкостные) параметры) НСК на основе производимых в промышленных масштабах одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) TUBALL, наполненных наноразмерными частицами золота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для получения НСК использовались:

1. В качестве С-матрицы – состоящий из ОУНТ материал TUBALL, синтезированный и предоставленный нам компанией OCSiAl (Россия). Согласно сертификату производителя, содержание ОУНТ составляет 99 ± 0.5 мас. %, внешний средний диаметр ОУНТ – 1.6 ± 0.4 нм, удельная поверхность – 1172 м²/г, металлические примеси, м. д.: Fe 2610, Cr 16.3, Cu 0, Ni 9, Zn 5.

2. В качестве прекурсора для формирования наночастиц золота на поверхности ОУНТ – $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (квалификация “ч. д. а.”).

Получение наноструктурированных композитов

Навеску углеродного материала TUBALL массой 200 мг пропитывали по влагоемкости водным раствором HAuCl_4 и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 сут до полного восстановления прекурсора (без введения дополнительных восстановителей) углеродным материалом до металлического золота, с контролем завершения процесса спектрофотометрическим методом на длине волны поглощения света ионами AuCl_4^- в ближней УФ-области (314 нм). Пропитку матрицы проводили многократно (поэтапно) 20–25 раз, после полного восстановления предыдущей партии раствора (через 1 сут). В предварительной серии экспериментов было установлено дополнительно, что этого времени достаточно для полного восстановления прекурсора, так как уже через 5–6 ч выдержки реакционной смеси при фильтрации нанокompозита в фильтрате золото не определялось, а на дифрактограммах композитов отчетливо проявлялись пики металлического золота. Необходимые концентрации и объемы раствора прекурсора рассчитывали в зависимости от требуемой концентрации золота в композите (2 и 4 мас. %) и условий нанесения.

Таким образом, методика основана на восстановлении углеродом матрицы и функциональными группами на поверхности углерода прекурсора (HAuCl_4), адсорбированного из раствора.

Методы исследования

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа (РФА) проведено с помощью аппарата “ДРОН-8” (Россия) в медном характеристическом излучении ($\lambda = 1.5418$ Å).

Термогравиметрический анализ ОУНТ и НСК с одновременным масс-спектрометрическим анализом (ТГ-МС) выделяющихся при термообработке образцов газообразных продуктов выполнены с использованием синхронного термического анализатора STA 409 PG Luxx (Netzsch, Германия) с квадрульной масс-спектрометрической приставкой QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия).

Микрофотографии композитов получены методом просвечивающей электронной микроско-

пии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM 2100 (JEOL, Япония).

Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проведены с использованием микроскопа JSM-6390 LV (JEOL, Япония) с энергодисперсионным анализатором JED 2300 (JEOL, Япония), позволяющим выполнять элементный анализ образцов методом рентгенофлуоресценции (РФЛА).

Содержания элементов С, Н, N, S, O определяли с помощью автоматического элементного анализатора Flash 2000 (Thermo Scientific, Великобритания).

Измерения электродных характеристик выполнены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на электрохимическом комплексе Parstat 4000 (Princeton Applied Research, США) с использованием программного обеспечения VersaStudio в потенциальном окне от -1 до 1 В при разных скоростях развертки потенциала ($10-80$ мВ/с).

Емкость ячеек СК рассчитывали на основании кривых ЦВА по формуле

$$C = q/(Um) \quad (1)$$

где q – заряд ячейки, Кл; U – разность потенциалов, В; m – масса двух электродных материалов, г (0.02 г).

Емкость электродных материалов определяли, предполагая, что ячейка суперконденсатора представляет собой последовательно соединенные два конденсатора, по формуле

$$C = C_1 C_2 / (C_1 + C_2) \quad (2)$$

где C_1 и C_2 – емкости рабочего электрода и противоиэлектрода соответственно, Ф/г.

Для изучения емкостных характеристик композитных электродов использовали ассиметричную конструкцию ячейки, где в качестве материала рабочего электрода применяли НСК, а в качестве противоиэлектрода – ОУНТ. Емкость электродов на основе ОУНТ определяли, используя симметричную конструкцию ячейки. Для симметричной ячейки $C_1 = C_2$ и формула (2) преобразуется в $C_2 = 2C$.

