

УДК 546.05: 544.6.076.32

DOI: 10.15372/ChUR2024615

EDN: JECРZM

Наноструктурированные композитные электродные материалы суперконденсаторов Fe–Pt/C на основе углеродной матрицы из антрацита

Ю. А. ЗАХАРОВ¹, Г. Ю. СИМЕНЮК¹, И. Ю. ЗЫКОВ¹, В. Г. ДОДОНОВ¹, В. М. ПУГАЧЕВ^{1,2}, С. А. СОЗИНОВ¹, Т. А. ЛАРИЧЕВ¹, Т. С. НЕЧАЕВА¹, Т. О. СЕРГИНА¹

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

E-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

²Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

(Поступила 02.09.2024; принята к печати 25.09.2024)

Аннотация

Наноструктурированные композиты Fe–Pt/C на основе углеродной матрицы с содержанием наполнителя 1 мас. % и молярным соотношением компонентов Pt/Fe, равным 9 : 1, получены совместным восстановлением водных растворов прекурсоров (гексахлороплатинат(IV) водорода и сульфат(II) железа) щелочным раствором гидразингидрата при температуре 90–95 °С. В качестве углеродной матрицы использовали преимущественно микропористый углеродный сорбент САК, синтезированный высокотемпературной щелочной активацией антрацита Кузнецкого угольного бассейна. Изучен процесс формирования нанофазы наполнителя Fe–Pt на начальных этапах синтеза, для чего, наряду со стандартной методикой синтеза (5 мин), проведены синтезы с прерыванием реакции на начальном этапе (через 10 и 30 с) путем введения в реакционную среду охлажденного до температуры 2 °С разбавленного раствора HCl. Обнаружено, что, согласно данным рентгенофазового анализа и сорбометрии, в течение 10 с происходит формирование высокодисперсных наночастиц наполнителя, декорирующих поверхность матрицы, при этом наблюдается минимальное блокирование пор матрицы и регистрируются наиболее высокие электроемкостные показатели нанокомпозитов. Установлено, что при возрастании длительности процесса происходит укрупнение частиц наполнителя, что вызывает уменьшение удельной поверхности наноструктурированных композитов и, как следствие, ухудшение электроемкостных свойств. Показано, что наиболее высокая удельная электрическая емкость (в 1.5–1.7 раза выше емкости ячейки с электродами из САК) достигнута в асимметричной ячейке с рабочим нанокомпозитным электродом Fe–Pt/C, полученным в условиях прерывания синтеза через 10 с. Обсуждаются причины рассмотренных эффектов.

Ключевые слова: наноструктурированные композиты, биметаллические наночастицы, углеродная матрица, антрацит, электродные материалы

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные биметаллические системы на основе благородных металлов и металлов группы железа представляют научный интерес с позиции изучения влияния их эле-

ментного состава и условий синтеза на структурно-фазовые характеристики, заметно отличающиеся от характеристик макрообъектов в равновесном состоянии [1–5], а также в связи с широкими перспективами их практического применения в качестве магнитных материалов для

магнитоэлектроники, катализаторов различных химических процессов [3, 6–9] (в том числе электрокатализаторов [10–12]) и др. Фазовая диаграмма системы Fe–Pt достаточно сложна и включает, наряду с областями твердых растворов, интерметаллиды различных составов и структур [2, 3, 7, 13–15]: FePt₃ (гранцентрированная кубическая (ГЦК) решетка, пространственная группа $Pm\bar{3}m$ (221); структурный прототип CuAu₃), FePt (тетрагональная решетка, пространственная группа $P4/mmm$; структурный прототип CuAu) и Fe₃Pt (ГЦК-решетка, пространственная группа $Pm\bar{3}m$; структурный прототип Cu₃Au). Особый интерес представляет область составов, богатая платиной [5, 16–18], в связи с установленной сложностью фазовых составов, составов фаз и их температурных трансформаций, так как богатые платиной составы имеют уникальные структурные характеристики и более высокую каталитическую активность. При формировании интерметаллидов, как правило, входящее в них железо менее склонно к окислению, в то же время железо, которое не входит в состав интерметаллидов, способно окисляться с формированием оксидно-гидроксидных фаз.

Представляет интерес создание наноструктурированных композитов (НСК) на основе углеродных матриц (С-матриц) [12, 14, 19–21], наполненных наночастицами Fe–Pt, так как формирующиеся на поверхности носителя наночастицы и островковые пленки биметаллической фазы обладают более высокими дисперсностью, удельной поверхностью (а следовательно, доступностью для реагентов) и каталитической (в том числе электрокаталитической) активностью [22–24]. Такие НСК перспективны для создания электродных материалов суперконденсаторов (СК). Это обусловлено тем, что нанесение на поверхность углеродной матрицы металлической фазы должно способствовать уменьшению контактного сопротивления на границе раздела фаз. Кроме этого, вклад в увеличение емкости могут вносить следующие характеристики: электрокаталитическая активность, псевдоемкость биметаллической системы, а также более высокая плотность двойного электрического слоя из-за большего значения работы выхода электрона для металлов по сравнению с углеродом [25, 26]. В зависимости от состава фаз можно регулировать морфологию, структуру [2, 3, 6], а также каталитические и электрохимические свойства [7, 10, 12, 27, 28].

Ранее нами было показано [14], что НСК на основе матрицы из многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), наполненные наночастицами Pt–M (M = Fe, Co), имеют емкость выше, чем у исходных МУНТ. При этом на кривых, полученных методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), отчетливо наблюдались пики, которые были отнесены к псевдоемкости наполнителя или к электрокаталитическому восстановлению водорода. Следовательно, данные системы перспективны для рассмотрения в качестве электрокатализаторов разложения воды с выделением водорода, а также для создания электродов СК.

Цель настоящей работы – изучение процессов формирования НСК на основе углеродной матрицы из антрацита (САК), наполненной наночастицами Fe–Pt, и исследование электроемкостных характеристик полученных НСК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение композитов Fe–Pt/C

В качестве прекурсоров при получении НСК использовали растворы гексахлороплатината(IV) водорода (квалификация “х. ч.”) и гептагидрата сульфата железа(II) (квалификация “х. ч.”) в 0.1 М растворе HCl для предотвращения гидролиза солей. Растворы с заданной концентрацией прекурсоров готовили методом разбавления, состав растворов контролировали методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. В качестве восстановителя использовали щелочной раствор гидразингидрата с избытком NaOH для обеспечения необходимой величины окислительно-восстановительного потенциала гидразина. Гидразин также брали в избыточном количестве с учетом расхода его не только на формирование частиц наполнителя, но и на взаимодействие с С-матрицей, а также на разложение гидразина, катализируемое нанобиметаллами. В качестве углеродной матрицы использовали преимущественно микропористый углеродный материал САК (Сорбент на основе Антрацита Кузбасса), имеющий узкое распределение пор по размерам, полученный в Федеральном исследовательском центра угля и углехимии СО РАН (Кемерово) в результате высокотемпературной щелочной активации антрацита Кузнецкого угольного бассейна [29].

Синтез НСК проводили в термостатированном при 90–95 °С (термостат LOIP LT-124a

(Россия)) химическом реакторе, в атмосфере аргона (квалификация “ос. ч.”). Задаваемое при синтезе молярное соотношение Pt/Fe составляло 9 : 1. Задаваемое при синтезе общее содержание наполнителя (Pt + Fe) составляло 1 мас. %, так как в предварительных опытах было обнаружено, что НСК (на основе матрицы САК) с содержанием биметаллической фазы 2 и 4 мас. % имеют более низкие значения удельной электрической емкости.

