

12,13

Влияние термической обработки на структуру и электрохимические характеристики композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида марганца

© С.Н. Несов^{1,2}, Ю.А. Стенькин², П.М. Корусенко^{1,3}, В.В. Болотов^{1,2}, С.А. Матюшенко^{1,2}

¹ Омский государственный технический университет,
Омск, Россия

² Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nesov55@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 июня 2023 г.

В окончательной редакции 30 июня 2023 г.

Принята к публикации 5 июля 2023 г.

Исследовано влияние термической обработки в инертной среде на структуру и электрохимические характеристики композита на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксида марганца, сформированного с применением осаждения из раствора $KMnO_4$. В результате термической обработки композита ($500^\circ C$) в среде аргона на поверхности многостенных углеродных нанотрубок формируются наночастицы нестехиометрического оксида марганца. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указывают на высокую степень функционализации поверхности углеродных нанотрубок кислородосодержащими группами, а также на возможное формирование химических связей на интерфейсах композита. Электрохимические измерения показали, что удельная емкость композита после термообработки ($\sim 88-50 F/g$) превышает емкость исходных МУНТ ($18-15 F/g$) в диапазоне тока разряда $0.1-1 A/g$.

Ключевые слова: суперконденсаторы, каркасная 1D-структура, гидротермальное разложение, зарядно-разрядные характеристики.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56166.135

1. Введение

Разработка новых материалов для высокоэффективных химических источников тока является актуальной задачей современного материаловедения. Одним из перспективных устройств являются суперконденсаторы, которые отличаются короткими временами заряда и высокими значениями удельной мощности, емкости и циклической стабильности. Суперконденсаторы все активнее применяются в микроэлектронике, питании двигателей электротранспорта, системах, стабилизирующих работу высоковольтных систем передачи электроэнергии, а также предпусковых устройствах двигателей, работающих в условиях низких температур [1]. В качестве основы для изготовления электродов таких устройств, как правило, используются различные виды углерода, обладающего высокой удельной площадью поверхности и низким значением электросопротивления [1,2].

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) обладают высокой электропроводностью, а их каркасная 1D-структура может обеспечить также и высокие механические характеристики электродов суперконденсаторов. Это открывает возможность получения на основе МУНТ материалов для суперконденсаторов с изменяемой геометрией (гибкие устройства), а также позволяет снизить количество связующих полимеров

при производстве электродов, негативно влияющих на электропроводность [3]. Однако МУНТ не обладают рекордными значениями удельной площади поверхности ($\sim 10-500 m^2/g$ [4]) среди других углеродных материалов, поэтому обладают относительно невысокими значениями удельной емкости. Повысить емкостные характеристики МУНТ можно путем декорирования их поверхности электрохимически активными оксидами металлов (RuO_2 , MnO_2 , NiO и др.) [5]. Такие оксиды обеспечивают дополнительную емкость материала за счет протекания обратимых окислительно-восстановительных реакций (ОВР) при взаимодействии с электролитами. Оксид марганца обладает высоким теоретическим значением удельной емкости (более $1370 F/g$) и при этом является доступным и нетоксичным материалом [6,7]. Однако применение оксида марганца „в чистом виде“ ограничивается недостаточной электропроводностью и склонностью его отдельных частиц к агрегации в процессе эксплуатации суперконденсатора, что приводит к снижению доступной для электролита площади поверхности и деградации функциональных характеристик материала [8].

В настоящей работе с применением методов растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), гальваностатического заряда-разряда и циклической вольт-

амперометрии (ЦВА) исследовано влияние термической обработки в инертной атмосфере на структуру и электрохимические характеристики композита на основе МУНТ и оксида марганца, сформированного гидротермальным разложением перманганата калия (KMnO_4).

2. Эксперимент

Для формирования композита МУНТ| MnO_x были использованы коммерческие многостенные углеродные нанотрубки (производство ИК СО РАН, Россия, Новосибирск). МУНТ были синтезированы методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) по методике, указанной в [9,10]. Диаметр МУНТ ~ 10 nm, удельная площадь поверхности ~ 360 m²/g. Для повышения гидрофильности МУНТ обрабатывали в водном растворе азотной кислоты в течение 5 min с последующей промывкой в дистиллированной воде. Затем МУНТ смешивали с порошком KMnO_4 в массовом соотношении 8:2 и добавляли дистиллированную воду. Полученный раствор при постоянном перемешивании 72 h выдерживали при комнатной температуре и атмосферном давлении. Затем композит промывали дистиллированной водой и сушили при давлении ~ 1 Pa и температуре 80°C в течение 10 h. Далее часть полученного композита отжигали при температуре 500°C в атмосфере аргона с целью оптимизации структуры и состава композита.