Изучение ячеек СК методом электрохимической импедансной спектроскопии (импедансометрии) проводили при наложении переменного синусоидального тока в частотном диапазоне от $10\,000$ до 0.01 Гц в потенциостатическом режиме при значении потенциала 0 В относительно разомкнутой цепи (Open Circuit). Перед измерением на ячейке снимали заряд и выдерживали ее в режиме Open Circuit в течение 5 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация матрицы

Сопоставление результатов химического анализа на общее содержание элементов С, Н, N, S, O в образце, анализа образцов методом РФЛА, показывающего содержание элементов в приповерхностном слое, и данных, представленных в сертификате производителя ОУНТ, выявило большие содержания O в приповерхностных слоях образцов относительно сертификата производителя ($1-2\%$ (CHNSO-анализ), $6-8\%$ (РФЛА) и менее 1 мас. % (сертификат)) и меньшие содержания Fe ($0.1-0.2\%$ (сертификат) и примерно 0.01 мас. % согласно РФЛА). Это указывает на частичное окисление приповерхностных слоев материала при его длительном хранении, что соответствует полученным результатам ТГ-МС и достаточно высокому уровню очистки ОУНТ от Fe, используемого в качестве катализатора роста трубок. Содержание других примесей (Cu, Ni, Zn, Cr) в ОУНТ незначительно, что согласуется с сертификатом производителя.

ПЭМ-микрофотографии свидетельствуют о высокой коалесценции ОУНТ внешними стенками, с формированием плотных “канатов” диаметром $5-100$ нм, составленных, как правило, из параллельно расположенных ОУНТ, диаметр которых соответствует указанной в сертификате величине $1-2$ нм (рис. 1, а). В соответствии с результатами анализов, показавшими высокую очистку ОУНТ от частиц Fe (катализатор), на микрофотографиях фиксируется весьма незначительное количество наночастиц, которые естественно отнести к наноразмерным частицам Fe.

Результаты ТГ-МС свидетельствуют о термодесорбции в области $70-150$ °С физически сорбированных (судя по низким температурам десорбции) в небольших количествах (согласно величинам ионных токов при ТГ-МС) в основном H_2O , O_2 и N_2 . В области выше 500 °С протекает процесс окисления стенок ОУНТ примесным кислородом в азоте (газ-носитель), о чем свидетельствуют соответствующие эффекты на кривых ТГ-МС (см. далее).

Характеризация наноструктурированных композитов Au/ОУНТ

Дифрактограммы НСК, наполненных частицами золота, содержат все рефлексы, характерные для гранецентрированной кубической

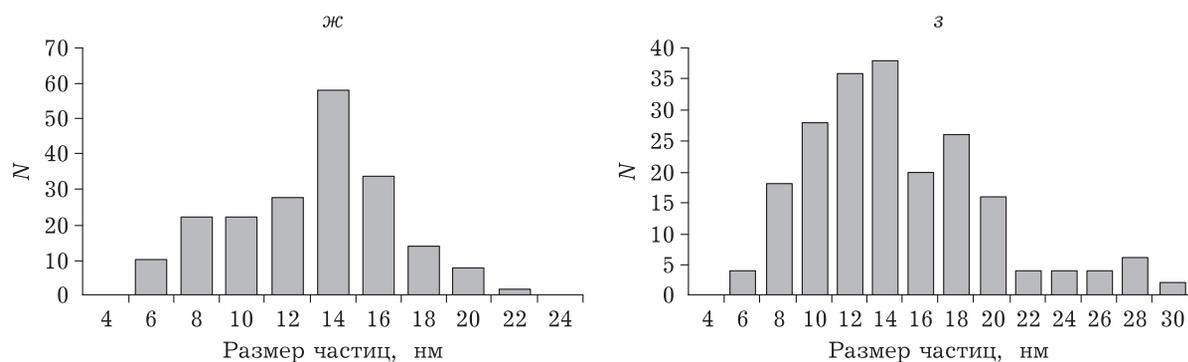
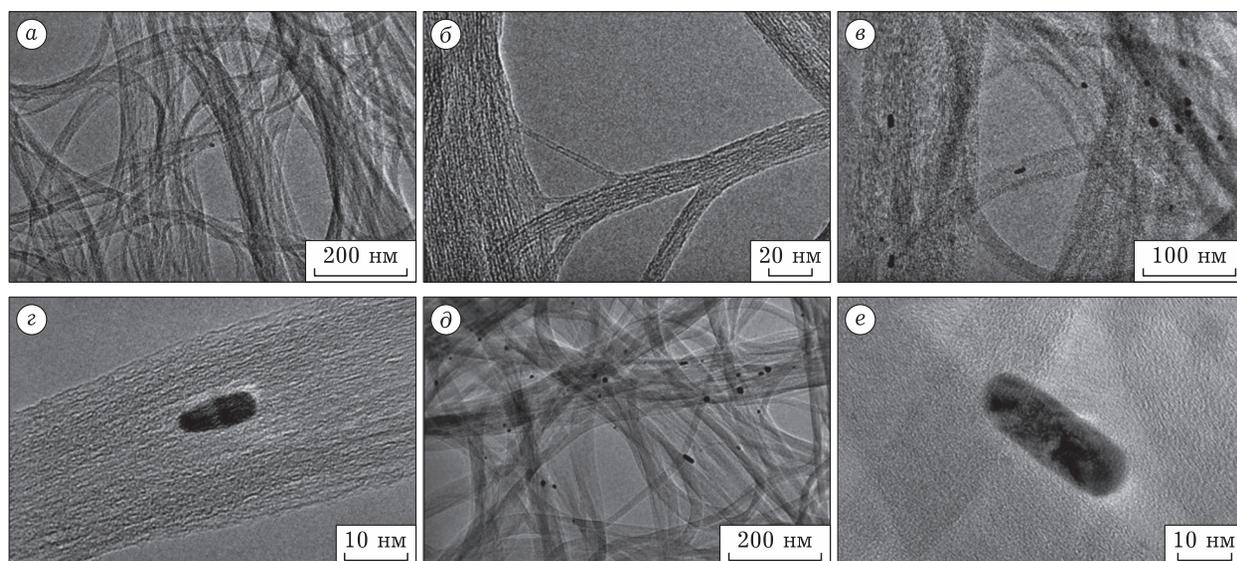