Композиты получали следующим образом: навеску углеродного материала пропитывали водными растворами прекурсоров, выдерживали в течение 30 мин, затем нагревали до температуры 90–95 °С. В отдельной емкости готовили щелочной раствор гидразингидрата. Для этого гидразингидрат разбавляли вдвое водой, добавляли избыточное количество NaOH (рН ~ 13) и нагревали до температуры 90–95 °С. Далее раствор восстановителя приливали в емкость с матрицей, пропитанной раствором прекурсоров, и выдерживали при температуре 90–95 °С в течение 5 мин (стандартное время синтеза) либо прерывали процесс по истечении 30, 10 с, для чего осуществляли полный перенос реакционной смеси, включая твердую фазу, в охлажденный раствор HCl (молярное соотношение HCl/NaOH равно 1 : 1 или 2 : 1). В первом случае кислота нейтрализует преимущественно NaOH, во втором – дополнительно нейтрализуется непрореагировавший в ходе реакции гидразингидрат. Также следили, чтобы после нейтрализации соляной кислотой значение рН реакционной смеси составляло 7–7.5. При этом для прерывания синтеза использовали раствор HCl с концентрацией 0.1 мас. % для уменьшения вероятности растворения присутствующих оксидных и гидроксидных фаз, а также металлического железа, что возможно (локально) при приливании в реакционную смесь высококонцентрированных растворов кислот. Кроме того, был проведен синтез, в котором после пропитки матрицы растворами прекурсоров (по влагоемкости) реакционную смесь высушивали и уже к сухому порошку матрицы, содержащей прекурсоры, добавляли щелочной раствор гидразингидрата. В этом случае меньшее количество металлической фазы формировалось в объеме раствора, а основная ее часть – на поверхности матрицы и в доступных порах. Полученные порошки промывали водой, изопропиловым спиртом и сушили в атмосфере аргона.

Полученные образцы НСК – 1 мас. % (Fe–Pt)/САК, где молярное соотношение Pt/Fe = 9 : 1 –

в зависимости от условий синтеза маркировали следующим образом:

NSC-1_st – стандартный синтез без прерывания реакции;

NSC-2_10s_HCl_1:1 – синтез с прерыванием реакции через 10 с раствором HCl (молярное соотношение HCl/NaOH = 1 : 1) при 2–3 °С;

NSC-3_10s_HCl_2:1 – синтез с прерыванием реакции через 10 с раствором HCl (молярное соотношение HCl/NaOH = 2 : 1) при 2–3 °С;

NSC-4_30s_HCl_1:1 – синтез с прерыванием реакции через 30 с раствором HCl (молярное соотношение HCl/NaOH = 1 : 1) при 2–3 °С;

NSC-5_dried_30s_HCl_1:1 – синтез с предварительной пропиткой матрицы (покапельно по влагоемкости), высушиванием и дальнейшим восстановлением полученного порошка щелочным раствором гидразина при 90–95 °С с прерыванием синтеза через 30 с раствором HCl (молярное соотношение HCl/NaOH = 1 : 1) при 2–3 °С.

Методы исследования

Исследования образцов методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили с помощью рентгеновского дифрактометра “ДРОН 8” (Россия) с использованием медного характеристического излучения CuK_α ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) с применением Ni-фильтра на вторичном пучке для поглощения β -линий.

Электронные микрофотографии образцов получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа JSM-6390 LA (JEOL, Япония) с рентгеновским энергодисперсионным (ЭДС) анализатором JED 2300 (JEOL, Япония). Информацию о химическом составе образцов получали в обратном рассеянных электронах. Оценку химического состава образцов (рентгеновский микроанализ) проводили, регистрируя характеристическое рентгеновское излучение при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 1 нА. Разрешающая способность энергодисперсионного детектора – 133 эВ. Расчет процентного содержания каждого элемента в анализируемой пробе выполняли по полученным спектрам с помощью программного обеспечения Analysis Station версии 3.62.07. компании JEOL Engineering с использованием нестандартного метода ZAF. Предел обнаружения детектора – 0.01 мас. %.

Измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) выполнены на дифрактометре КРМ-1 (Россия) “на просвет” в характеристическом излучении Fe посредством

подсчета импульсов в точках в интервале $0.002\text{--}0.350 \text{ \AA}^{-1}$. Для проведения измерений МУРР образцы композита растирали в агатовой ступке, а затем насыпали их в кювету с лавсановыми окнами слоем толщиной ~ 0.5 мм без уплотнения. По кривым МУРР рассчитывали функции распределения неоднородностей (частиц, пор) по размерам (ФРНР) и определяли интегральные параметры. Компьютерную обработку данных проводили с использованием методов, описанных в [30–33].

Исследование параметров пористой структуры С-матрицы САК и НСК на ее основе проводили методом низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота с помощью объемного вакуумного статического анализатора ASAP-2020 (Micromeritics, США). Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы выдерживали в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы, а затем вакуумировали непосредственно в специальном порту прибора при заданной температуре ($110 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 12 ч до остаточного давления не более $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. Изотермы адсорбции-десорбции азота получены в области равновесных относительных давлений паров азота (P/P_0) от 10^{-3} до 0.995. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) образцов оценивали из анализа изотерм адсорбции-десорбции азота при $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (77 К) по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЕТ). Объем микропор ($V_{\text{микро}}$) и мезопор ($V_{\text{мезо}}$) определяли с помощью сравнительного метода t -plot и метода Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) соответственно. Средний диаметр пор оценивали по методу БЕТ по формуле: $D_{\text{ср}} = 4V_{\text{адс}}/S_{\text{уд}}$, где $V_{\text{адс}}$ – объем адсорбированного образцом азота, $\text{см}^3/\text{г}$. Объем мезопор рассчитывали из распределения мезопор по размерам (метод ВЖН). Ошибка измерений составляла 5–7 %. Распределение пор по размерам рассчитывали с использованием методов ВЖН и нелокальной теории функционала плотности (NLDFIT) [34, 35].

Емкостные характеристики образцов изучали на гальваностате-потенциостате SmartStat PS-10-01 (Россия). При исследовании электродных материалов на основе исходной матрицы САК использовали симметричную конструкцию ячеек. Для композитных электродных материалов применяли асимметричную конструкцию ячейки, где в качестве рабочего электрода использовали композитный электрод, в качестве противоэлектрода – С-матрицу. Измерения проводили в потенциальном окне от -1 до 1 В при скорости сканирования потенциала в

диапазоне $2.5\text{--}300$ мВ/с. В качестве электролитов использовали 6 М водный раствор КОН или 20 % раствор Na_2SO_4 в ~ 0.5 М водном растворе H_2SO_4 (рН ~ 3.0). Также для определения вклада в емкость ячейки сульфата натрия и электрокаталитического разложения воды (выделения водорода) были проведены исследования в 0.5 М растворе H_2SO_4 . В качестве сепаратора использовали мембрану Nafion NR211. Расчеты удельной электрической емкости ячеек и электродов проводили по методике, представленной в [25]. Спектры электрохимического импеданса регистрировали в диапазоне частот от 0.01 до 100000 Гц по методике, приведенной в [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы полученных образцов НСК Fe–Pt/C приведены на рис. 1, а. Видно, что рефлексы, характерные для Pt(111) при 39.765° по 2θ , сдвинуты вправо по отношению к сигналу металлической платины, особенно для образцов 1 и 3 (прерывание синтеза через 10 и 30 с соответственно). Следовательно, в состав НСК входит железо, предположительно, в виде сплава или интерметаллида. При этом сложно точно оценить размеры кристаллитов, так как рефлексы биметаллической системы Fe–Pt расположены на левом плече рефлекса графитоподобного углерода, в результате происходит их наложение. Следует отметить, что при времени реакции 30 с, рефлексы металлической фазы Fe–Pt имеют более высокую интенсивность. При этом железо, которое не входит в состав интерметаллидов, может окисляться с формированием оксидных фаз. Вследствие малого количества железа (десятые доли %), разнообразия фаз, в которых оно может присутствовать, и наличия достаточно широкого рефлекса матрицы, на плече которой расположены все рефлексы, идентифицировать оксидно-гидроксидные фазы железа, а также интерметаллидов и оценить их размер методом РФА затруднительно. Приближенная оценка дает средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для стандартного синтеза (без учета наличия (перекрытия) разных фаз) около 4–6 нм, для синтеза с прерыванием через 10 с – около 1–2 нм, для синтеза с прерыванием через 30 с – 3–5 нм, для синтеза с предварительным высушиванием – 2–4 нм.

