

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

Д.Е. Живулин, А.И. Луценко, Д.А. Жеребцов[✉], Р.С. Морозов, Г.П. Вяткин
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] zherebtcovda@susu.ru

Аннотация. Разработка и совершенствование материалов для накопления электрической энергии является важной для развития технологии возобновляемых источников энергии. Одними из наиболее подходящих устройств для накопления электрической энергии являются суперконденсаторы, так как они способны выдерживать высокие токи заряда и разряда, имеют большое количество циклов перезарядки. Характеристики двойнослойных суперконденсаторов (ДСК) во многом зависят от материалов электрода, в котором формируется двойной электрический слой. Наиболее перспективными материалами для производства ДСК являются материалы на основе углерода, такие как активированные угли, сажи, фуллерены, нанотрубки, графен. Улучшить характеристики существующих материалов возможно за счет увеличения их электропроводности, смачиваемости электролитом, увеличения удельной площади поверхности. Допирование углеродных материалов атомами азота позволяет во многом решить эти задачи, в том числе снизить их электрическое сопротивление. Одним из способов получения богатых азотом углеродных материалов является медленный термолиз смеси каменноугольного пека и меламина. Такой способ позволяет получить однофазные углеродные материалы с массовой долей пека до 22 масс. %. Методами электронной микроскопии показано, что с увеличением концентрации азота происходит разрыхление материалов. Методом рентгенофазового анализа показано, что полученные материалы имеют слоистую структуру, подобную графиту. Методом РФЭС установлено, что атомы азота встраиваются в структуру графитового листа. В полученных материалах преобладают атомы азота в пиридиновой конфигурации. Электрохимические свойства полученных материалов были исследованы при помощи электрохимической ячейки, которая является прототипом ДСК. Наибольшей ёмкостью обладает материал с концентрацией азота 4,2 масс. %. Характеристики полученного ДСК сравнили с промышленно выпускаемым конденсатором ёмкостью 220 мФ и показали их большое сходство.

Ключевые слова: твердые растворы, углерод, азот, электропроводность, электрохимия

Для цитирования: Электрохимические свойства углеродных материалов с высоким содержанием азота / Д.Е. Живулин, А.И. Луценко, Д.А. Жеребцов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 159–167. DOI: 10.14529/chem240218

Original article
DOI: 10.14529/chem240218

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF CARBON MATERIALS WITH HIGH NITROGEN CONTENT

D.E. Zhivulin, A.I. Lutsenko, D.A. Zherebtcov[✉], R.S. Morozov, G.P. Vyatkin
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] zherebtcovda@susu.ru

Abstract. The development and improvement of materials for storing electrical energy is important for the development of renewable energy technology. Some of the most suitable devices for storing electrical energy are supercapacitors, since they are able to withstand high charge and discharge currents, and they have a large number of recharge cycles. The characteristics of double-layer supercapacitors (DLSC) largely depend on the materials of the electrode on which the electrical double layer is formed. The most promising materials for the production of DLSC are carbon-based materials,

such as activated carbons, soot, fullerenes, nanotubes, and graphene. It is possible to improve the characteristics of existing materials by increasing their electric conductivity, electrolyte wettability, and increasing the specific surface area. Doping carbon materials with nitrogen atoms makes it possible to solve these problems in many ways, including reducing their electric resistance. One of the ways to obtain nitrogen-rich carbon materials is the slow thermolysis of a mixture of coal tar pitch and melamine. This method makes it possible to obtain single-phase carbon materials with the pitch mass fraction up to 22 wt %. Electron microscopy methods have shown that with increasing nitrogen concentration, materials become loosened. With the use of X-ray phase analysis it has been shown that the resulting materials have a layered structure similar to graphite. Using the XPS method, it has been established that nitrogen atoms are embedded in the structure of the graphite sheet. The resulting materials are dominated by nitrogen atoms in the pyridine configuration. The electrochemical properties of the resulting materials have been studied in an electrochemical cell, which is a prototype of DLSC. The material with the nitrogen concentration of 4.2 wt % has the greatest capacity. The characteristics of the resulting DLSC have been compared with a commercially produced capacitor with a capacity of 220 mF and have shown their great similarity.