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии ОУНТ (а, б) и нанокмозитов: 2 % Au/ОУНТ (в, г); 4 % Au/ОУНТ (д, е). Распределения частиц по размерам в нанокмозитах: 2 % Au/ОУНТ (ж); 4 % Au/ОУНТ (з).

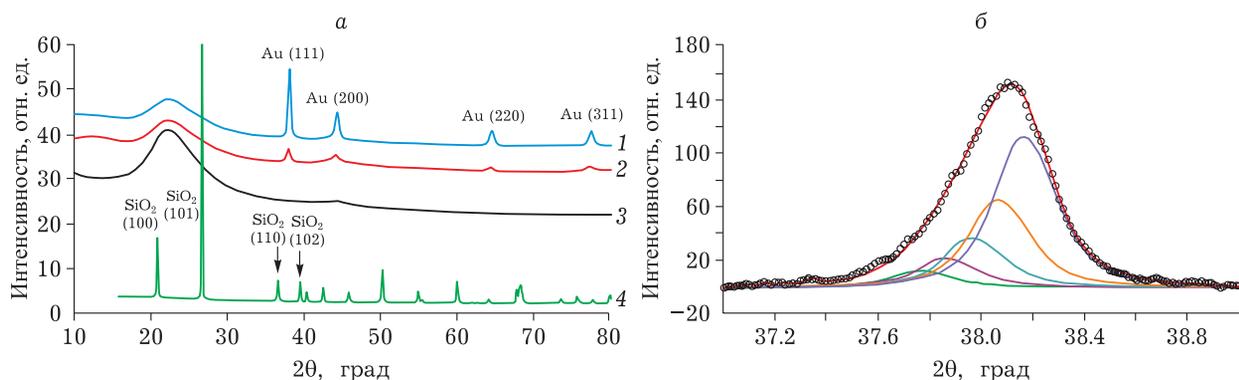


Рис. 2. а – Дифрактограммы ОУНТ (1), кварца (4) и нанокмозитов на основе ОУНТ: 2 % Au/ОУНТ (2), 4 % Au/ОУНТ (3); б – разложение рефлекса Au (111) на дифрактограмме нанокмозита 4 % Au/ОУНТ на пять составляющих.

решетки Au (рис. 2, а). Рефлексы золота заметно асимметричны вследствие высокой прозрачности образца и использования глубокой кюветы (2 мм), из-за чего происходит смещение дифракционного рассеяния (2θ) для слоев вещества, располагающихся ниже поверхности об-

разца, на величину, пропорциональную глубине залегания и $\cos\theta$. Интенсивность рассеяния слоев при этом уменьшается в соответствии с поглощением вышележащими слоями. Данные соображения заложены в процедуру моделирования наблюдаемого профиля рефлекса (111) (см.

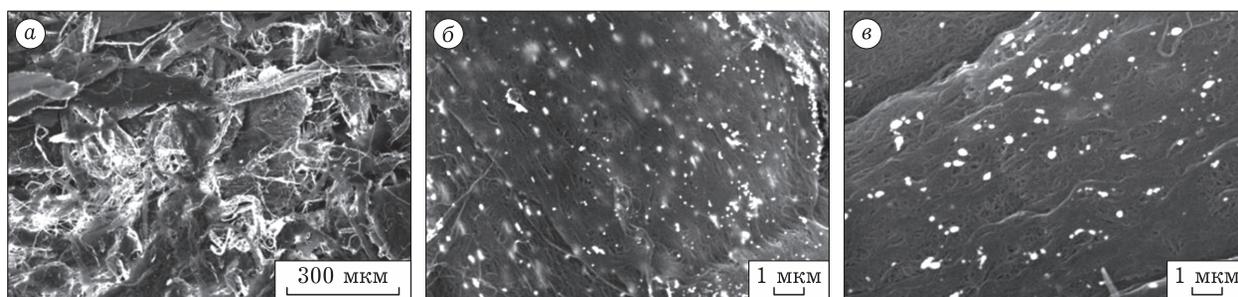


Рис. 3. СЭМ-изображения нанокomпозитов: 2 % Au/ОУНТ (а, б); 4 % Au/ОУНТ (в).