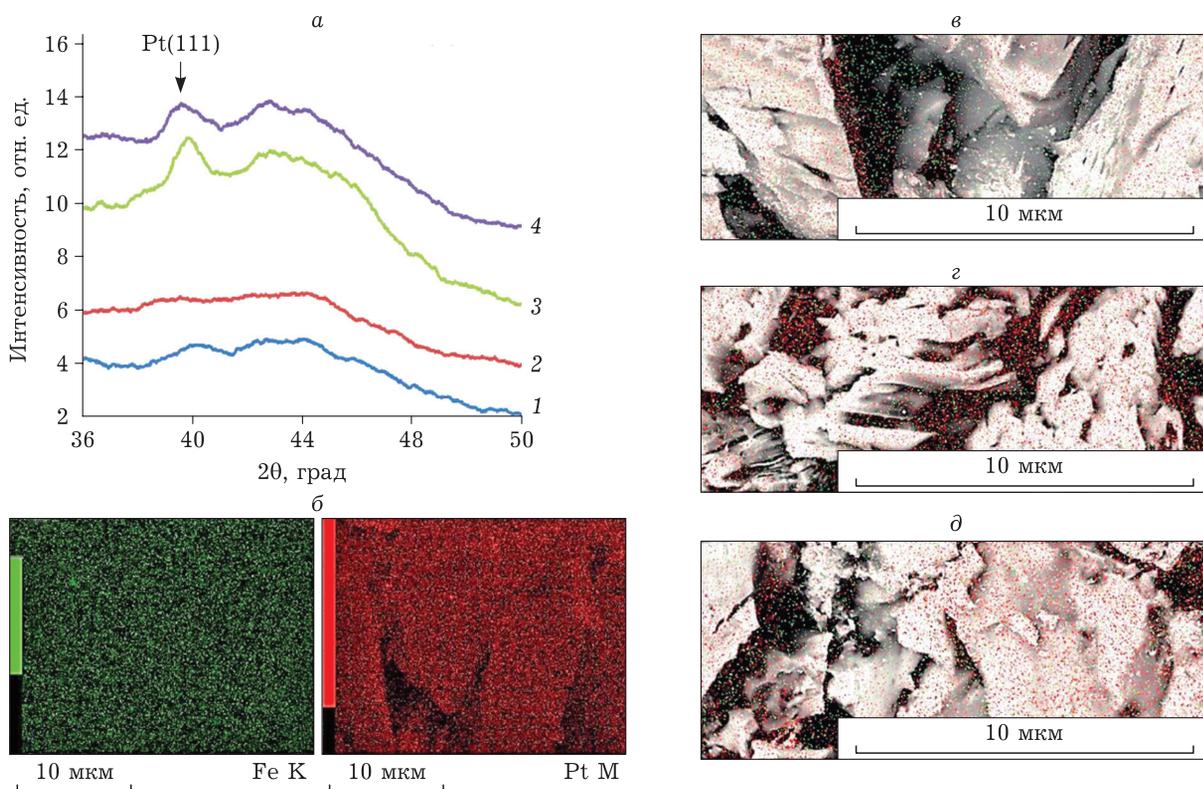


Рис. 1. Наноструктурированные композиты 1 мас. % (Fe-Pt)/C: а – дифрактограммы образцов NSC-2_10s_HCl_1:1 (1), NSC-3_10s_HCl_2:1 (2), NSC-4_30s_HCl_1:1 (3), NSC-5_dried_30s_HCl_1:1 (4); б – раздельное картирование основных элементов (Pt, Fe) для образца NSC-2_10s_HCl_1:1; в–д – микрофотографии с одновременным картированием элементов (Pt – красный, Fe – зеленый) образцов нанокompозитов NSC-2_10s_HCl_1:1 (в), NSC-4_30s_HCl_1:1 (г), NSC-5_dried_30s_HCl_1:1 (д).

Образцы, полученные без прерывания синтеза, на дифрактограммах имеют картину, качественно подобную образцам с прерыванием синтеза (30 с), т. е. через 30 с при заданных концентрациях и соотношениях компонентов реакция проходит практически полностью. Более низкая интенсивность и размытость рефлексов для образцов, полученных с прерыванием синтеза через 10 с, может быть обусловлена неполным реагированием прекурсоров с восстановителем или более высокой дисперсностью биметаллической фазы Fe-Pt на поверхности матрицы (меньшими размерами ОКР). При введении кислоты в соотношении 2 : 1 к количеству взятой щелочи (см. рис. 1, кривая 2), вероятно, из-за низкого процентного содержания биметаллов происходит частичное растворение металлической фазы (особенно железа), так как рефлексы биметаллической фазы Fe-Pt (твердых растворов, интерметаллидов) практически не проявляются (в том числе экранируются и рефлексы матрицы). Поэтому в работе главным образом приведены результаты для систем, полученных с прерыванием реакции при соотношении HCl/NaOH = 1 : 1.

Сканирующая электронная микроскопия

На рис. 1, б–д представлены микрофотографии с картированием основных элементов (Pt, Fe). Данные о количественном содержании химических элементов с участков поверхности, приведенных на СЭМ-изображениях, представлены в табл. 1.

При рассмотрении микрофотографий видно, что платина и железо равномерно распределены на поверхности матрицы, нет образования агломератов. Наименьшие потери платины и железа (см. табл. 1.) наблюдались при времени реакции 30 с и для стандартного синтеза. Содержание и соотношение металлов практически соответствует заданным при синтезе значениям с учетом ошибки измерения.

Сопоставление данных СЭМ и РФА показало, что при выбранных соотношениях реагентов и температуре синтеза времени 30 с достаточно для полного протекания процесса, при этом формирование гидроксидов платины и железа идентифицировать не удастся. В основном, образование оксидно-гидроксидных фаз железа происходит в процессе отмывания и хранения

ТАБЛИЦА 1

Содержание основных элементов в образцах наноструктурированных композитов

Элемент	Содержание, мас. % / ат. %		
	NSC-1_st	NSC-2_10s_HCl_1:1	NSC-4_30s_HCl_1:1
C	84.32/89.11	84.11/88.82	84.21/88.97
Fe	0.08/0.02	0.03/0.01	0.05/0.01
Pt	1.33/0.08	0.89/0.06	1.12/0.07
H, O и др.	Возможные примеси: функциональные группы и примеси (минеральные компоненты) в углеродном материале, вода (влага), не полностью удаленные побочные продукты реакции и др.		

образцов, однако нельзя исключать, что железо может полностью не восстановиться, особенно при времени реакции 10 с. Для более точного определения состава фаз и механизма процесса в дальнейшем планируется проведение синтеза *in situ* с использованием синхротронного излучения или метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Распределение неоднородностей по размерам

Исходные экспериментальные и разностные кривые МУРР представлены на рис. 2, а, б. При нахождении разностного сигнала интенсивность рассеяния чистой матрицей САК дополнительно ослаблена (примерно на 40 %) для компенсации снижения контраста наноразмерных пор в НСК по сравнению с порами в исходной С-матрице САК.

При изучении интенсивности рассеяния экспериментальных кривых МУРР (см. рис. 2, ж) для всех исследованных образцов можно выделить постоянную компоненту (C_0), обусловленную неоднородностями, сопоставимыми с размерами отдельных атомов или молекул (например, “бесконечно тонкими”, по данным МУРР, атомными углеродными плоскостями, порами, каналами и т. п.). Следует отметить, что значения C_0 для образцов, синтезированных с прерыванием реакции путем добавления HCl (как при молярном соотношении HCl/NaOH, равном 1 : 1, так и при соотношении 2 : 1), существенно ниже (примерно на 40 %), чем значения C_0 для стандартного синтеза (без прерывания реакции) и для исходной матрицы САК. В экспериментах с другими НСК, например Au/САК [26, 36], величина C_0 также была максимальна для чистой матрицы и уменьшалась с ростом содержания наполнителя (Au). Это дало основание предположить, что величина C_0 обусловлена неоднородностями, принадлежащими только самой матрице САК, а наблюдаемое уменьшение связано, главным об-

разом, с ростом поглощения. Однако для вышеупомянутых двух образцов, полученных с прерыванием синтеза, ситуация аналогична лишь отчасти и более низкое значение C_0 , скорее всего, связано с уменьшением вклада наноразмерных пор из-за частичного заполнения наполнителем или примесями.

Интегральная интенсивность рассеяния ($\langle s^2 \rangle$) (см. рис. 2, е) для наноразмерной фракции примерно одинакова для образцов, полученных с прерыванием синтеза (0.69 и 0.66 отн. ед.), заметно больше для стандартного синтеза (0.75 отн. ед.) и меньше для чистой матрицы САК (0.65 отн. ед.). Для субмикронной фракции можно отметить незначительное уменьшение величины $\langle s^2 \rangle$ в ряду образцов: NSC-3_10s_HCl_2:1 → NSC-2_10s_HCl_1:1 → NSC-1_st → САК.

