

10,11,12

Влияние мелкодисперсного технического углерода на электрохимические свойства полианилина

© И.А. Лобов¹, С.Н. Несов¹, Е.А. Дроздова^{2,3}

¹ Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

² Омский государственный технический университет,
Омск, Россия

³ ООО „Омсктехуглерод“,
Омск, Россия

E-mail: LI_87@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 июля 2024 г.

В окончательной редакции 6 августа 2024 г.

Принята к публикации 8 августа 2024 г.

Получены трехкомпонентные электродные материалы на основе композита полианилина с многостенными углеродными нанотрубками и технического углерода, перспективные для электродов суперконденсаторов. Предложенный в работе метод позволяет достичь равномерного распределения полианилина по поверхности частиц технического углерода в виде слоев толщиной ~ 5 nm, что обеспечивает высокую пористость и удельную площадь поверхности. Показано, что наличие технического углерода в составе материала приводит к снижению степени дефектности структуры полимера. С ростом доли технического углерода повышаются электрохимические характеристики электродных материалов: скоростная способность электродов (до 81%) и их циклическая стабильность (92%) по сравнению с композитом, не содержащим технический углерод (25 и 78%, соответственно).

Ключевые слова: композиты, РФЭС, циклическая вольтамперометрия, удельная емкость.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58785.188

1. Введение

Разработка высокоэффективных устройств накопления и хранения энергии является одним из путей преодоления энергетического кризиса и решения экологических проблем. Суперконденсаторы (СК) обладают высокой удельной мощностью, длительным сроком службы, эксплуатационной и экологической безопасностью благодаря возможности использования нетоксичных и негорючих компонентов. По своим емкостным характеристикам СК уступают литий-ионным аккумуляторам. Уменьшить разницу в характеристиках можно путем использования материалов, обладающих псевдоемкостными свойствами. В таких материалах накопление энергии осуществляется за счет обратимых фарадеевских окислительно-восстановительных реакций (ОВР) [1,2].

Одним из таких материалов является проводящий полимер полианилин (ПАНИ, PANI). Его полимерная цепь состоит из N-фенил-п-фенилендиаминных и хинондиминных блоков. В зависимости от их соотношения выделяют три основные формы ПАНИ: лейкоэмералдин (неокисленная форма), эмералдин (полуокисленная форма) и пернигранилин (полностью окисленная форма). Переход между этими формами приводит к накоплению заряда. Максимальная теоретическая емкость ПАНИ составляет около 2000 F/g [3], однако на практике достичь ее не удается по ряду причин. Одной из основных является недостаточно высокая удельная пло-

щадь поверхности и относительно низкая электропроводность. Кроме того, использование ПАНИ ограничено его физическими свойствами: низкой пластичностью, механической стабильностью, плохой растворимостью в большинстве растворителей [4]. Создание композитов на основе ПАНИ и различных проводящих углеродных материалов с высокой удельной площадью поверхности позволяет более эффективно использовать полимер для различных приложений, в том числе для СК [5,6]. Проводящие углеродные материалы, как и ПАНИ, обладают сопряженной π -системой электронов (sp^2 -углерод). Это способствует формированию нековалентных связей между компонентами композитов при их взаимодействии ($\pi-\pi^*$ -стэкинг) [7]. При этом морфология и структура, а также свойства ПАНИ существенно зависят от структуры углеродного темплата, на котором происходит полимеризация.

В настоящей работе предложен двухэтапный метод формирования электродных материалов для СК на основе ПАНИ, многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ, CNT) и высокодисперсного электропроводного технического углерода (ТУ). На первом этапе осуществлялась полимеризация анилина на поверхности МУНТ, обладающих достаточно высокой степенью упорядоченности углеродной sp^2 -структуры. На втором этапе осуществлялся перенос сформированного ПАНИ на поверхность ТУ. Такой подход позволил сформировать композиты, содержащие низкодефектный ПАНИ и

обладающие высокой удельной площадью поверхности и электропроводностью.

2. Эксперимент

Синтез композита ПАНИ с МУНТ (PANI/CNT) осуществлялся методом *in situ* химической окислительной полимеризации анилина в соляной кислоте. МУНТ марки МУНТ-1 (ФИЦ ИК СО РАН) диспергировались ультразвуком в 1 М HCl в течение 1 h для разделения жгутов из МУНТ, образующихся в процессе синтеза нанотрубок. К этой суспензии добавлялся свежеперегнаный анилин в количестве в 10 раз больше массы МУНТ. После этого колба с реагентами помещалась на магнитную мешалку с ледяной баней. После охлаждения раствора до 0°C к нему при постоянном перемешивании (1000 min⁻¹) по каплям добавлялся персульфат аммония (ПСА), растворенный в 1 М HCl. Температура раствора и скорость его перемешивания поддерживались постоянными на протяжении всего времени синтеза композита. Спустя 4 h продукт реакции отфильтровывался через воронку Бюхнера и отмывался дистиллированной водой, этиловым спиртом и ацетоном для удаления низкомолекулярных олигомеров ПАНИ и непрореагировавших реагентов. Полученный порошок сушился при давлении ~ 1 Pa и температуре 80°C в течение 4 h.