рис. 2, б) с использованием единой для всех его составляющих функции Пирсона VII:

$$F = \frac{1}{(1 + a(x - x_0)^2)^b} \quad (3)$$

Помимо параметров a и b (в формуле (3)), производился подбор коэффициентов линейного фона и коэффициента ослабления, а также положения первого (по углу) дифракционного максимума (x_0) и величины смещения (постоянная, одинаковая) для остальных. Наилучшая аппроксимация реализована в модели рассеяния от пяти слоев образца при одинаковой ширине всех рефлексов (см. рис. 2, б). Имея расчетные профили составляющих, была установлена их интегральная ширина (B), соответствующая экспериментальной ширине рефлекса в монохроматическом излучении ($B = 0.33^\circ$). Инструментальную ширину профиля (b) определяли по рефлексам кварца, расположенным относительно рефлекса Au (111) несколько левее и правее: $b = 0.198^\circ$ и 0.182° соответственно (см. рис. 2, а). Взятые для расчета уширения $b = 0.19^\circ$. Пределы возможных значений уширения (β) теоретически лежат в интервале значений, соответствующих описанию инструментальной функции и функции уширения распределениями Коши (β_K) и Гаусса (β_G):

$$\beta_{\min} = \beta_K = B - b \quad (4)$$

$$\beta_{\min} = \beta_G = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (5)$$

Расчеты показывают [13], что в действительности значение β_{\min} более соответствуют среднему от приведенных значений:

$$\beta_{\min} = \frac{B - b + \sqrt{B^2 - b^2}}{2} \quad (6)$$

Таким образом, при найденных $\beta_{\max} = \sqrt{0.33^2 - 0.19^2} = 0.270$, $\beta_{\min} = (0.33 - 0.19 + 0.270)/2 = 0.205$ оцененные по формуле Шеррера размеры (D) областей когерентного рассеяния (ОКР), соотносимые с размерами наполняющих НСК наноразмерных частиц Au, составляют:

$$D_{\min} = \frac{8.83}{0.270 \cos\left(\frac{38}{2}\right)} = 34.6 \text{ нм} \quad (7)$$

$$D_{\max} = \frac{8.83}{0.205 \cos\left(\frac{38}{2}\right)} = 45.6 \text{ нм} \quad (8)$$

Сопоставление СЭМ- и ПЭМ-изображений НСК (см. рис. 1 и 3) показывает, что существуют две размерные области восстановленных на поверхности ОУНТ частиц Au:

- на участках, не занятых крупными агрегатами, фиксируются наноразмерные частицы с распределением по размерам, показанным на рис. 1, ж, з;
- на обзорных СЭМ-изображениях наряду с ними фиксируются крупные (до сотен мкм), бесформенные либо нитевидные образования (см. рис. 3, а), а на участках, не занятых ими, - агрегаты микронных и субмикронных размеров (см. рис. 3, б, в).

Наноразмерные частицы (см. рис. 1, ж, з) близки к размерам ОКР, а имеющееся отличие связано, скорее всего, с различиями формы Au-частиц (чаще всего плоские эллипсоиды, см. рис. 1, г, е) с заложенной в оценке по Шерреру сферичностью частиц. Из этого следует, что фиксируемые ПЭМ наноразмерные частицы являются монокристаллами, а регистрируемые СЭМ агрегаты и агломераты составлены, вероятно, из них. С возрастанием количества вводимого золота число (поверхностная плотность) и размер регистрируемых наноразмерных частиц Au возрастают, а форма их все более отклоняется от сферической (см. рис. 1, в-е).

Наноразмерные частицы Au, размеры которых существенно превышают диаметр внутренних каналов ОУНТ, при получении НСК формируются на внешней поверхности составленных из ОУНТ "канатов" (см. рис. 1, б). Поэтому при известной гидрофобности углеродной поверхности ввиду малого диаметра каналов (1-2 нм) и

плотной коалесценции нанотрубок внутренние каналы ОУНТ и пространства между коалесцированными трубками недоступны раствору прекурсора. В этом отношении морфология НСК на основе ОУНТ и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) различается в принципе, так как, согласно [14–16], в последнем случае наполняющие НСК наноразмерные частицы золота, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ формируются как на внешних стенках (внешней поверхности) МУНТ, так и в каналах МУНТ размерами 3–4 нм, заметно большими, чем каналы в ОУНТ (1–2 нм).

Анализ полученных ПЭМ- и СЭМ-изображений показывает, что степень покрытия поверхности Au-частицами всех наблюдаемых размеров “канатов” из ОУНТ составляет для НСК с 2 мас. % Au примерно 20 %, с 4 мас. % Au – 30–40 %. При получении НСК мы использовали подход молекулярного наслаивания [17, 18], проводя медленное последовательное восстановление малых объемов растворов прекурсоров с низкой концентрацией. Общая задача заключалась в формировании декорирующих углеродную поверхность нанотолщинных Au-слоев, состоящих из анизометричных нанокристаллитов. Согласно полученным результатам, на текущем этапе считать эту задачу решенной нет оснований.