Keywords: solid solutions of carbon-nitrogen, electric conductivity, electrochemical properties

For citation: Zhivulin D.E., Lutsenko A.I., Zherebtcov D.A., Morozov R.S., Vyatkin G.P. Electrochemical properties of carbon materials with high nitrogen content. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):159–167. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240218

Введение

Для развития технологии возобновляемой энергии необходимы устройства, способные сохранять накопленную электрическую энергию, обеспечивать высокие токи заряда и разряда, а также быть дешёвыми в производстве и утилизации [1]. Наиболее эффективным решением является использование двойнослойных суперконденсаторов (ДСК). ДСК представляет собой электрохимическое устройство, заполненное электролитом, состоящее из двух электродов, разделённых сепаратором. Накопление энергии в таких устройствах осуществляется за счёт разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов. Емкость ДСК зависит от двойного электрического слоя, возникающего на обкладках конденсатора. Двойной электрический слой можно представить как набор отдельных конденсаторов, последовательно соединённых между собой за счёт электролита, являющегося проводником с ионным типом проводимости. Механизм работы ДСК схож с механизмом работы обычного конденсатора, но при этом расстояние между обкладками, несущими различный по знаку заряд, составляют несколько атомных слоев. Одна обкладка ДСК представлена электронами в электронном проводнике, а вторая – сорбированными на поверхности электронного проводника ионами из раствора электролита [2]. Таким образом, емкость ДСК напрямую зависит от удельной площади поверхности материала обкладок, в котором формируется двойной электрический слой, а также от смачиваемости поверхности электролитом. Также эффективность работы зависит от электропроводности материала, в котором формируется двойной электрический слой, так как при разрядке конденсатора часть запасенной энергии будет рассеяна в виде тепла и конденсатор не сможет полностью отдать запасенный заряд. Таким образом, разработка новых материалов электродов является важнейшей задачей для улучшения рабочих характеристик современных ДСК [3].

В настоящее время для производства ДСК широко применяются материалы на основе углерода [4–7], имеющие развитую поверхность, такие как порошки активированного угля, углеволоконная ткань, аэрогели, нанотрубки, графен. Значительное количество публикаций посвящено поиску новых материалов на основе углерода, характеристики которых превосходили бы существующие [8–12]. Перспективным направлением в получении новых материалов для ДСК является допирование углеродных материалов атомами азота [13–15]. Допирование углеродных материалов позволяет снизить электрическое сопротивление [16, 17], а также увеличить смачиваемость поверхности электролитом.

Синтез материалов

Простым и удобным способом получения углеродных материалов с высоким содержанием азота является пиролиз богатых углеродом предшественников [18–21]. В качестве предшествен-

ника, богатого азотом, был выбран меламина, представляющий собой гетероциклическое органическое вещество, тример цианамид. В процессе пиролиза меламина при 500 °С образуется политриазинимид (ПТИ), содержащий значительное количество водорода и кислорода. Структура ПТИ представляет собой набор плоских молекул на основе гептазина, уложенных слоями подобно графиту.

Для получения углеродных материалов с различной концентрацией азота хорошо подходит метод совместного термолиза меламина и каменноугольного пека или фенолфталеина [22, 23]. В этом случае в процессе термолиза меламина происходит отсоединение -циано и -амино групп с выделением большого количества аммиака. В процессе термолиза пека происходит удаление атомов кислорода и водорода, при этом в твердом остатке образуются сопряженные углерод – углеродные связи. В процессе совместного термолиза пека и меламина происходит укрупнение ароматических полициклических молекул, при этом происходит встраивание атомов азота в углеродную сетку. Продуктами синтеза являются твердые растворы азота в углероде, электропроводность которых сильно увеличивается с увеличением концентрации азота [22, 23].

Для синтеза материалов был выбран среднетемпературный пек (СТП). Материалы готовили в соответствии с методикой, предложенной в статье [22]. Массовая доля пека в образцах составляла от 50 до 100% с шагом 10 %. Полученную механическую смесь гомогенизировали путем перетирания в агатовой ступе, засыпали в склянку, закрывали медной фольгой. Склянки с образцами помещали в металлический контейнер и засыпали древесным углем. Контейнер с образцами помещали в муфельную печь и проводили термическую обработку. Режим нагрева образцов состоял из 3 этапов: медленный нагрев до температуры 500 °С за 500 ч., изотермическая выдержка при температуре 500 °С в течение 100 ч, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью остывания печи.

Методы исследования

Для изучения морфологии поверхности полученных материалов применяли сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-7001F при ускоряющем напряжении 20 кВ (контраст во вторичных и отраженных электронах). Химический состав определяли при помощи анализатора CHNS PerkinElmer 400 Series II. Данные о структуре были получены при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения Cu-K α . Для исследования электрохимических свойств использовали потенциостат-гальваностат IPC Pro L. Образцы для изучения электрохимических свойств готовили в виде прототипа ДСК плоской формы (рис. 1).