В полученном композите ПАНИ находится в форме электропроводящей эмералдиновой соли, которая обладает крайне низкой растворимостью в большинстве растворителей. Для превращения ПАНИ в растворимую форму эмералдинового основания композит дедопировался в слабом растворе аммиака в течение 24 h при комнатной температуре. Далее композит отмывался водой до полного удаления аммиака и сушился при давлении ~ 1 Pa и температуре 80°C в течение 4 h.

Далее к навеске полученного композита в стеклянной пробирке был добавлен 1-метил-2-пирролидон (НМП) для растворения полимера. Спустя 15 h к раствору, отличающемуся темно-синим оттенком, добавлялся технический углерод марки OMCARB CH-1000 (ООО „Омсктехуглерод“) в количестве 200, 300 и 500% по массе относительно композита. Данная марка сверхпроводящего ТУ имеет следующие характеристики: удельная площадь поверхности ~ 1100 м²/g и размер частиц ~ 28 nm. Для диспергирования ТУ полученная суспензия подвергалась воздействию ультразвука в течение 1 h и далее выдерживалась на воздухе при комнатной температуре с периодическим перемешиванием. Спустя 24 h во всех трех пробирках наблюдался прозрачный цвет растворителя. Это свидетельствует о том, что весь растворенный ПАНИ перераспределился по поверхности ТУ. Полученные трехкомпонентные композиты ПАНИ/МУНТ/ТУ (условно обозначенные С+2СВ, С+3СВ и С+5СВ, что соответствует массовому содержанию ТУ 200, 300 и 500%) отмывались через воронку Бюхнера и сушились при давлении ~ 1 Pa и температуре 80°C в течение 4 h.

В случае композита с наименьшим содержанием ТУ (С+2СВ) после отмывки на фильтровальной бумаге можно было наблюдать легкий, едва уловимый глазом синий оттенок, свидетельствующий о следовых количествах растворенного в НМП ПАНИ. Таким образом, добавление такого количества ТУ к используемому в работе композиту PANI/CNT является минимально необходимым для осаждения всего полимера из раствора при данных условиях.

Для формирования электродов к композитам PANI/CNT и ПАНИ/МУНТ/ТУ в качестве связующего добавлялся поливинилиденфторид в количестве 10% по массе, предварительно растворенный в НМП. Электроды изготавливали путем прокатывания приготовленной массы с помощью валика. Полученный слой толщиной около 0.5 mm нарезался на электроды размером 5 × 10 mm, которые сушились при давлении ~ 1 Pa и температуре 110°C в течение 16 h. Непосредственно перед проведением электрохимических испытаний электроды выдерживались в 1 М HCl в течение 30 min для смачивания, а также допирования ПАНИ.

Электрохимические исследования проводились методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате Р-40Х (Элинс, Россия) в трехэлектродной ячейке с платиновым противозлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения. В качестве электролита использовалась 1 М HCl. Перед измерением кривых ЦВА электроды стабилизировались в потенциостатическом режиме при скорости развертки потенциала 40 mV/s. Измерения проводились при скоростях развертки потенциала от 0.2 до 10 mV/s в окне потенциала от 0 до 0.8 V. Удельная емкость (C_s) электродов рассчитывалась по формуле

$$C_s = \frac{\int IdU}{2 \cdot m \cdot v \cdot \Delta U}, \quad (1)$$

где I — ток (A), m — масса электрода (g), v — скорость развертки потенциала (V/s), ΔU — окно потенциала (V) [8]. Здесь интеграл численно равен полной площади, ограниченной кривой ЦВА в окне потенциала от 0 до 0.8 V.

Морфология полученных материалов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM 6610-LV (ОмЦКП СО РАН, Омск) при значении ускоряющего напряжения 20 kV.

Анализ химического состояния и элементного состава композитов проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерение спектров РФЭС проводилось с применением немонахроматического рентгеновского Al-K α -излучения с энергией фотонов 1486.6 eV (спектрометр LAS 3000, ОНЦ СО РАН) при давлении в камере анализа ~ 2 · 10⁻⁶ Pa. Эффективная глубина анализа составляла ~ 5 nm. Анализ полученных спектров был проведен с использованием специализированного программного обеспечения CASA XPS. При разложении C1s-спектров компонент, отвечающий состояниям sp^2 -