Согласно ТГ-МС, зарегистрированы идущая в области 70–150 °С термодесорбция незначительных количеств (судя по изменению массы и величинам ионных токов при МСА) N_2 , O_2 , CO_2 и протекающий при температурах выше 480 °С процесс окисления ОУНТ кислородом, присутствующим в качестве примеси в незначительных количествах (не более 0.0005 об. % O_2) в азоте (газ-носитель). Наблюдаемый эффект – уменьшение массы образца – по температуре синхронизирован с выделением CO_2 и тепловой энергии (рис. 4). Покрытие золотом части внешней поверхности “канатов” ОУНТ приводит к частичной защите ее от окисления и заметному уменьшению этих эффектов. Отсюда следует, что адгезия частиц Au на углеродной поверхности является плотной и сформированные микроконтакты могут обладать высокой электропроводностью.

Процесс накопления электрического заряда при поляризации электродов и ОУНТ протекает нетривиально. Кривые ЦВА по своей форме далеки от ожидаемых для электродов с преимущественным накоплением заряда в двойном электрическом слое (ДЭС) (рис. 5, а). Значения

емкости невелики, а зависимость ее от скорости сканирования потенциала имеет выраженный характер (см. рис. 6, а). Вместе с этим, согласно сертификату производителя и проведенным нами измерениям, удельная поверхность TUBALL велика – около 1000 м²/г. Эти результаты, как уже отмечалось, позволяют считать, что ввиду выявленной коалесценции ОУНТ, малого диаметра внутренних каналов и известной гидрофобности трубок большая часть общей поверхности (внутренние каналы, сблизившиеся при формировании “канатов” внешние поверхности ОУНТ) доступна для физической сорбции азота, но труднодоступна для раствора электролита. В связи с этим накопление заряда в диффузной составляющей ДЭС имеет сильные внешедиффузионные затруднения, что и определяет перечисленные эффекты.

Формирование в НСК наноразмерных частиц Au и их агрегатов на внешней поверхности “канатов” из ОУНТ приближает кривые ЦВА к форме, характерной для накопления электрического заряда в основном в ДЭС (см. рис. 5, б), и приводит к значительному возрастанию емкости в области высоких скоростей сканирования и уменьшению зависимости ее от скорости (см. рис. 6, а). Результаты, полученные методом импедансометрии в потенциостатическом режиме (диапазон частот от 10⁻² до 10⁴ Гц), показывают значительное уменьшение активного сопротивления ячейки с НСК-электродами (см. рис. 6, б), которое складывается из сопротивления электродов, электролита и границы раздела фаз НСК (ОУНТ/электролит). В нашем случае при практически неизменных величинах первой и второй составляющих эффект связан с сопротивлением на межфазной границе.

Выраженное возрастание емкости при высоких скоростях сканирования потенциала (см. рис. 6, а) естественно связать с большей плотностью ДЭС на границе фаз Au/электролит. Это может быть обусловлено как более высокой работой выхода электрона на границе раздела фаз Au/электролит по сравнению с границей раздела фаз ОУНТ/электролит, так и более высокой электропроводностью межфазных контактов Au/C вследствие хорошей адгезии наноразмерных частиц Au на поверхности ОУНТ. Учитывая оцененную степень покрытия Au-частицами поверхности “канатов” из ОУНТ, можно предположить, что при решении задачи практически полного декорирования поверхности нанотолщинными островковыми слоями зо-