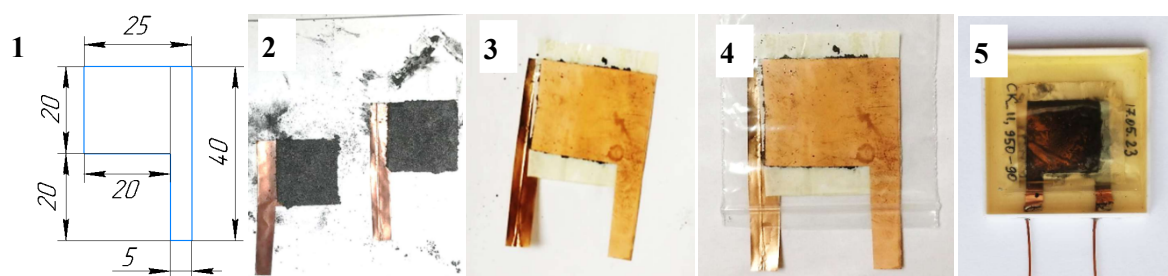


Рис. 1. Этапы подготовки ДСК для электрохимических измерений: 1 – эскиз медного электрода, 2 – электроды с нанесенной пастой, 3 – совмещенные электроды, разделенные сепаратором, 4 – то же, в полиэтиленовом пакете, 5 – залитый смолой ДСК в корпусе и электрическими выводами

Пасту, приготовленную путем перетирания 0,35 г углерод-азотного материала с добавлением 30 % водного раствора КОН, наносили на обезжиренный электрод, изготовленный из медной фольги размерами 20 × 20 мм. Полученные электроды совмещали между собой через пористый полипропиленовый сепаратор от литий-ионного аккумулятора, также выдержанный в 30 % растворе КОН. Совмещенные электроды упаковывали в полиэтиленовый zip-lock. К медным выводам из фольги припаивались медные проволочные выводы, и вся сборка укладывалась в квадратный полимерный корпус и заливалась эпоксидной смолой ЭДП.

Обсуждение результатов

С увеличением массовой доли пека происходит изменение морфологии поверхности материалов (рис. 2). Для материала, приготовленного из чистого пека, характерна слоистая глобулярная морфология. Для материалов с массовой долей пека 90–70 % морфология практически не изменяется, они представляют собой рыхлую массу. Для материалов с массовой долей пека 60–70 % на поверхности материалов начинает проявляться пластинчатая структура.

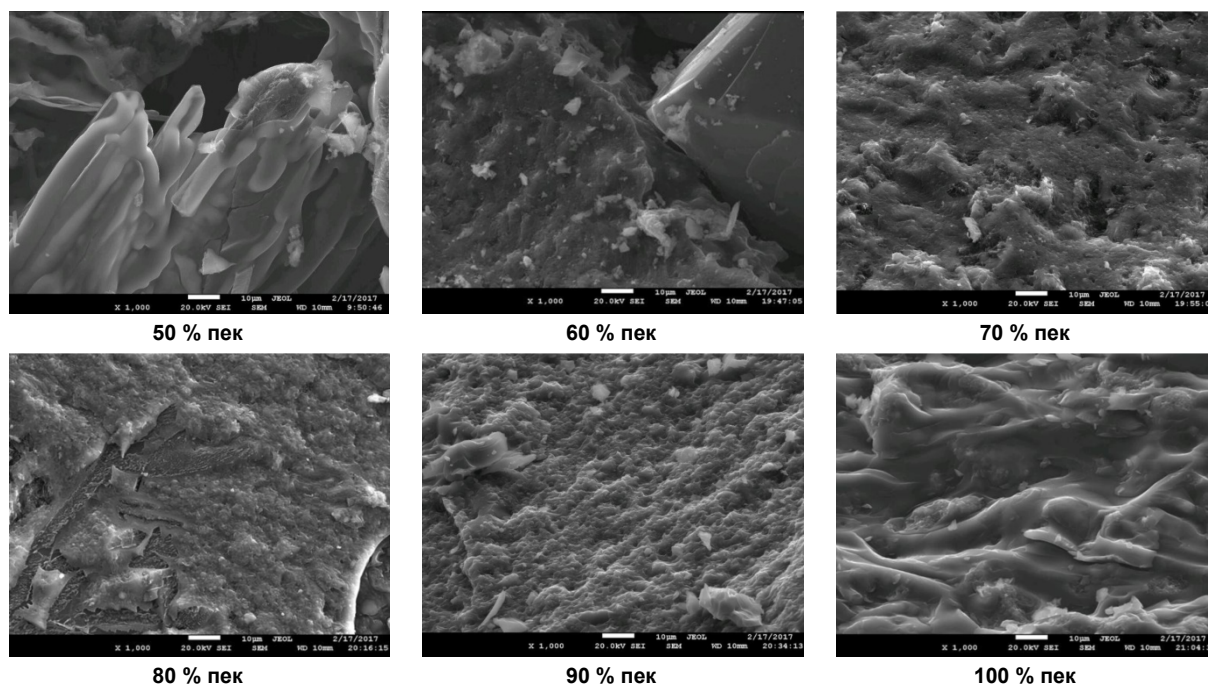


Рис. 2. Морфология углерод-азотных материалов с различной массовой долей пека

Разрыхление материала с уменьшением массовой доли пека создает развитую поверхность, что может в значительной мере изменять физические свойства материалов.