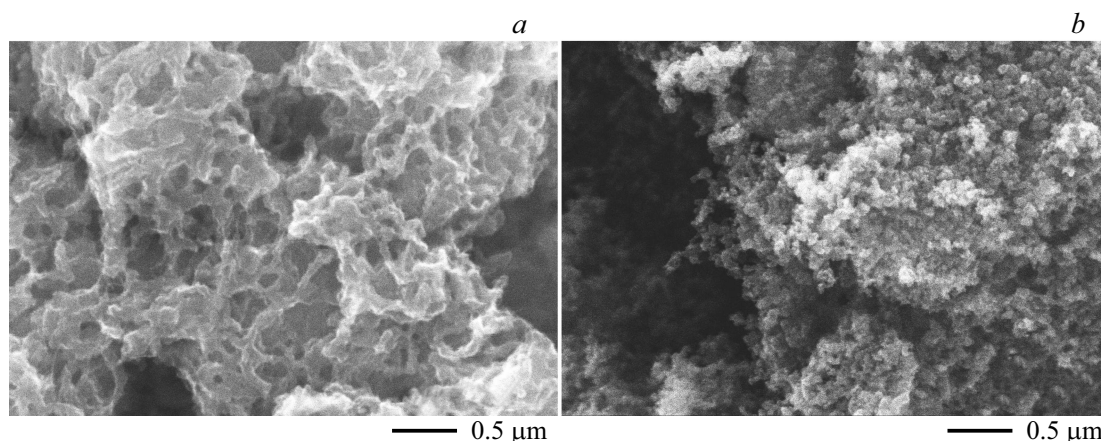


Рис. 1. РЭМ-изображения *a*) композита PANI/CNT и *b*) композита C+5CB.

гибридизированного углерода, был аппроксимирован с использованием функции Дониака–Сунджика [9], остальные компоненты — с применением смешанной функции Гаусса–Лоренца.

3. Результаты и обсуждение

Морфология композита PANI/CNT (рис. 1, *a*) представлена сетью хаотично переплетенных между собой волокон, которые состоят из МУНТ, покрытых слоем полимера толщиной 30–50 нм. В композите не наблюдаются крупных агломератов полимера, не связанного с МУНТ. Формирование слоев полимера на поверхности низкодефектных углеродных нанотрубок позволяет предполагать их положительное влияние на степень упорядоченности структуры полимера.

Морфология всех трех композитов ПАНИ/МУНТ/ТУ схожа (рис. 1, *b*) и повторяет морфологию технического углерода. Это позволяет говорить о перераспределении полимера с поверхности МУНТ на поверхность частиц ТУ. При среднем размере частиц ТУ ~ 28 нм (заявлен производителем), размер частиц в композитах достигает ~ 50 нм. Это указывает на перераспределение полимера по поверхности ТУ.

На рис. 2 показаны обзорные РФЭС-спектры анализируемых образцов. Результаты количественного анализа, проведенного по данным спектрам с применением метода коэффициентов элементной чувствительности, представлены в таблице.

В обзорном спектре ТУ (рис. 2, кривая 1) наблюдается наличие линий C1s (~ 285 eV) и O1s (~ 532 eV). Содержание кислорода в составе поверхностного слоя данного образца по результатам количественного расчета составляет 4.0 at.% (см. таблицу). В обзорном спектре образца PANI/CNT (рис. 2, кривая 2) помимо линий кислорода и углерода наблюдаются также линия N1s (~ 398 eV), Cl2p (~ 198 eV) и линии S2s и S2p (~ 230 и 168 eV соответственно). Наличие хлора связано с

Количественный элементный состав образцов по данным РФЭС

Образец	Концентрация, at.%				
	C1s	O1s	N1s	Cl2p	S2p
ТУ	96.0	4.0	—	—	—
PANI/CNT	75.0	10.3	11.6	1.1	2.0
C+2CB	92.6	4.0	3.2	-0.2	
C+3CB	94.3	2.6	2.9	—	0.2
C+5CB	95.8	1.7	2.4	—	0.1

его встраиванием в структуру ПАНИ, находящегося в форме эмералдиновой соли [10]. Наличие серы в составе образца обусловлено присутствием в ПАНИ остатков ПСА, который используется при полимеризации ани-

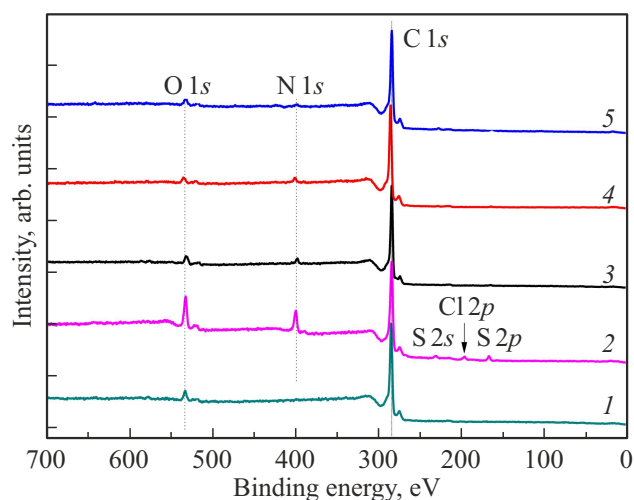


Рис. 2. Обзорные РФЭС-спектры: кривая 1 — ТУ; 2 — PANI/CNT; 3 — C+2CB; 4 — C+3CB; 5 — C+5CB.