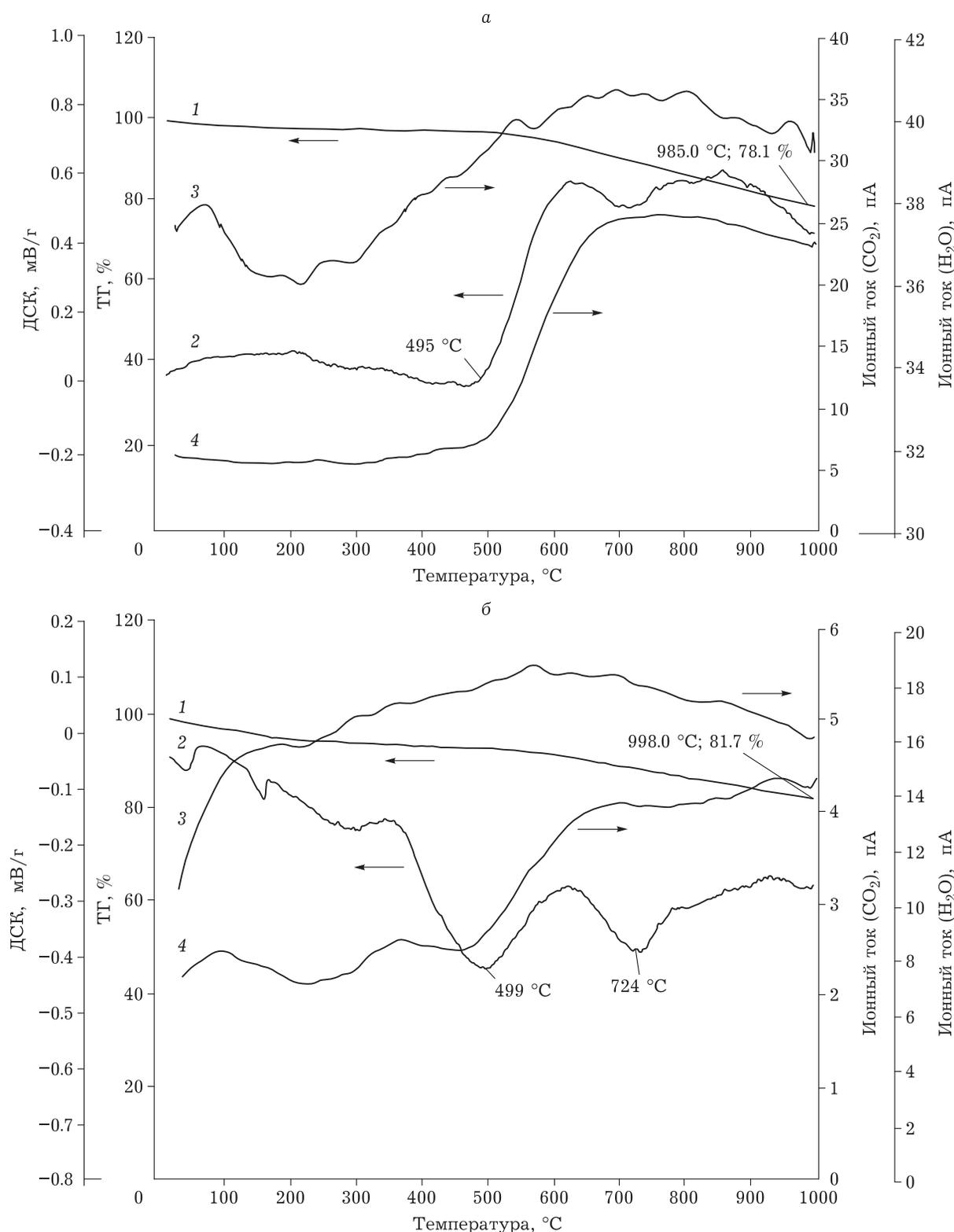


Рис. 4. Кривые ТГ (1), ДСК (2) и МСА (ионные токи) H₂O (3) и CO₂ (4) для ОУНТ TUBALL (а) и нанокompозита 2 % Au/ОУНТ (б).

лота эффекткратно возрастет, в том числе при высоких скоростях заряда-разряда СК, т. е. в режиме его актуального использования.

Вместе с этим видно, что в рамках модели накопления заряда (при низких скоростях сканирования потенциала) в режиме длительной по-