По данным химического анализа (табл. 1) максимальная концентрация азота соответствует материалу с массовой долей пека 50 %. С увеличением массовой доли пека концентрация азота снижается. В материале также содержатся в незначительных количествах водород и кислород. Концентрация кислорода практически не изменяется, и его наличие в полученных материалах связано с присутствием кислорода в пеке. Наибольшая концентрация водорода соответствует материалу, приготовленному из чистого пека. С увеличением концентрации азота, источником которого является меламин, концентрация водорода уменьшается, что свидетельствует о том, что содержащийся в исходном пеке связанный с углеродом водород (в алифатических и ароматических углеводородах) в процессе термоллиза удаляется при участии аммиака. Концентрация кислорода не коррелирует с изменением концентрации водорода. Это свидетельствует о том, что кислород и водород присутствуют в разных группировках и в разных молекулах. Вероятнее всего, кислород присутствует в виде C=O и C-O-C групп.

Таблица 1

Элементный состав твердых растворов углерод – азот

№ п/п	Массовая доля пека	Концентрация, масс. %			
		C	H	N	O
1	50	73,01	1,64	22,38	2,97
2	60	81,99	2,07	13,83	2,11
3	70	87,49	2,29	7,90	2,32
4	80	90,64	2,51	4,20	2,65
5	90	91,97	2,91	2,56	2,56
6	100	93,84	2,52	1,41	2,23

По данным рентгенофазового анализа все приготовленные с различной массовой долей пека (50–100 %) материалы содержат одну фазу – твердый раствор азота в углероде. Дифрактограммы исследуемых материалов (рис. 3а) содержат один сильно уширенный рентгеновский максимум в диапазоне углов 2θ 25,2–25,9°, который соответствует отражению от плоскостей (002) графита. Наличие данного максимума подтверждает наличие графитоподобной слоистой структуры в исследуемых материалах. Большая полуширина на половине высоты (ПШПВ) рентгеновских максимумов свидетельствует об отсутствии дальнего порядка и наличии большого количества дефектов упаковки. С увеличением массовой доли пека полуширина рентгеновского максимума уменьшается (рис. 3б). Уменьшение доли пека при синтезе приводит к разрыхлению структуры, что является следствием роста числа вакансий в материале после удаления части азота из графеновых слоев при 300–500 °С.

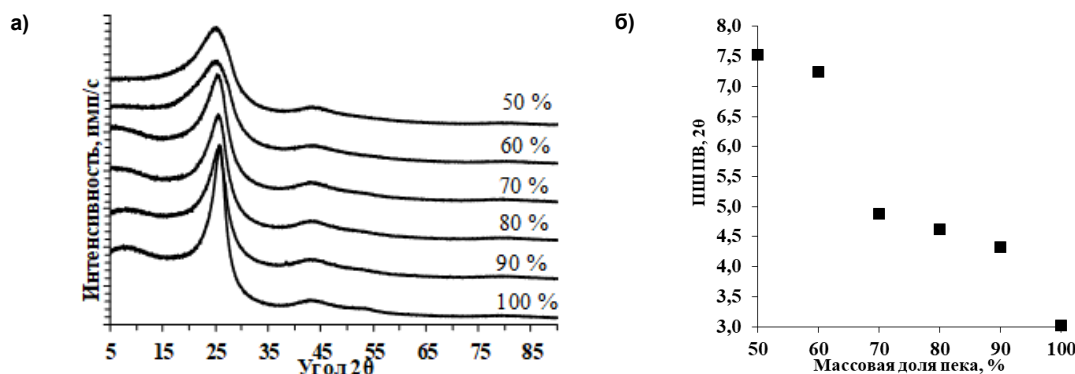


Рис. 3. Дифрактограммы углерод-азотных материалов (а), изменение ПШПВ от массовой доли пека (б)

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что атомы азота входят в структуру графитового листа. На обзорном спектре РФЭС (рис. 4а) материала с массовой долей пека 50 % и наибольшей концентрацией азота наблюдается 3 основных пика, соответствующих азоту (N1s), углероду (C1s) и кислороду (O1s).