В наноразмерной области (см. рис. 2, в, з) положение первого максимума массовой функции распределения неоднородностей по размерам ($D_m(d)$) для матрицы САК и для НСК (как общий, так и разностный сигнал ($\Delta D_m(d)$)) совпадает (2.1 нм). Исключение составляет разностный сигнал полученного с прерыванием синтеза образца NSC-2_10s_HCl_1:1, для которого максимум явно смещен в область больших размеров (2.5–3 нм). Другие, более слабые, моды расположены в области 5, 7 и 10 нм. На рис. 2, д показаны разностные функции распределения неоднородностей по размерам в субмикронной области, которые выглядят довольно типично. Для образца стандартного синтеза можно отметить формирование новых неоднородностей в переходной области (до 100 нм). Отрицательный “завал” кривой $D_m(d)$ для матрицы САК при 120 нм, очевидно, обусловлен особенностями ее структуры (см. рис. 2, д, кривая 1) и практически нивелируется при построении разностного сигнала $\Delta D_m(d)$ для нанокompозитов (см. рис. 2, д, кривые 2–4). Предположительно, разностный сигнал, получаемый после вычитания фона матри-

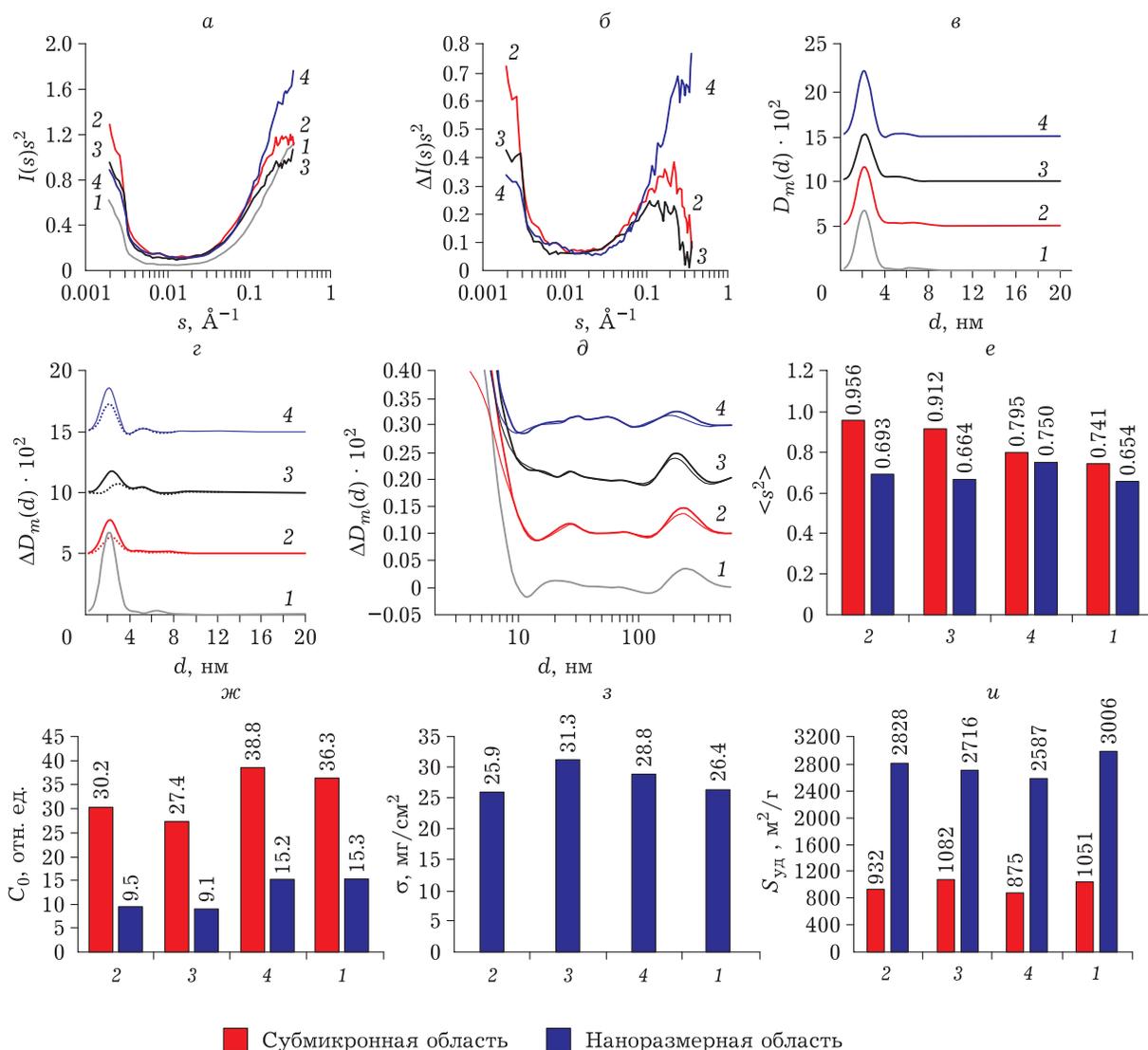


Рис. 2. Экспериментальные кривые МУРР для матрицы САК и нанокompозитов (а); разностный сигнал (б); ФРНР, сдвинутые по оси ординат, в наноразмерной области (в) и соответствующие разностные ФРНР для матрицы САК и нанокompозитов в наноразмерной (з) и субмикронной областях (д). Расчетные интегральные параметры МУРР: е – интегральная интенсивность рассеяния ($\langle s^2 \rangle$) композитом (парциальная); ж – постоянная компонента интенсивности рассеяния (C_0), характеризующая вклад аморфной компоненты; з – масса вещества на единицу поверхности (σ) в исследуемых образцах, определенная по коэффициентам пропускания; и – удельная поверхность ($S_{уд}$), рассчитанная по данным МУРР, где МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние света; ФРНР – функция распределения неоднородностей по размерам. Усл. обозн. образцов: 1 – матрица САК; 2 – NSC-3_10s_HCl_2:1; 3 – NSC-2_10s_HCl_1:1; 4 – NSC-1_st.

цы из функции распределения $D_m(d)$ для композита, обусловлен вкладом наполнителя.

Параметры пористой структуры

Изотермы адсорбции-десорбции азота на исследуемых образцах представлены на рис. 3, а. В табл. 2 приведены полученные текстурные параметры исследованных образцов: удельная поверхность, объемы пор, в том числе мезо- и микропор, а также ширина и средний диаметр пор.

Согласно полученным экспериментальным данным, можно заключить, что матрица САК и композиты на ее основе характеризуются микропористой структурой. Это следует из формы изотерм адсорбции-десорбции азота, которые относятся к I типу по классификации IUPAC, на что указывает почти горизонтальное плато. Кроме того, на изотермах наблюдаются петли капиллярно-конденсированного гистерезиса типа H4, когда ветви адсорбции и десорбции расположены близко друг от друга, что согласно клас-

сификации IUPAC также указывает на явное преобладание микропор и незначительное (относительно) количество мезопор.

На графиках дифференциальных функций распределения пор по размерам (см. рис. 3, в), полученных методом ВЈН (как по десорбционной, так и по адсорбционной ветвям), для всех композитов наблюдалась идентичная картина: отчетливо заметный сдвиг в область меньших размеров пор по сравнению с исходной матрицей САК, что может быть обусловлено блокировкой или декорированием поверхности доступных пор матрицы наночастицами биметаллов. При этом для всех композитов кривые располагались достаточно близко и практически сливались. Это обусловлено микропористостью и незначительным количеством мезопор матрицы САК.

На рис. 3, б представлены данные расчетов распределения пор по размерам, вычисленные по методу NLDFT. Видно, что формы кривых распределения, полученных методом NLDFT для матрицы САК и НСК на ее основе, качественно подобны. С уменьшением удельной поверхности образцов НСК по сравнению с матрицей САК наблюдается незначительное снижение интенсивности максимумов, но их положение остается при тех же значениях размеров пор. Это может указывать на декорирование преимущественно внешней поверхности САК и частично поверхности доступных для этого мезопор, снижение доли которых для НСК было отмечено на функциях распределения мезопор (по методу ВЈН).