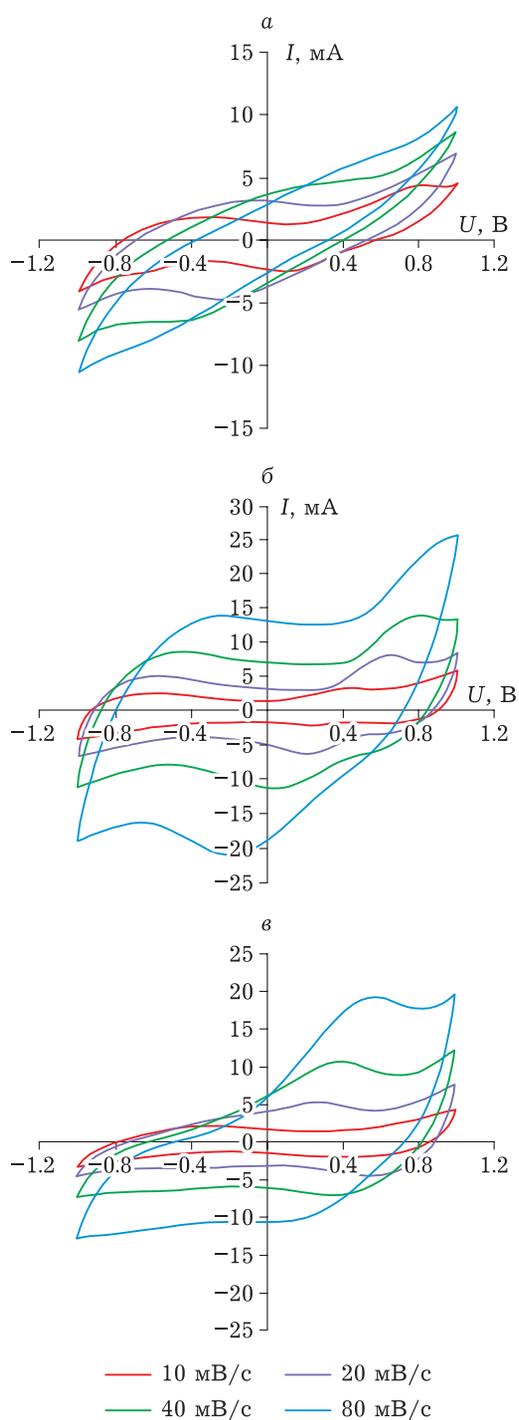


Рис. 5. Кривые ЦВА симметричной ячейки суперконденсатора с электродами на основе ОУНТ TUBALL (а) и асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе наноконкомпозитов: 2 % Au/ОУНТ (б) и 4 % Au/ОУНТ (в) при разной скорости развертки потенциала.

ляризации диффузионно труднодоступных участков поверхности ОУНТ (внутренние каналы, межслоевая поверхность), Au-частицы блокируют (затрудняют) эти процессы, что более заметно при возрастании вследствие увеличения

содержания Au в НСК их числа и размеров, а также размеров составленных из них агрегатов (см. рис. 1 и 6, а). Наблюдаемое в области высоких частот резкое возрастание реактивной составляющей импеданса (полуокружность) означает наличие в эквивалентной схеме, моделирующей процессы в СК, емкостных элементов, в том числе связанных с диффузионными затруднениями при накоплении заряда. Предположительно, по изложенным причинам, диффузионные затруднения сохраняются или даже усиливаются при поляризации НСК-электрода с повышенным содержанием золота (4 мас. %, см. рис. 6, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродный материал TUBALL состоит из ОУНТ диаметром 1–2 нм, коалесцированных внешними стенками в “канаты” диаметром 5–100 нм. Внутренние каналы ОУНТ и протяженные поры между примыкающими стенками доступны азоту при его физической сорбции, но не доступны раствору прекурсора HAuCl_4 . Восстановлением золота из водного раствора прекурсора получены НСК, в которых сформировались наночастицы Au (6–30 нм согласно данным ПЭМ, 30–40 нм согласно результатам РФА), их агрегаты (сотни нм) и крупные агломераты на внешней поверхности “канатов”, обладающие высокой адгезией и покрывающие поверхность на 20–40 % при содержании Au 2–4 мас. %.

При поляризации НСК-электродов установлен значительный (300–400 % по сравнению с исходной матрицей TUBALL) рост электрической емкости в области высоких скоростей сканирования потенциала. Это является следствием возрастания плотности заряда на межфазной границе TUBALL/композит/электролит за счет увеличения различия работы выхода электрона из контактирующих фаз и наблюдаемого экспериментально уменьшения активной составляющей импеданса. Вклад медленных составляющих поляризации, обусловленных диффузионным торможением электролита к труднодоступным участкам поверхности НСК, уменьшается в связи с блокировкой Au-частицами этих участков. В итоге наблюдается относительное уменьшение электрической емкости НСК-электродов с возрастанием эффекта при уменьшении скорости сканирования потенциала и количества Au-наполнителя.

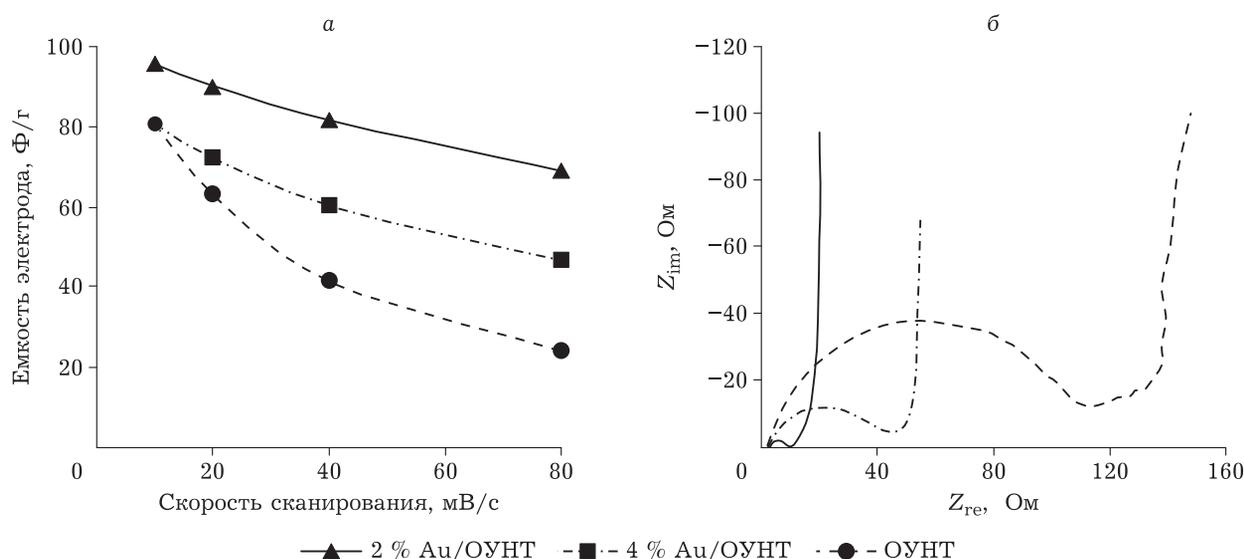


Рис. 6. Зависимости удельной электрической емкости рабочих электродов из разных материалов от скорости развертки потенциала (а); диаграмма Найквиста ячеек суперконденсатора (б).