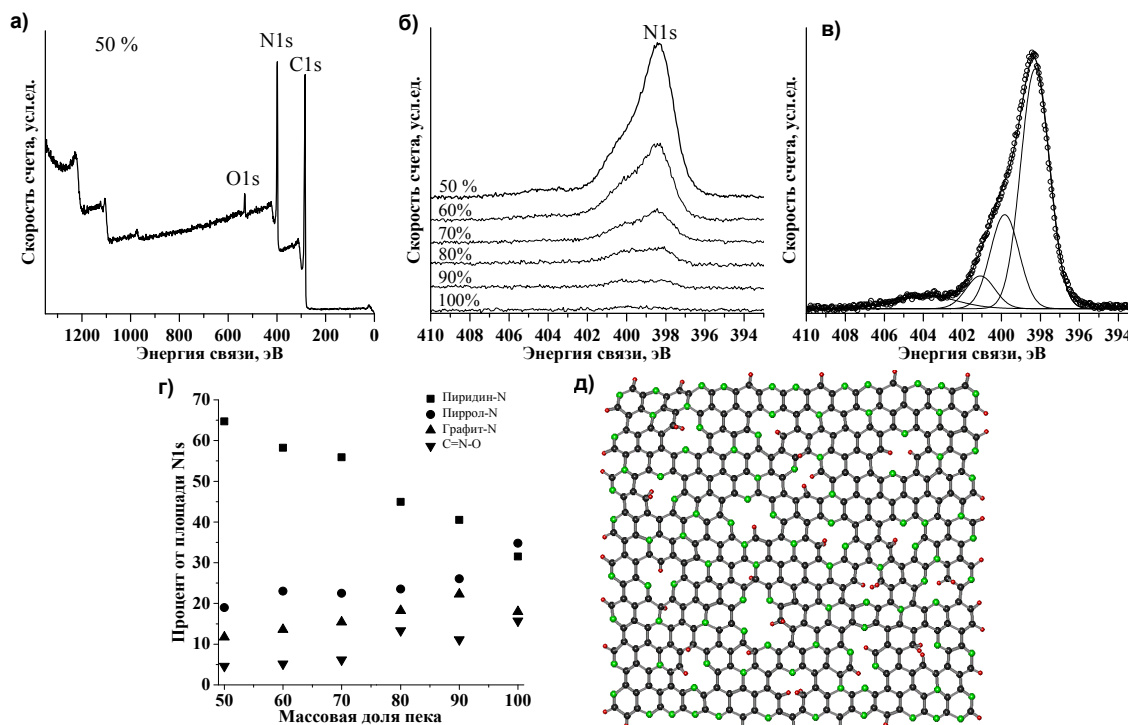


Рис. 4. Обзорный РФЭС спектр углерод-азотного материала с массовой долей пека 50 % (а), спектры РФЭС высокого разрешения линии N1s (б), пример разложения линии N1s материала с массовой долей пека 50 % (в), изменения концентрации различных типов атомов азота (г), модель структуры материала $C_{376}N_{99}H_{65}V_{ac}C_{21}$, близкого к составу образца с массовой долей пека 50 % (д), раскраска атомов: черные – углерод, зеленые – азот, красные – водород, синие – кислород (д)

соответствующих линиям C1s, N1s, O1s. Форма линии N1s является сложной и состоит из суперпозиции нескольких компонент, интенсивность которых меняется в зависимости от массовой доли пека (рис. 4б). Наличие нескольких компонент в спектре обусловлено химическим сдвигом, возникающим за счет различного окружения атомов азота. Компонента с энергией связи 398,26 эВ соответствует пиридиновому атому азота, 399,83 эВ – пирролоподобному атому азота, 400,90 эВ – графитоподобному атому азота, а 403,99 эВ – окисленному атому азота (рис. 4в).

Площадь каждой компоненты пропорциональна концентрации соответствующего типа атома азота и плавно изменяется с ростом доли пека (рис. 4г). С увеличением содержания меламин в исходной шихте возрастает доля пиридинового типа атома азота, при этом уменьшается доля пиррольного, графитоподобного и окисленного азота. На рис. 4д представлена шаростержневая модель одного графитового слоя, соответствующая материалу с максимальной концентрацией азота (массовая доля пека 50 %). Модель учитывает соотношение атомов углерода, азота, водорода, и кислорода, а также наличие различных типов атомов азота. За счет преобладания пиридинового атома азота в графитовом слое происходит образование структурных дефектов типа вакансия. Полученный графитовый слой, содержащий вакансии, образованные различными типами атома азота, будет стремиться к искривлению графитового слоя. Полученные в ходе анализа простейшей шаростержневой модели выводы об искривлении графитового слоя хорошо согласуются с данными электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа.