Сопоставление распределения пор по размерам для матрицы САК, рассчитанного разными методами (см. рис. 3, в), показывает, что в методе ВЈН не учитываются микропоры, тогда как для данных систем вследствие явного преобладания микропористости основная часть пор менее 1.85 нм. Поэтому для данной матрицы и НСК на ее основе наиболее информативным методом для определения распределения пор по размерам является NLDFT. Ввиду явно преобладающей микропористости и практически полного отсутствия пор более 3 нм, а также малого количества пор размером 1.8–3 нм, для данной матрицы маловероятно формирование нанокристаллитов биметаллической фазы внутри пор, преимущественно будет наблюдаться образование металлической фазы на внешней поверхности. Кроме того, при создании электродных материалов СК следует учитывать, что основная часть пор будет недоступна для электролита и будут наблюдаться диффузионные ограничения, а следовательно – заметное падение емкости при

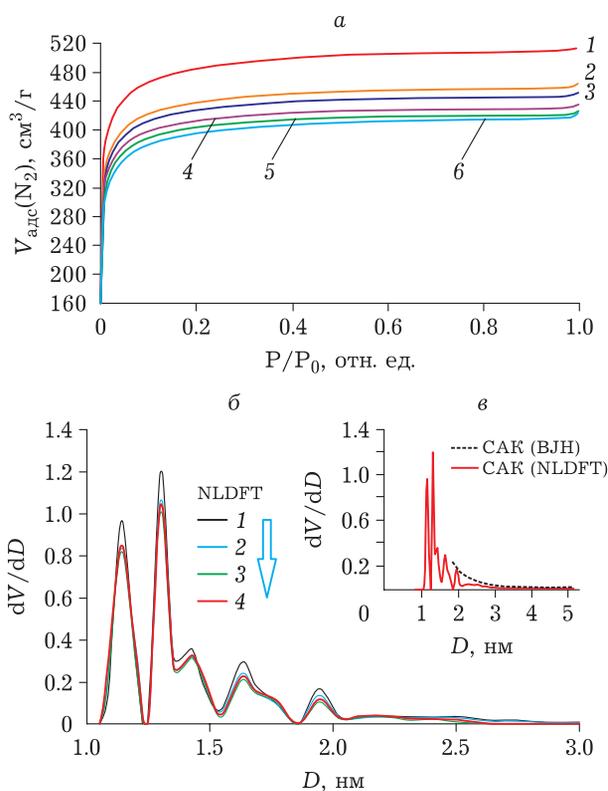


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) для исходной матрицы САК и нанокompозитов (1 – САК; 2 – NSC-5_dried_30s_HCl_1:1; 3 – NSC-3_10s_HCl_2:1; 4 – NSC-2_10s_HCl_1:1; 5 – NSC-4_30s_HCl_1:1; 6 – NSC-1_st); дифференциальные функции распределения пор по размерам (б), рассчитанные методом NLDFT после обработки экспериментальных изотерм адсорбции-десорбции азота образцов (1 – САК, 2 – NSC-3_10s_HCl_2:1; 3 – NSC-2_10s_HCl_1:1; 4 – NSC-4_30s_HCl_1:1); сопоставление дифференциальных распределений пор по размерам в исходной матрице САК (в), рассчитанных методом NLDFT и ВЈН (по ветви десорбции).

повышении скорости сканирования потенциала. Именно поэтому композиты с более высоким содержанием наполнителя в работе не рассматривались, так как предварительные опыты показали их достаточно низкую эффективность в качестве электродов СК.

Электроемкостные исследования ячеек в сульфатно-натриевом электролите

Были исследованы электрохимические характеристики ячеек в электролите на основе 20 % раствора Na_2SO_4 , подкисленного H_2SO_4 до $pH \sim 3$. Кривые ЦВА симметричной ячейки с САК-электродами и асимметричной ячейки с рабочим электродом на основе композита NSC-2_10s_HCl_1:1 в электролите на основе подкисленного серной кислотой (до $pH \sim 3$) раствора Na_2SO_4 представлены на рис. 4, а, б. Зависимости удельной емкости электродов от скорости

ТАБЛИЦА 2

Текстурные характеристики исходной матрицы САК и синтезированных образцов наноструктурированных композитов

Параметр	Образец					
	САК	NSC-1_st	NSC-2_10s_ HCl_1:1	NSC-3_10s_ HCl_2:1	NSC-4_30s_ HCl_1:1	NSC-5_dried_30s_ HCl_1:1
$S_{уд}$ (БЕТ), м ² /г	1836	1516	1600	1654	1557	1697
$S_{микро}$ (t-plot), м ² /г	1506	1140	1326	1366	1279	1406
$S_{внеш}$ (t-plot), м ² /г	329	376	273	287	278	291
$S_{мезо}$ (ВЖ), м ² /г	176	286	265	279	267	284
$V_{общ}$, см ³ /г	0.792	0.648	0.669	0.693	0.655	0.713
$V_{микро}$ (t-plot), см ³ /г	0.604	0.448	0.517	0.534	0.500	0.548
$V_{мезо}$ (ВЖ), см ³ /г	0.165	0.172	0.154	0.162	0.154	0.168
$D_{ср}$ (БЕТ; $4V_{адс}/S_{уд}$), нм	1.72	1.71	1.67	1.68	1.68	1.68
$D_{мезо}$ (ВЖ), нм	2.44	2.41	2.32	2.32	2.31	2.36

Примечание. $S_{уд}$ (БЕТ) – общая удельная поверхность, оцененная по методу БЕТ; $S_{микро}$ (t-plot) – площадь поверхности микропор; $S_{внеш}$ (t-plot) – удельная площадь внешней поверхности; $S_{мезо}$ (ВЖ) – площадь поверхности пор с размерами 1.7–300 нм, оцененная по изотермам адсорбции-десорбции азота; $V_{общ}$ – общий объем пор, рассчитанный по изотерме адсорбции-десорбции азота с использованием одноточечного метода БЕТ (адсорбционная ветвь получена при $P/P_0 = 0.99$, учитываются поры с размерами до 198.9 нм, десорбционная ветвь получена при $P/P_0 = 0.98$, учитываются поры с размерами до 91.8 нм); $V_{микро}$ (t-plot) – объем микропор; $V_{мезо}$ (ВЖ) – объем мезопор и макропор диаметром от 1.7 до 300 нм, рассчитанный по методу ВЖ по десорбционной ветви; $D_{ср}$ (БЕТ) – средняя ширина пор, которую оценивали по формуле: $D_{ср} = 4V_{адс}/S_{уд}$, где $V_{адс}$ – объем адсорбированного образцом азота, см³/г; $D_{мезо}$ (ВЖ) – средний диаметр мезопор (без учета микропор), рассчитанный по методу ВЖ.

сканирования потенциала и диаграммы Найквиста ячеек СК приведены на рис. 4, в, г.

Видно (см. рис. 4, в), что в сульфатном электролите емкость образцов НСК, полученных по стандартной методике (кривая 2), незначительно отличается от емкости САК-электродов (кривая 1). Для НСК, синтезированных с прерыванием реакции, наблюдается более заметное увеличение емкости особенно в области высоких скоростей сканирования потенциала. Наиболее высокие значения удельной электрической емкости отмечены для образцов НСК, полученных в условиях с прерыванием синтеза через 10 с, тогда как для образцов НСК, полученных с прерыванием синтеза через 30 с, электроемкостные характеристики незначительно уступают. Это может быть обусловлено более высокой дисперсностью наполнителей и меньшей блокировкой доступных для электролита пор С-матрицы при прерывании синтеза через 10 с. Для электродного материала NSC-2_10s_HCl_1:1 (см. рис. 4, в) при скорости сканирования 2.5 мВ/с удельная емкость электрода (228 Ф/г) в 1.2 раза выше, чем у матрицы САК (185 Ф/г), при 300 мВ/с (40 Ф/г) – в 1.9 выше, чем у этой же матрицы (20.7 Ф/г). Для образца NSC-1_st, полученного по методике стандартного синтеза без прерывания реакции, удельная емкость электрода при скорости сканирования 2.5 мВ/с составила 196.4 Ф/г и при 300 мВ/с – 24 Ф/г,

что соответственно в 1.06 и 1.16 раза больше, чем у матрицы САК.