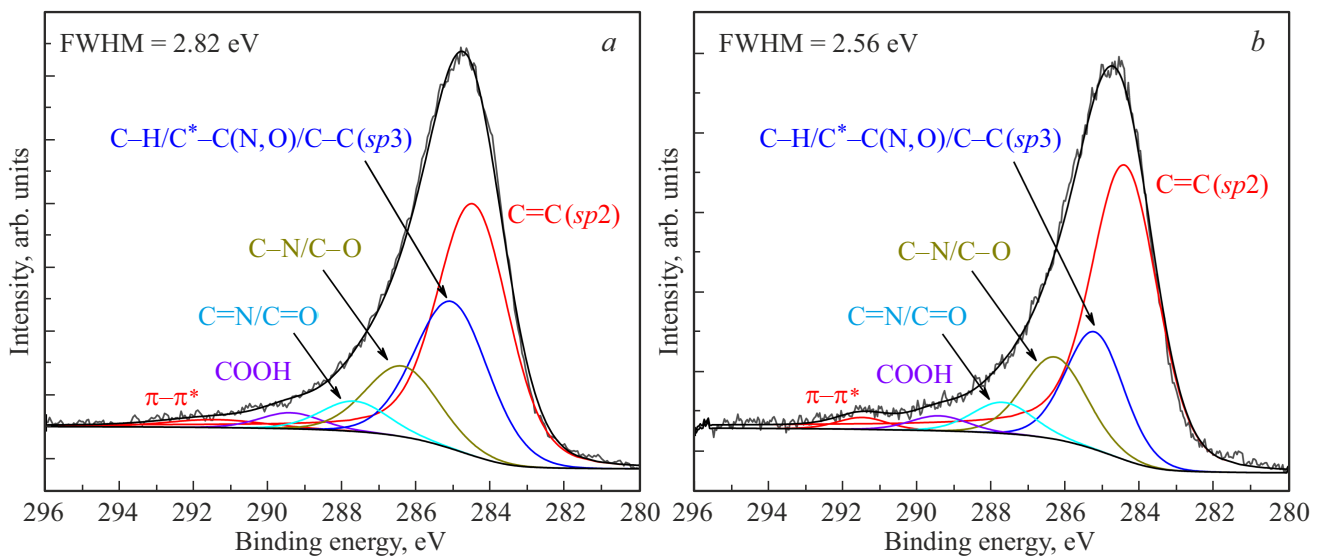


Рис. 3. РФЭС-спектры C1s а) образца ПАНИ и б) композита ПАНИ/CNT.

лина. Учитывая толщину слоя ПАНИ на поверхности МУНТ в композите ПАНИ/CNT, можно утверждать, что РФЭС-спектры в данном случае характеризуют элементный состав и химическое состояние полимера.

Достаточно высокое содержание серы в составе образца ПАНИ/CNT позволяет говорить, что основная часть присутствующего кислорода, по-видимому, связана с наличием остатков ПСА ((NH₄)₂S₂O₈), и лишь небольшая часть кислорода связана с частичным окислением ПАНИ, см. таблицу). В спектрах трехкомпонентных композитов (рис. 2, кривые 3–5) наблюдаются менее интенсивные фотоэлектронные линии азота и серы, по сравнению со спектром ПАНИ/CNT (рис. 2, кривая 2). При этом с увеличением количества ТУ в составе материалов наблюдается пропорциональное снижение концентрации азота (см. таблицу). Это, в совокупности с данными РЭМ, свидетельствует о распределении ПАНИ по поверхности частиц ТУ в виде достаточно тонких слоев (порядка толщины слоя, анализируемого методом РФЭС, который составляет несколько единиц нанометров).

На рис. 3 представлены фотоэлектронные спектры линии C1s образцов „чистого“ ПАНИ (полимеризация которого проводилась при условиях, описанных в разделе 2, но без использования МУНТ) и композита ПАНИ/CNT. Спектры обладают схожей несимметричной формой, характерной для *sp*²-гибридизированного углерода, однако значение ширины на полувысоте (FWHM — Full Width at Half Maximum) в спектре „чистого“ ПАНИ более чем на 0.2 eV выше (рис. 3, а), по сравнению со спектром ПАНИ/CNT (рис. 3, б). Кроме этого, в обоих спектрах наблюдается наличие локального максимума при энергии связи ~ 291.5 eV, который является сателлитом „встряски“ („shake up“) (π - π^*), присутствующим в РФЭС-спектрах углеродных матери-