Значительное увеличение электропроводности углерод-азотных материалов, описанное в работах [22, 23], можно объяснить тем, что пиридиновый и графитоподобный атомы азота отдают свой пятый электрон в коллективное пользование, тем самым увеличивая концентрацию носителей заряда.

Важными с точки зрения электрохимических применений являются удельная площадь поверхности, средний размер микро- и мезопор. Данные об удельной поверхности, объеме микро- и мезопор были исследованы для образцов, полученных тем же способом, но в качестве источника углерода использовали высокотемпературный каменноугольный пек (ВТП) и нефтяной (НФП) пек для образцов с массовой долей пека 10–100 масс. %, прошедшие дополнительную температурную обработку 950 °С в течение 5 часов. Определение удельной площади поверхности, объема микро- и мезопор проводили, используя метод, основанный на адсорбции атомов азота при помощи анализатора поверхности ASAP2020. Для образцов из двух видов пека наблюдается общая закономерность изменения удельной площади поверхности, объема микро- и мезопор (рис. 5) в зависимости от массовой доли пека. Наблюдаемая при помощи электронной микроскопии морфология исследуемых образцов коррелирует с наблюдаемым свойством поверхности образцов, приготовленных из других видов пека и дополнительно прошедших термическую обработку при температуре 950 °С: при росте доли меламин все эти характеристики резко возрастают. Важно отметить, что морфология образцов после термической обработки при 950 °С, обнаруженная при помощи электронной микроскопии, сохраняется.

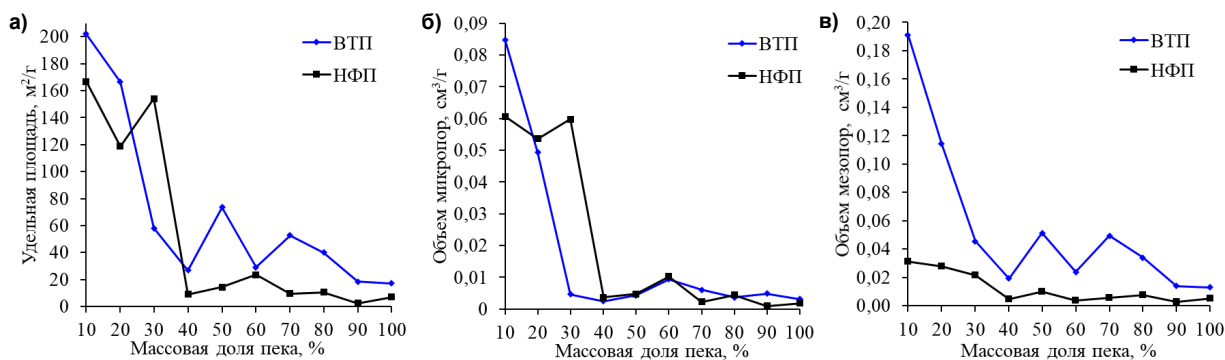


Рис. 5. Свойства поверхности и пористости углерод-азотных материалов, приготовленных из высокотемпературного каменноугольного (ВТП) и нефтяного пеков, прошедших дополнительную термическую обработку 950 °С: удельная площадь (а), средний объем микропор (б), средний объем мезопор (в)

Вместе с тем, нагревание до 950 °С приводит к резкому снижению содержания азота (с 22 до 7 масс. %), что сопровождается снижением электрохимических свойств. Учитывая схожесть используемых для синтеза материалов, можно предположить, что данная закономерность будет справедлива и для исследуемых образцов.

Исследование электрохимических свойств углерод-азотных материалов проводили в специально подготовленных электрохимических ячейках, которые представляли собой прототип ДСК, в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА), хроноамперометрии, а также определяли емкость полученных ячеек (рис. 6). Подобный способ подготовки образцов не является оригинальным и описан в литературе [24–26]. Емкость электрохимических ячеек определялась двумя независимыми методами: при помощи мультиметра и RCL-метра. На всех представленных зависимостях наилучшими характеристиками обладает материал с массовой долей пека 80 %. Было проведено сравнение хроноамперограммы потенциостатического заряда, изготовленного конденсатора с массовой долей пека 80 %, а также промышленно выпускаемого ДСК емкостью 220 мФ (рис. 6г), близкого по массе пастовых электродов. Очевидно, что характеристики оригинальной электрохимической ячейки превосходят характеристики промышленно выпускаемого ДСК.