При сопоставлении диаграмм Найквиста ячеек видно (см. рис. 4, г), что для НСК-электродов наблюдается уменьшение сопротивления на границе раздела фаз и сопротивления переноса заряда, особенно для образца NSC-2_10s_HCl_1:1 (HCl/NaOH = 1 : 1) примерно в 2–3 раза. Это обусловлено снижением контактного сопротивления и улучшения токосъема в целом.

Также отметим, что на кривых исследуемых объектов практически не заметно явлений электрокатализа в виде соответствующих максимумов. Это может быть связано с тем, что токи, обусловленные накоплением заряда в двойном электрическом слое выше, чем токи, обусловленные электрокатализом.

Электрохимические исследования ячеек в щелочном и слабокислом электролитах

Были исследованы электрохимические характеристики ячеек в щелочном (6 М КОН) и слабокислом (0.5 мМ H₂SO₄) электролитах. Кривые ЦВА симметричной ячейки с электродами на основе САК и асимметричной ячейки с рабочим электродом на основе NSC-2_10s_HCl_1:1 с использованием в качестве электролита 6 М водного раствора КОН представлены на рис. 5, а, б.

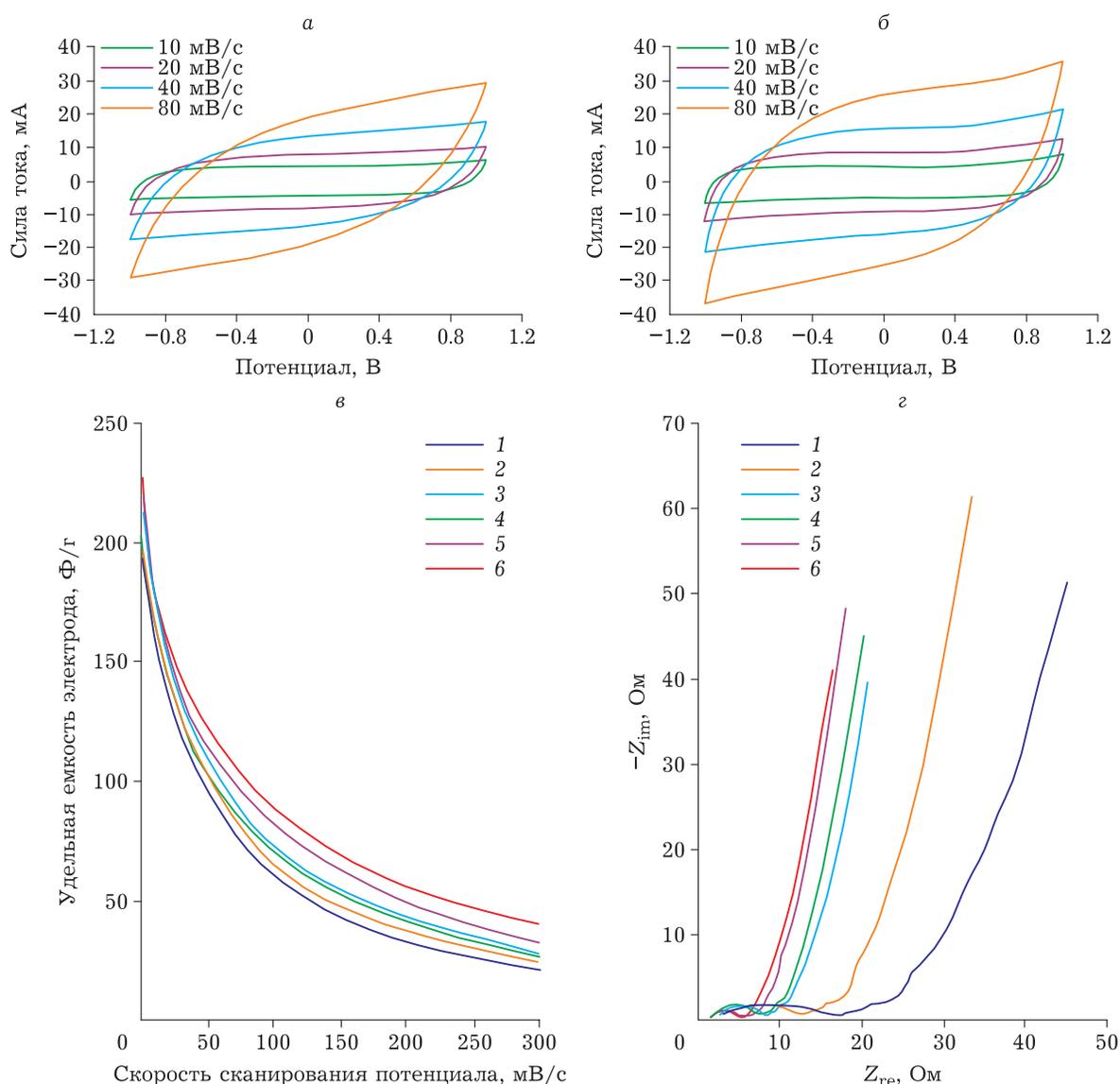


Рис. 4. ЦВА-кривые при разной скорости развертки потенциала ячеек суперконденсаторов с рабочими электродами на основе САК (а) и NSC-2_10s_HCl_1:1 (б) в сульфатно-натриевом электролите (20 % Na_2SO_4 ; H_2SO_4 до pH 3), в качестве противоэлектрода – САК. Зависимости удельной электрической емкости электродов от скорости сканирования потенциала (в) и диаграммы Найквиста ячеек суперконденсаторов (г). Материалы рабочего электрода: 1 – САК; 2 – NSC-1_st; 3 – NSC-4_30s_HCl_1:1; 4 – NSC-5_dried_30s_HCl_1:1; 5 – NSC-3_10s_HCl_2:1; 6 – NSC-2_10s_HCl_1:1.

Зависимости удельной емкости электрода от скорости сканирования потенциала и диаграммы Найквиста ячеек приведены на рис. 5. в, г.

Очевидно, что, как и при использовании сульфатно-натриевого электролита, в щелочном электролите (6 М КОН) нанокондиты, полученные в случае прерывания реакции через 10 с путем введения кислоты ($\text{NaOH}/\text{HCl} = 1 : 2$), имеют лучшие электроемкостные характеристики при низких скоростях сканирования потенциала, а при высоких – незначительно уступают образцу, полученному при соотношении $\text{NaOH}/\text{HCl} = 1 : 1$ (см. рис. 5, в, кривые 5 и 6 соответ-

ственно). Следует отметить, что в растворе 6 М КОН емкость выше, чем в растворе 20 % Na_2SO_4 (с добавлением H_2SO_4 до pH ~3). При скорости сканирования 2.5 мВ/с удельная емкость электрода на основе NSC-2_10s_HCl_1:1 составила 500 Ф/г, что в 1.6 раз выше, чем у САК (303 Ф/г); для стандартного синтеза при скорости сканирования 2.5 мВ/с удельная емкость (320 Ф/г) близка к емкости САК. При скорости сканирования 300 мВ/с для электродного материала NSC-2_10s_HCl_1:1 удельная емкость составила 54 Ф/г, что в 3.4 раза выше, чем у матрицы САК (15.7 Ф/г); для электродного материала, по-