алов, состоящих из ароматических колец [11,12]. Интенсивность данного сателлита характеризует степень упорядоченности кристаллической структуры углерода. В спектре композита данный максимум имеет более высокую интенсивность (рис. 3). В спектрах присутствуют компоненты, отвечающие различным химическим состояниям углерода: в составе С=С-связей (энергия связи 284.5 ± 0.1 eV, C1); в составе С–Н-связей, а также расположенных вблизи гетероатомов (С*–С(О, N, H)) и в составе С=С-связей с *sp*³-гибридизацией валентных электронных оболочек (энергия связи 285.1 ± 0.1 eV, C2); в составе одинарных С–N- (амины) и С–О-связей (энергия связи 286.4 ± 0.1 eV, C3); в составе двойных С=N- (имины) и С=О-связей (энергия связи 287.8 ± 0.1 eV, C4); COOH-групп (энергия связи 288.5 ± 0.1 eV, C5) [12–16]. Видно, что спектр „чистого“ ПАНИ (рис. 3, а) отличается от спектра композита ПАНИ/CNT, в первую очередь, более высокой относительной интенсивностью компонента при 285.1 ± 0.1 eV, связанного, в том числе, с „дефектами“ в структуре полимера. Совокупность РФЭС данных (значение FWHM, интенсивность сателлита „встряски“ и результаты разложения) свидетельствует о более высокой степени упорядоченности структуры полимера, сформированного на поверхности углеродных нанотрубок по сравнению с „чистым“ ПАНИ.

На рис. 4 представлены РФЭС-спектры C1s „чистого“ ТУ, а также трехкомпонентных композитов. Спектр ТУ имеет несимметричную форму, а также имеет „shake up“-сателлит (291.5 eV), что указывает на достаточно высокую степень графитизации углерода в данном материале. Результаты разложения показывают, что доля углерода в составе С=С-связей составляет ~ 55%.

Результаты разложения показывают, что относительное содержание графитизированного углерода (компо-

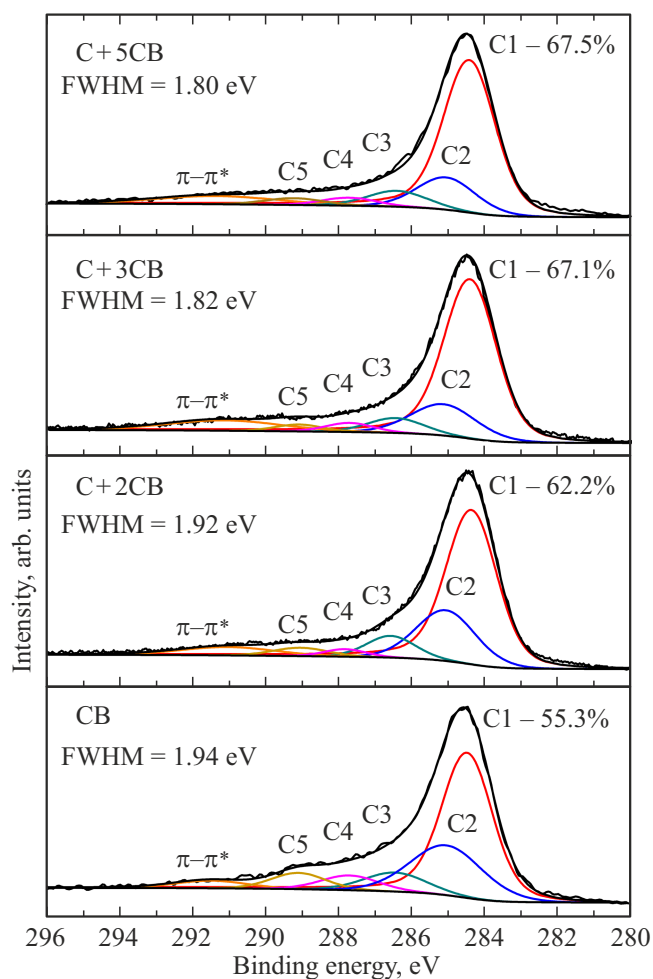


Рис. 4. РФЭС-спектры C1s материалов на основе PANI/CNT и СВ.

нент C1) в спектрах трехкомпонентных композитов выше по сравнению с ТУ (рис. 4). Также видно, что значения FWHM в спектрах трехкомпонентных композитов сравнимы и даже несколько ниже по сравнению со значением FWHM в спектре ТУ. Данный факт является достаточно примечательным, поскольку увеличение доли гетероатомов в углеродном материале (которое обусловлено осаждением азотсодержащего полимера на поверхность ТУ) должно приводить к увеличению значения FWHM относительно спектра „чистого“ ТУ. Мы полагаем, что снижение значения FWHM и рост относительной доли C=C может указывать на осаждение на поверхности частиц ТУ хорошо структурированного слоя ПАНИ, предварительно сформированного на поверхности низкодефектных МУНТ. Ранее было показано [17,18], что снижение значения FWHM в РФЭС спектре C1s указывает на увеличение электропроводности углеродного материала.