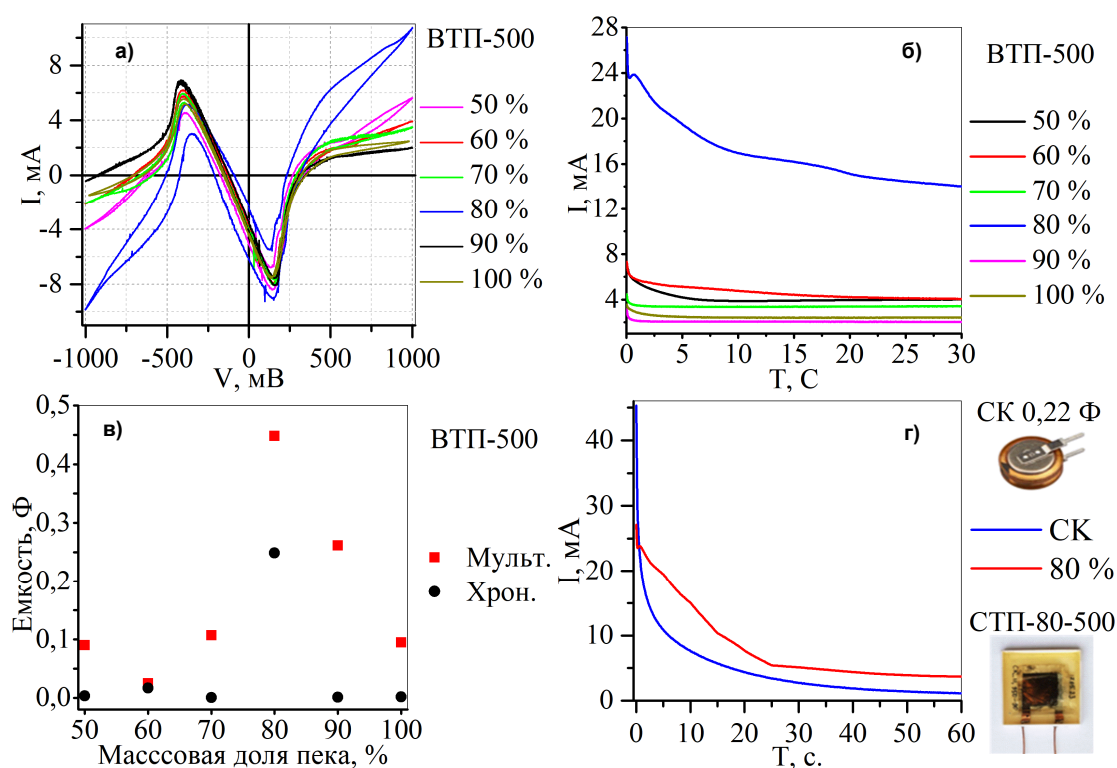


Рис. 6. Кривая ЦВА (а), хроноамперограммы, снятые по программе потенциостатического заряда (б), зависимость емкости от содержания пека (в), хроноамперограммы потенциостатического заряда импортного ионистора и двойнослойного конденсатора на основе углеродазотного материала с массовой долей пека 80 % (г)

Заключение

Установлено, что продуктами совместного термолитза меламина и пека с массовой долей пека 50–100 % являются углерод-азотные материалы, содержащие одну фазу со структурой, подобной графиту. Максимальная концентрация азота достигает 22,38 масс. %. С увеличением содержания азота происходит разрыхление материала, что подтверждается методом электронной микроскопии. При помощи РФЭС спектроскопии установлено, что с увеличением массовой доли меламина увеличивается концентрация пиридиновых атомов азота. Это влияет на электропроводность полученных материалов за счет увеличения количества носителей заряда. Исследование электрохимических свойств полученных материалов позволило выделить наиболее перспективный материал для применения его в качестве пастовых электродов ДСК.

В качестве рекомендации можно предложить, что для увеличения площади материалов и удаления фазы политриазинимида (а также островков этой фазы в структуре твердых растворов

с 50–70 % пека) необходимо проводить нагрев до 650 °С с выдержкой 1 ч. Такое повышение температуры лишь незначительно снизит концентрацию азота в твердом растворе. Кроме того, для получения развитой микро- и мезопористости следует использовать смеси с 10 % пека, хотя это удорожит конечный продукт. Альтернативой для развития объема пор при сохранении максимального содержания азота (около 15–20 масс. %) может служить применение смеси с 50 % пека, но с последующим помолом и эксфолиацией твердого раствора.