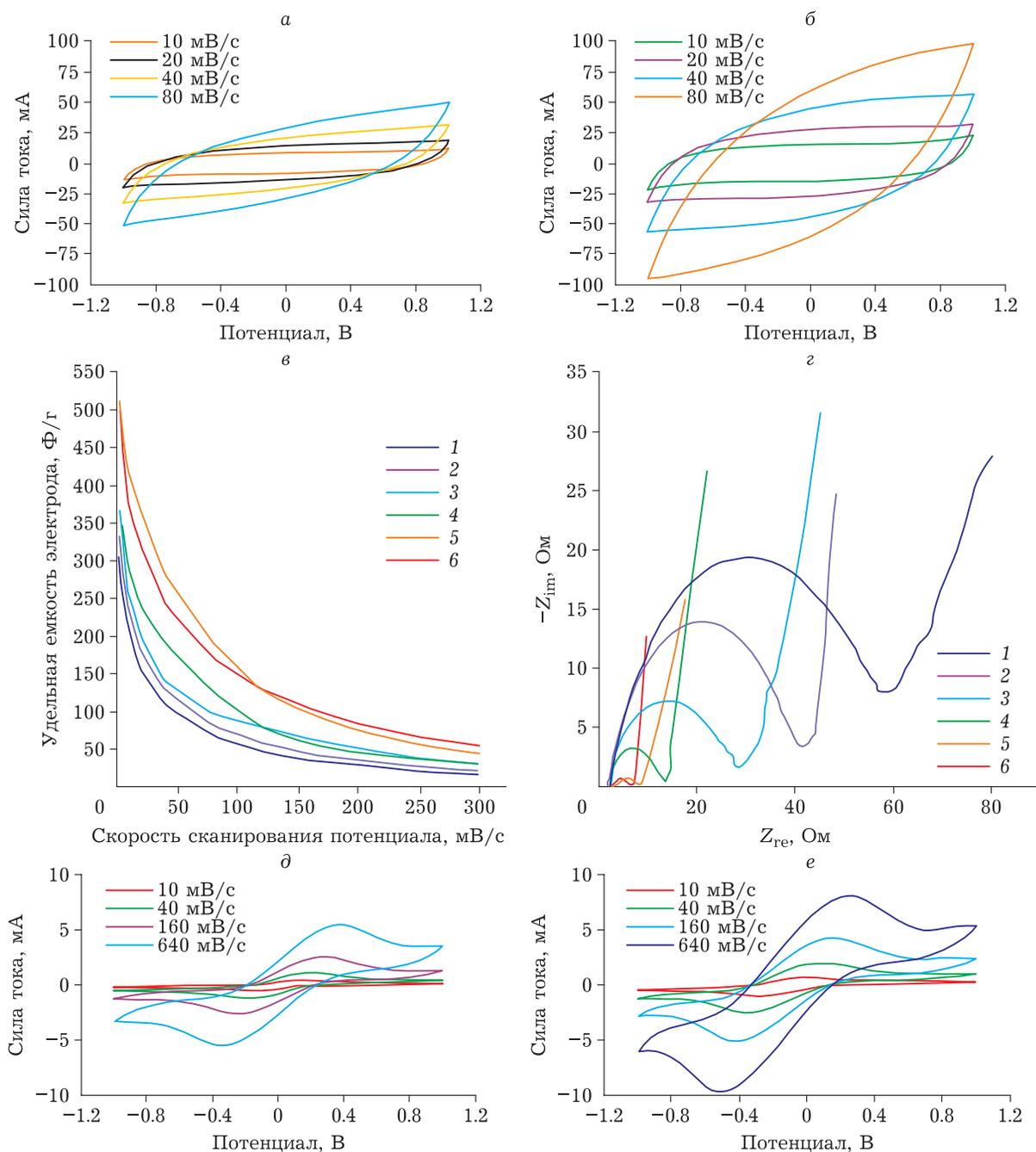


Рис. 5. ЦВА-кривые при разной скорости развертки потенциала симметричной ячейки с электродами на основе САК (а), асимметричной ячейки с рабочим электродом на основе NSC-2_10s_HCl_1:1 (б). Зависимости удельной электрической емкости от скорости сканирования потенциала (в) и диаграммы Найквиста (г) образцов: 1 – матрица САК; 2 – NSC-1_st; 3 – NSC-4_30s_HCl_1:1; 4 – NSC-5_dried_30s_HCl_1:1; 5 – NSC-3_10s_HCl_2:1; 6 – NSC-2_10s_HCl_1:1. ЦВА-кривые при разной скорости развертки потенциала симметричной ячейки с САК-электродами (д) и асимметричной ячейки (е) с рабочим электродом NSC-2_10s_HCl_1:1 (0,5 мМ раствор H_2SO_4 в качестве электролита) в потенциальном окне от -1 до 1 В.

лученного по методике стандартного синтеза, емкость сопоставима с емкостью матрицы (17,4 Ф/г).

При сопоставлении диаграмм Найквиста (см. рис. 4, г и рис. 5, г) следует отметить, что сопротивление переноса заряда в щелочном электролите выше, чем при использовании сульфатно-

натриевого электролита. Это и объясняет более заметное падение емкости при увеличении скорости сканирования потенциала (с 2,5 до 300 мВ/с).

Для оценки вклада серной кислоты при использовании натрий-сульфатного электролита было проведено циклирование ячейки с образ-

цом композита NSC-2_10s_HCl_1:1 с использованием разбавленного раствора (0.5 мМ) серной кислоты, (рН 3). Результаты представлены на рис. 5, д, е.

Видно, что при использовании серной кислоты в качестве электролита на кривых ЦВА наблюдаются пики, которые согласно их расположению могут отвечать за электрокаталитическое разложение воды с выделением водорода или псевдоемкость, обусловленную окислительно-восстановительными электродными реакциями с участием железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены НСК на основе углеродной матрицы – 1 мас. % (Fe–Pt)/САК, где молярное соотношение Pt/Fe = 9 : 1 – восстановлением растворов прекурсоров щелочным раствором гидразингидрата на поверхности углеродной матрицы. Изучено влияние процессов формирования биметаллической фазы при синтезе. Для этого проведены синтезы НСК с прерыванием реакции через 10 и 30 с путем полного перенесения реакционной среды в емкость с разбавленным раствором HCl, охлажденным до 2–3 °С. Установлено, что при предварительной покапельной пропитке матрицы раствором прекурсора и высушивании даже при времени синтеза 30 с получают более высокодисперсные системы, которые обладают улучшенными электроемкостными характеристиками по сравнению с исходной матрицей и образцом НСК, полученным в условиях стандартного синтеза. Наиболее высокие значения удельной емкости достигнуты для образцов, полученных с прерыванием синтеза через 10 с, в электрохимических ячейках с электролитом на основе 6 М КОН. Так, при скорости сканирования 2.5 мВ/с для двух образцов электродных материалов на основе НСК, различающихся количеством добавленной кислоты, удельная емкость в 1.6–1.7 раза выше, чем для электродных материалов на основе матрицы САК. При скорости сканирования потенциала 300 мВ/с удельная емкость образцов НСК, полученных с прерыванием синтеза при добавлении разбавленного раствора кислоты (молярное соотношение HCl/NaOH = 1 : 1 и 2 : 1), выше в 3.4 и 2.7 раза соответственно по сравнению с исходной углеродной матрицей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00356, <https://rscf.ru/project/23-13-00356>.