Вольтамперограммы для композита PANI/CNT и композитов ПАНИ/МУНТ/ТУ приведены на рис. 5, а. Симметричная форма ЦВА-кривых указывает на обратим-

ность реакций, протекающих на поверхности электрода. На всех кривых видны пики, характерные для окислительно-восстановительных процессов, протекающих с участием ПАНИ в кислотных электролитах, которые соответствуют превращению лейкоэмералдин-эмералдин (А и А') и реакции сшивания между полимерными цепями, а так же ОВР гидрохинон-бензохинон (В и В') [19–21]. На ЦВА-кривых композитов, содержащих ТУ, эти пики более выражены, что указывает на протекание данных ОВР в более узком окне потенциалов. Это, наиболее вероятно, связано с увеличением доступности поверхности ПАНИ для ионов электролита и увеличения электропроводности материала вследствие распределения полимера по поверхности пористой матрицы высокопроводящего ТУ. Последнее предположение хорошо согласуется с тем, что наибольший сдвиг окислительных пиков А и В в область низких значений потенциала (а восстановительных пиков А' и В' — в область высоких значений потенциала) наблюдается на ЦВА-кривой композита С+5СВ, который обладает наибольшим содержанием ТУ (рис. 5, а).

На ЦВА-кривых трехкомпонентных композитов пиковые значения плотности тока для пика В (В') более чем в три раза выше по сравнению с пиком А (А'), тогда как в случае PANI/CNT отношение соответствующих пиков близко к единице (рис. 5, б). Видно, что данное отношение увеличивается с увеличением доли ТУ в составе материала (рис. 5, б). Это, очевидно, указывает на более интенсивное протекание обратимых реакций гидрохинон-бензохинон или сшивания полимерных цепочек вследствие распределения ПАНИ по поверхности частиц ТУ. Представленные выше экспериментальные данные о структуре и составе трехкомпонентных композитов позволяют предполагать, что увеличение количества заряда, запасаемого за счет этих реакций (В/В') (по сравнению с композитом PANI/CNT), происходит вследствие увеличения площади контакта полимера, распределенного по поверхности ТУ, с электролитом. Мы полагаем, что на межфазных интерфейсах также может протекать реакция сшивания полимерных цепочек с графитизированными участками на поверхности частиц ТУ. На это, в частности, может указывать заметное увеличение отношений пиковых токов А и В для композита с максимальным содержанием ТУ (рис. 5, а и б). Для данного композита, обладающего, по-видимому, минимальной толщиной ПАНИ, интерфейс ПАНИ-ТУ составляет существенную часть объема материала, участвующего в электрохимическом взаимодействии с электролитом.

Емкостные характеристики электродов измерялись в диапазоне значений скорости развертки от 0.2 до 10 мВ/с (рис. 5, с). Скоростная способность электродов оценивалась как доля сохранившейся удельной емкости при увеличении скорости развертки потенциала в 50 раз (от 0.2 до 10 мВ/с). Композит PANI/CNT обладает значением удельной емкости (C_s) 282 F/g при скорости развертки потенциала 0.2 мВ/с, которое значительно