Работа выполнена в рамках проектов Минобрнауки России (ЕГИСУ № 121031500211-9) и РФФИ (№ 20-43-420017/20) с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

Авторы выражают благодарность компании OCSiAl (Новосибирск) за предоставленные образцы TUBALL, Хицовой Л. М. (ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово) за исследование образцов методом ТГ-МС, Созинову С. А. (ЦКП КеМНЦ, Кемерово) за исследование образцов методом растровой электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Kumar R., Joanni E., Sahoo S., Shim J.-J., Tan W. K., Matsuda A., Singh R. K. An overview of recent progress in nanostructured carbon-based supercapacitor electrodes: From zero to bi-dimensional materials // *Carbon*. 2022. Vol. 193. P. 298–338.

2 Mohanadas D., Sulaiman Y. Recent advances in development of electroactive composite materials for electrochromic and supercapacitor applications // *J. Power Sources*. 2022. Vol. 523, No. 14. Art. 231029.

3 Вольфкович Ю. М. Электрохимические суперконденсаторы (обзор) // *Электрохимия*. 2021. Т. 57, № 4. С. 197–238.

4 González A., Goikolea E., Barrera J. A., Mysyk R. Review on supercapacitors: Technologies and materials // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. Vol. 58. P. 1189–1206.

5 Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 798–828.

6 Sharma P., Bhatti T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors // *Energy Convers. Manage.* 2010. Vol. 51, No. 12. P. 2901–2912.

7 Naseri F., Karimi S., Farjah E., Schaltz E. Supercapacitor management system: A comprehensive review of modeling, estimation, balancing, and protection techniques // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. Vol. 155. Art. 111913.

8 Yadlapalli R. T., Alla R. R., Kandipati R., Kotapati A. Super capacitors for energy storage: Progress, applications and challenges // *J. Energy Storage*. 2022. Vol. 49. Art. 104194.

9 Vangari M., Pryor T., Jiang L. Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods // *J. Energy Eng.* 2013. Vol. 139. P. 72–79.

10 Zakharov Y., Simenyuk G., Pugachev V., Dodonov V., Trosnyanskaya T., Ismagilov Z., Kachina E., Yakubik D. Multi-walled carbon nanotubes: Matrix nanostructured composites as electrode materials for supercapacitors // *Energy Technol.* 2021. Vol. 9, No. 11. Art. 2100449.

11 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 // *Mater. Manuf. Processes*. 2016. Vol. 31, No. 6. P. 739–744.

12 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 – Co₃O₄” // *Химия уст. разв.* 2021. Т. 29, № 5. С. 566–575.

13 Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Корчуганова К. А., Пономарчук Ю. В., Ларичев Т. А. Анализ фазового состава и размеров ОКР неравновесных наноструктурированных систем Fe-Co и Ni-Cu на основе моделирования дифракционных максимумов в дублетном излучении // *Журнал структурной химии*. 2020. Т. 61, № 6. С. 1047–1054.

14 Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Качина Е. В., Дудникова Ю. Н., Додонов В. Г., Исмагилов З. Р. Морфология и электроемкостные характеристики наноструктурированных композитов Mn_xO_y/МУНТ // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57, № 5. С. 512–522.

15 Троснянская Т. О. Наноструктурированный композит Au/многостенные углеродные нанотрубки // *Ежегод. конф. молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН “Развитие –2021”*. Кемерово, 11–13 мая, 2021. С. 116–129.

- 16 Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Додонов В. Г., Иванова Н. В., Лобанов А. А., Гроснянская Т. О., Исмагилов З. Р. Морфология и электроемкостные свойства наноструктурированных композитов PtM/МУНТ (M = Fe, Co) на основе углеродных нанотрубок // *Химия уст. разв.* 2020. Т. 28, № 5. С. 457–466.
- 17 Толстой В. П. Основы нанотехнологии ионного наслаивания. СПб.: АТОМ Publishing, 2020. 142 с.
- 18 Gulina L. B., Pchelkina A. A., Nikolaev K. G., Navolotskaya D. V., Ermakov S. S., Tolstoy V. P. A brief review on immobilization of gold nanoparticles on inorganic surfaces and successive ionic layer deposition // *Rev. Advanced Mater. Sci.* 2016. Vol. 44, No. 1. P. 46–53.