Исследования проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Si F., Wang S., Zhang Y., Xue R., Lv Y., Chen G., Gao D. Lattice distortion and elemental synergy in platinum-based high-entropy alloy boosts liquid fuels electrooxidation // *Chem. Eng. J.* 2024. Vol. 494. Art. 153213.
- 2 Javani F., Sebt S. A., Khajehnezhad A., Aezami A. The effect of CoPt₃ sublayer on the formation of fct-L1₀ FePt nanoparticles in direct synthesis method // *Phys. Scr.* 2024. Vol. 99, No. 8. Art. 085928.
- 3 Aledealat K., Aladerah B., Obeidat A., Qaseer M.-K., Rashwadeh A.-M. M. Structural, electronic, and magnetic properties of X₃Pt and XPt₃ (X = Fe, Co, or Ni) alloys: density functional theory and Monte Carlo simulation // *Physica B.* 2023. Vol. 651. Art. 414615.
- 4 Yu G., Cheng T., Zhang X. Exploring the structural stability and related physical properties of FePt₂ alloys // *Physica B.* 2024. Vol. 680. Art. 415833.
- 5 Захаров Н. С., Пугачев В. М., Захаров Ю. А., Попова А. Н. Богатый платиной твердый раствор в наноструктурированной системе FePt // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2021. Т. 29, № 5. С. 550–556.
- 6 Labyad N. A., Qachaou A., Fahmi A., Fahoume M. Dynamic and magnetic properties of excited magnons in tetragonal fcc Fe_xPt_{1-x}/SiO multilayer alloys // *Comput. Mater. Sci.* 2024. Vol. 243. Art. 113141.
- 7 Marchenko N., Lacroix L.-M., Ratel-Ramond N., Leitner W., Bordet A., Tricard S. Bimetallic Fe_xPt_{100-x} nanoparticles immobilized on supported ionic liquid phases as hydrogenation and hydrodeoxygenation catalysts: influence of the metal content on activity and selectivity // *ACS Appl. Nano Mater.* 2023. Vol. 6, No. 21. P. 20231–20239.
- 8 Giltinan J., Sridhar V., Bozuyuk U., Sheehan D., Sitti M. 3D microprinting of iron platinum nanoparticle-based magnetic mobile microrobots // *Adv. Intell. Syst.* 2021. Vol. 3, No. 1. Art. 2000204.
- 9 Sun X., Sun J., Hu J., Yuan G., Han J., Guo R. Dictating catalytic performance of platinum-iron nanoparticle by regulating its heterogeneous interface and stability // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. Vol. 608, Part 2. P. 1463–1470.
- 10 Mirshokraee S. A., Muhyuddin M., Orsilli J., Berretti E., Lavacchi A., Vecchio L. C., Baglio V., Viscardi R., Zaffora A., Di Franco F., Santamaria M., Olivi L., Pollastri S., Santoro C. Mono-, bi- and tri-metallic Fe-based platinum group metal-free electrocatalysts derived from phthalocyanine for oxygen reduction reaction in alkaline media // *Nanoscale.* 2024. Vol. 16, No. 13. P. 6531–6547.
- 11 Yang Q., Zhang S., Wu F., Zhu L., Li G., Chen M., Pei A., Feng Y. Efficient and stable PtFe alloy catalyst for electrocatalytic methanol oxidation with high resistance to CO // *J. Energy Chem.* 2024. Vol. 90. P. 327–336.
- 12 Zhuo H., Yang T., Liu H., Xiao Z., Liu X., Song J., Jiang B., Chen W., Liu H., Chen Y. A facile dual isolation and protection strategy for preparation of PtFe intermetallic compound in biomass-derived carbon with high activity and durability for pH-universal bifunctional electrocatalysts // *J. Power Sources.* 2024. Vol. 606. Art. 234569.
- 13 Meng C., Wang X., Li Z., Wu C., Chang L., Liu R., Pei W. Synthesis of FeCoNiCuPt high-entropy alloy nanoparticle electrocatalysts with various Pt contents by a solid-state reaction method // *Mater. Adv.* 2024. Vol. 5, No. 2. P. 719–729.
- 14 Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Додонов В. Г., Иванова Н. В., Лобанов А. А., Троснянская Т. О., Исмагилов З. Р.

- Морфология и электроемкостные свойства наноструктурированных композитов PtM/МУНТ (M = Fe, Co) на основе углеродных нанотрубок // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28, № 5. С. 457–466.
- 15 Okafor A., Shelton W. A., Xu Y. Hydrogen adsorption on ordered and disordered Pt–Fe and Pt–Co alloys // *J. Phys. Chem. C*. 2024. Vol. 128, No. 27. P. 11145–11158.
 - 16 Zakharov N. S., Tikhonova I. N., Zakharov Yu. A., Popova A. N., Pugachev V. M., Russakov D. M. Study of the Pt-rich nanostructured FePt and CoPt alloys: oddities of phase composition // *Lett. Mater.* 2022. Vol. 12, No. 4 (48). P. 480–485.
 - 17 Yang X., Zhang W., Wang Y., Du M., Feng S. First-principles investigation of martensitic phase transitions in platinum-rich full-Heusler alloys // *Mater. Today Commun.* 2020. Vol. 24. Art. 101012.
 - 18 Zakharov Yu. A., Popova A. N., Pugachev V. M., Zakharov N. S., Tikhonova I. N., Russakov D. M., Dodonov V. G., Yakubik D. G., Ivanova N. V., Sadykova L. R. Morphology and phase compositions of FePt and CoPt nanoparticles enriched with noble metal // *Materials*. 2023. Vol. 16, No. 23. Art. 7312.
 - 19 Eshghi A., Kheirmand M., Sabzehmeidani M. M. Platinum–iron nanoparticles supported on reduced graphene oxide as an improved catalyst for methanol electro oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, No. 12. P. 6107–6116.
 - 20 Sripada R., Parambath V. B., Baro M., Nair S. P. N., Sundara R. Platinum and platinum–iron alloy nanoparticles dispersed nitrogen-doped graphene as high performance room temperature hydrogen sensor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40, No. 32. P. 10346–10353.
 - 21 Lokteva E. S., Shishova V. V., Maslakov K. I., Golubina E. V., Kharlanov A. N., Rodin I. A., Vokuev M. F., Filimonov D. S., Tolkachev N. N. Bimetallic PdFe catalysts in hydrodechlorination of diclofenac: influence of support nature, metal deposition sequence and reduction condition // *Appl. Surf. Sci.* 2023. Vol. 613. Art. 156022.
 - 22 Sapkota P., Lim S., Aguey-Zinsou K.-F. Superior performance of an iron-platinum/vulcan carbon fuel cell catalyst // *Catalysts*. 2022. Vol. 12, No. 11. Art. 1369.
 - 23 Yoo T. Y., Yoo J. M., Sinha A. K., Bootharaju M. S., Jung E., Lee H. S., Lee B.-H., Kim J., Antink W. H., Kim Y. M., Lee J., Lee E., Lee D. W., Cho S.-P., Yoo S. J., Sung Y.-E., Hyeon T. Direct synthesis of intermetallic platinum–alloy nanoparticles highly loaded on carbon supports for efficient electrocatalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, No. 33. P. 14190–14200.
 - 24 Zhou N., Li Y. PtFe and Fe₃C nanoparticles encapsulated in Fe–N-doped carbon bowl toward the oxygen reduction reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. Vol. 48, No. 36. P. 13591–13602.
 - 25 Zakharov Yu. A., Ivanova N. V., Simenyuk G. Y., Lomakin M. V., Sergina T. O., Kachina E. V., Dodonov V. G. Morphology and electrochemical properties of composites based on multi-wall carbon nanotubes filled with gold and manganese oxides nanoparticles // *Lett. Mater.* 2023. Vol. 13, No. 4s. P. 481–487.
 - 26 Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Сергина Т. О., Ларищев Т. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Зыков И. Ю. Наноструктурированные композиты на основе матриц, полученных из каменноугольного сырья, для создания электродных материалов суперконденсаторов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2023. Т. 31, № 5. С. 509–523.
 - 27 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. Art. 012028.
 - 28 Иванова Н. В., Лобанов А. А., Емельянова В. С., Ваничева А. А., Захаров Ю. А. Электрохимический отклик наноструктурированных систем железо–платина, полученных методом потенциостатического осаждения // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26, № 6. С. 635–639.
 - 29 Федорова Н. И., Зыков И. Ю., Исмагилов З. Р. Технологические свойства углей и текстурные характеристики углеродных сорбентов, получаемых на их основе // *Кокс и химия*. 2022. № 5. С. 42–47.
 - 30 Додонов В. Г., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Васильева О. В. Выявление особенностей строения поверхности наноразмерных металлических частиц по данным малогоуглового рентгеновского рассеяния // *Перспективные материалы*. 2016. № 6. С. 68–82.
 - 31 Nirschl H., Guo X. Characterisation of structured and functionalised particles by small-angle X-ray scattering (SAXS) // *Chem. Eng. Res. Des.* 2018. Vol. 136. P. 431–446.
 - 32 Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles / V.-D. Hodoroba, W. E. S. Unger, A. G. Shard (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 2020. P. 173–183.
 - 33 Garrido-Regife L., Rivero-Antúnez P., Morales-Flórez V. The dispersion of carbon nanotubes in composite materials studied by computer simulation of Small Angle Scattering // *Physica B*. 2023. Vol. 649. Art. 414450.
 - 34 Pang P., Han H., Hu L., Guo C., Gao Y., Xie Y. The calculations of pore structure parameters from gas adsorption experiments of shales: which models are better? // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2021. Vol. 94. Art. 104060.
 - 35 Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization / M. Inagaki, F. Kang (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 227–247.
 - 36 Zakharov Yu. A., Simenyuk G. Yu., Sergina T. O., Ivanova N. V., Larichev T. A., Zykov I. Yu., Dudnikova Yu. N. Carbon matrix nanostructured composites as a new type of supercapacitor electrode materials // *Lett. Mater.* 2023. Vol. 13, No. 1. P. 20–27.