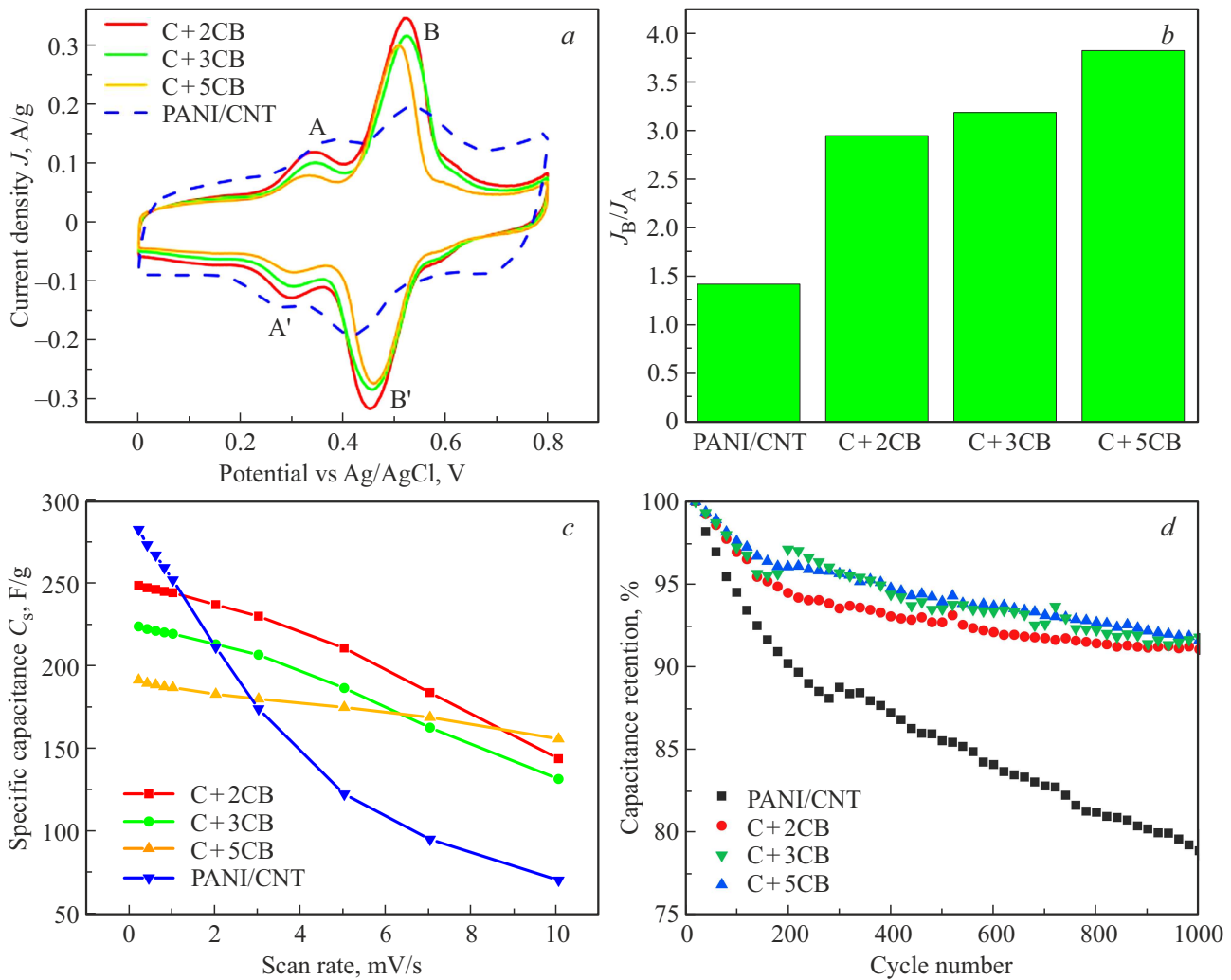


Рис. 5. Результаты электрохимических измерений характеристик электродов PANI/CNT, C+2CB, C+3CB и C+5CB методом ЦВА: *a*) ЦВА-кривые, измеренные при скорости развертки 0.4 мВ/с; *b*) значения отношений плотности токов J для пиков В и А на ЦВА-кривых; *c*) зависимость удельной емкости C_s от скорости развертки потенциала; *d*) относительная циклическая стабильность.

снижается при увеличении скорости развертки потенциала в 50 раз (до 70 F/g). Скоростная способность в данном случае составляет 25%. Значение C_s при 0.2 мВ/с для трехкомпонентных композитов снижается пропорционально увеличению содержания технического углерода в составе материалов и составляет 248.1, 223.3 и 191.0 F/g для электродов C+2CB, C+3CB и C+5CB соответственно (рис. 5, *c*). Однако, хорошо видно, что с увеличением скорости развертки потенциала до 3 мВ/с и более значения удельной емкости для всех трехкомпонентных композитов оказываются выше по сравнению с композитом PANI/CNT. Более того, наиболее высокое значение удельной емкости (155.4 F/g) при высокой скорости развертки потенциала (10 мВ/с) наблюдается для композита с наибольшим содержанием ТУ (C+5CB). Скоростная способность для электродов C+2CB, C+3CB и C+5CB составляет соответственно ~ 58, 59 и 81%.

Циклическая стабильность электродов оценивалась как доля сохранившейся удельной емкости после 1000 циклов потенциостатического заряда/разряда при скорости развертки потенциала 10 мВ/с (рис. 5, *d*). Электрод PANI/CNT сохраняет 78%, тогда как электроды, содержащие ТУ, сохраняют более 92% от первоначального значения C_s . Таким образом, ТУ в составе трехкомпонентных композитов дополнительно приводит к повышению стабильности.

4. Заключение

Исследованы структура и электрохимические свойства композитов на основе композита PANI/CNT и высокоэлектропроводного мелкодисперсного ТУ, полученных двухэтапным методом. На первом этапе проводилась полимеризация анилина на поверхности МУНТ, что поз-

волило сформировать ПАНИ с более высокой степенью упорядоченности структуры по сравнению с полимером, формируемым без использования МУНТ в качестве темплата. На втором этапе дедопированный полимер был достаточно равномерно переосажден из раствора с поверхности МУНТ на поверхность технического углерода с сохранением высокой пористости и площади поверхности, характерной для последнего. Методом РФЭС показано, что осаждение ПАНИ на поверхность частиц ТУ, по-видимому, приводит к повышению степени упорядоченности структуры самого ПАНИ.