Список источников

1. Атаманюк И.Н., Вервикишко Д.Е., Саметов А.А. и др. // ISJAEЕ. 2013. Т. 11, № 133. С. 92. Ed. reg. No. 1860.
2. Вольфкович Ю.М., Сердюк Т.М. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т. 1, № 4. С. 14. EDN: MISSTP.
3. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. // Journal of power sources. 2006. V. 157, No. 1, P. 11. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
4. Frackowiak E. // Physical chemistry chemical physics. 2013. V. 9. No. 15. P. 1774. DOI: 10.1039/b618139m.
5. Lee S.W., Gallant B.M., Byon H.R. et al. // Energy & Environmental Science. 2011. V. 4, No. 6. P. 1972. DOI: 10.1039/C0EE00642D.
6. Kim T.Y., Jung G., Yoo S. et al. // ACS Nano. 2013. V. 7, No. 8. P. 6899. DOI: 10.1021/nn402077v.
7. Fitzer E., Kochling K., Boehm H., et al. // Pure and Applied Chemistry. 1995. V. 67, No. 3. P. 473. DOI: 10.1351/PAC199567030473.
8. Deng X., Li J., Ma L. et al. // Mater Chem Front. 2019. V. 3(11). P. 2221. DOI: 10.1039/C9QM00425D.
9. Jiang X, Chen Y, Meng X, et al. // Carbon. 2022. V. 191. P. 448. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.02.011.
10. Uppugalla S., Male U., Srinivasan P. // Electrochim Acta. 2014. V. 146. P. 242. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.09.047.
11. Shah S.S., Alfasane M.A., Bakare I.A. et al. // J Energy Storage. 2020. V. 30 P. 101562. DOI: 10.1016/j.est.2020.101562.
12. Yang Z., Xiang M., Zhu W. et al. // ACS Sustain Chem Eng. 2020. V. 8(17). P. 6675. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c00188.
13. Ilnicka A., Skorupska M., Szkoda M. et al. // Mater. Res. Lett. 2022. V. 11, No. 3. P. 213. DOI: 10.1080/21663831.2022.2139163.
14. Gao K., Wang B., Tao L. et al. // Adv Mater. 2019. V. 31(13). P. 1805121. DOI: 10.1002/adma.201805121.
15. Lee W.J., Maiti U.N., Lee J.M., et al. // Chem Commun. 2014. V. 50(52). P. 6818. DOI: 10.1039/c4cc00146j.
16. Zhang J., Yang Z., Wang X. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6(88). P. 84847. DOI: 10.1039/C6RA17231H.
17. Deng Y., Ji Y., Wu H. et al. // Chem Commun. 2019. V. 55(10). P. 1486. DOI: 10.1039/c8cc08391f.
18. Hulicova-Jurcakova D., Serebrych M., Lu M. et al. // Adv Funct Mater. 2009. V. 19(3). P. 438. DOI: 10.1002/adfm.200801236.
19. Gorgulho H.F., Gonçalves F., Pereira M. et al. // Carbon. 2009. V. 47(8). P. 2032. DOI: 10.1016/J.CARBON.2009.03.050.
20. Horikawa T., Sakao N., Sekida T. et al. // Carbon. 2012. V. 50(5). P. 1833. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.033.
21. Wang X., Wang W., Qin R. et al. // Chem Eng J. 2018. V. 354. P. 261. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.016.
22. Zhrebtsov D.A., Pankratov D.A., Dvoryak S.V. et al. // D&R Mater. 2021. V. 111, P. 108183. DOI: 10.1016/j.diamond.2020.108183.
23. Zhrebtsov D.A., Smolyakova K.R., Yantsen R.F. et al. // D&R Mater. 2018. V. 83. P. 75. DOI: 10.1016/J.DIAMOND.2018.01.026.

24. Рычагов А.Ю., Вольфкович Ю.М., Воротынцев М.А. и др. // Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 12, № 4. С. 167. EDN: RDNCXL.

25. Yuan X., Zhou C., Wang J. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 46. № 1. P. 435–443. DOI:10.1016/j.ceramint.2019.08.280

26. Sánchez-Romate X.F., Bosque A.D., Artigas-Arnaudas J. et al. // Electrochim. Acta. 2021. V. 370. P. 137746. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137746.

Живулин Дмитрий Евгеньевич – младший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов, НИИ перспективных материалов и технологии ресурсосбережения, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zhivulinde@susu.ru.

Луценко Александр Игоревич – магистр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: lex07164@mail.ru.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com, zherebtcovda@susu.ru.

Морозов Роман Сергеевич – научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: morozovrs@susu.ru.

Вяткин Герман Платонович – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: viatkingpr@susu.ru.

Статья поступила в редакцию 31 января 2024 г.

The article was submitted 31 January 2024.