Методом ЦВА установлено значительное увеличение вклада реакции сшивания полимерных цепочек в накопление заряда для трехкомпонентных композитов. Предполагается, что это может быть обусловлено увеличением площади электрохимически активной поверхности ПАНИ, а также возможным протеканием реакции сшивки на интерфейсах ПАНИ-ТУ. Значение удельной емкости композита PANI/CNT при скорости развертки потенциала 0.2 mV/s (282 F/g) выше, чем у трехкомпонентных композитов (248.1, 223.3 и 191.0 F/g для электродов С+2СВ, С+3СВ и С+5СВ соответственно). Однако при увеличении скорости развертки потенциала до 10 mV/s наибольшим значением C_s (155.4 F/g) обладает электрод с максимальным содержанием ТУ (С+5СВ), тогда как C_s композита PANI/CNT составляет 70 F/g. Таким образом, скоростная способность трехкомпонентных композитов (~ 58, 59 и 81% для электродов С+2СВ, С+3СВ и С+5СВ соответственно) значительно выше, чем у PANI/CNT (25%). Испытания циклической стабильности также показали преимущества композитов ПАНИ/МУНТ/ТУ по сравнению с PANI/CNT. После 1000 циклов потенциостатического заряда/разряда композиты С+2СВ, С+3СВ и С+5СВ сохранили более 92% от первоначального значения C_s , тогда как композит PANI/CNT — только 78%.

Полученные в работе трехкомпонентные композиты перспективны при разработке стабильных СК с высокими энерго-емкостными характеристиками. При этом, основным компонентом (по массовому содержанию) композитов является технический углерод (до 500 wt%), что повышает механические характеристики материалов для проведения технологических операций, а также снижает их стоимость (относительно „чистого“ полимера).

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Омского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (номер гос. регистрации проекта 121021600004-7). В работе использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.-G. Wang, F. Kang, B. Wei. *Prog. Mater. Sci.* **74**, 51 (2015).
- [2] M.E. Sahin, F. Blaabjerg, A. Sangwongwanich. *Energies* **15**, 3, 674 (2022).
- [3] H. Li, J. Wang, Q. Chu, Z. Wang, F. Zhang, S. Wang. *J. Power Sources* **190**, 2, 578 (2009).
- [4] F.R. Simões, L.O.S. Bulhões, E.C. Pereira. *Polimeros* **19**, 1, 54 (2009).
- [5] H. Wang, J. Liu, Z. Chen, S. Chen, T.C. Sum, J. Lin, Z.X. Shen. *Electrochimica Acta*, **230**, 236 (2017).
- [6] H.D. Dawouda, T.M. Altahtamounia, M.M. Zaghoa, N. Bensalah. *Mater. Sci. Nanotechnol.* **1**, 2, 23 (2017).
- [7] M.H. Mostafa, E.S. Ali, M.S.A. Darwish. *Mater. Chem. Phys.* **291**, 126699 (2022).
- [8] L.G. Ghanem, M.A. Hamza, M.M. Taha, N.K. Allam. *J. Energy Storage* **52**, Part A, 104850 (2022).
- [9] T. Susi, T. Pichler, P. Ayala. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 177 (2015).
- [10] И.А. Лобов, Н.А. Давлеткильдеев, С.Н. Несов, Д.В. Соколов. *ПЖТФ* **48**, 12, 7 (2022). [I.A. Lobov, N.A. Davletkildееv, S.N. Nesov, D.V. Sokolov. *Tech. Phys. Lett.* **48**, 6, 40 (2022)].
- [11] C.M. Goodwin, Z.E. Voras, X. Tong, T.P. Beebe Jr. *Coatings* **10**, 10, 967 (2020).
- [12] D.J. Morgan. *C.J. Carbon. Res.* **7**, 3, 51 (2021).
- [13] M.C. Biesinger. *Appl. Surf. Sci.* **597**, 153681 (2022).
- [14] V.S. Kovivchak, A.V. Kazakov, S.N. Nesov, A.B. Arbuzov, M.V. Trenikhin, E.M. Oks. *Vacuum* **198**, 110885 (2022).
- [15] M. Ayiania, M. Smith, A.J.R. Hensley, L. Scudiero, J.-S. McEwen, M. Garcia-Perez. *Carbon* **162**, 528 (2020).
- [16] S.N. Nesov, V.V. Bolotov, E.V. Knyazev, S.N. Povoroznyuk. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **525**, 25 (2022).
- [17] C. Xu, X. Shi, A. Ji, L. Shi, C. Zhou, Y. Cu. *PLoS One* **10**, 12, e0144842 (2015).
- [18] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy. *Appl. Surf. Sci.* **217**, 1–4, 181 (2003).
- [19] I.V. Panasenko, M.O. Bulavskiy, A.A. Iurchenkova, Y. Aguilar-Martinez, F.S. Fedorov, E.O. Fedorovskaya, B. Mikladal, T. Kallio, A.G. Nasibulin. *J. Power Sources* **541**, 231691 (2022).
- [20] L. Sun, D. Miyagi, Y. Cai, A. Ullah, M.K. Haider, C. Zhu, M. Gopiraman, I.S. Kim. *J. Energy Storage* **61**, 106738 (2023).
- [21] H. Sun, S. Li, Y. Shen, F. Miao, P. Zhang, G. Shao. *Appl. Surf. Sci.* **501**, 144001 (2020).

Редактор Е.В. Толстякова