Для анализа структуры исходных МУНТ и полученного композита до и после термической обработки применялся растровый электронный микроскоп Carl Zeiss AURIGA (СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия). Ускоряющее напряжение при регистрации РЭМ-изображений составляло 10 kV. Анализ химического состояния полученного композита проводился с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для возбуждения рентгеновского излучения использовался источник с Al- K_{α} -излучения установки Surface Science Center (ОНЦ СО РАН, Россия, Омск). Спектры РФЭС измерялись в условиях сверхвысокого вакуума (давление в камере анализа $\sim 10^{-7}$ Pa). Площадь рентгеновского пучка составляла ~ 3 mm², мощность источника 240 W. Разрешение по энергии при регистрации спектров основных линий составляло ~ 0.2 eV, обзорных спектров ~ 1.2 eV. Эффективная глубина анализа данным методом составляет ~ 5 nm.

Для анализа электрохимических характеристик на основе исследуемых материалов были подготовлены электроды. Для этого к активному материалу (МУНТ или композитам) добавлялось 10 mass.% полимерного связующего (поливинилденфторида) и органического растворителя (N-метил-2-пирролидон) с последующим длительным перемешиванием до образования однородной вязкой массы. Далее полученная масса подсушивалась в течение 1 h при температуре 50°C с последующей раскаткой в пластинки толщиной не более 100 μm , из которых вырезались электроды размером 10×15 mm². Полученные электроды сушили в течение 24 h при температуре 80°C и давлении около 1 Pa

для удаления остатков растворителя. Для сравнительного анализа электрохимических характеристик были подготовлены электроды на основе МУНТ, а также исходного и отожженного композитов с оксидом марганца (МУНТ| MnO_x и МУНТ| MnO_x _500 соответственно).

Электрохимические характеристики композитных образцов оценивали методами циклической вольт-амперометрии (ЦВА), а также гальваностатического заряда-разряда с использованием потенциостата-гальваностата Р-40Х (Elins, Зеленоград, Россия). Измерения проводились по трехэлектродной схеме. В качестве противоиэлектрода использовалась платиновая пластина размером 10×15 mm². В качестве электрода сравнения использовался стандартный электрод $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$, который помещался в электрохимическую ячейку с использованием капилляра Луггина. В качестве электролита использовали 1-М водный раствор Na_2SO_4 . Удельная емкость (C_s) рассчитывалась из результатов гальваностатических измерений как: $C_s = (I\Delta t)/(Um)$, где I — ток разряда, Δt — время разряда, U — окно потенциала (0.8 V), m — масса активного материала в составе электрода. Перед проведением измерений электроды выдерживались в электролите в течение 6 h, а затем стабилизировались в режиме ЦВА при скорости развертки потенциала 20 mV/s (100 циклов заряда-разряда).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Данные РЭМ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения исходных МУНТ и композита до и после термообработки в инертной атмосфере. Внешний диаметр МУНТ (рис. 1, a) составляет ~ 10 nm. На изображениях исходного композита (рис. 1, b) диаметр МУНТ составляет ~ 20 –70 nm, что указывает на наличие слоя оксида марганца толщиной ~ 5 –30 nm. МУНТ после осаждения оксида марганца не слипаются в агломераты и сохраняют пористую структуру. Крупные агломераты оксида марганца также наблюдаются достаточно редко. В композите после термической обработки в инертной среде (рис. 1, c) на поверхности углеродных нанотрубок наблюдается наличие множества достаточно равномерно распределенных отдельных наночастиц, размеры которых лежат в диапазоне от нескольких единиц до ~ 20 nm. При этом внешние диаметры МУНТ на участках, где отсутствуют наночастицы оксида марганца (рис. 1, c), практически не отличаются от диаметров исходных углеродных нанотрубок (рис. 1, a).

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поверхности электродов, приготовленных на основе МУНТ и композита МУНТ| MnO_x для электрохимических измерений. Видно, что поверхность электродов обладает пористой структурой и имеет достаточно равномерное распределение связующего полимера.

Изображение с высоким пространственным разрешением позволяет говорить, что сеть МУНТ образует

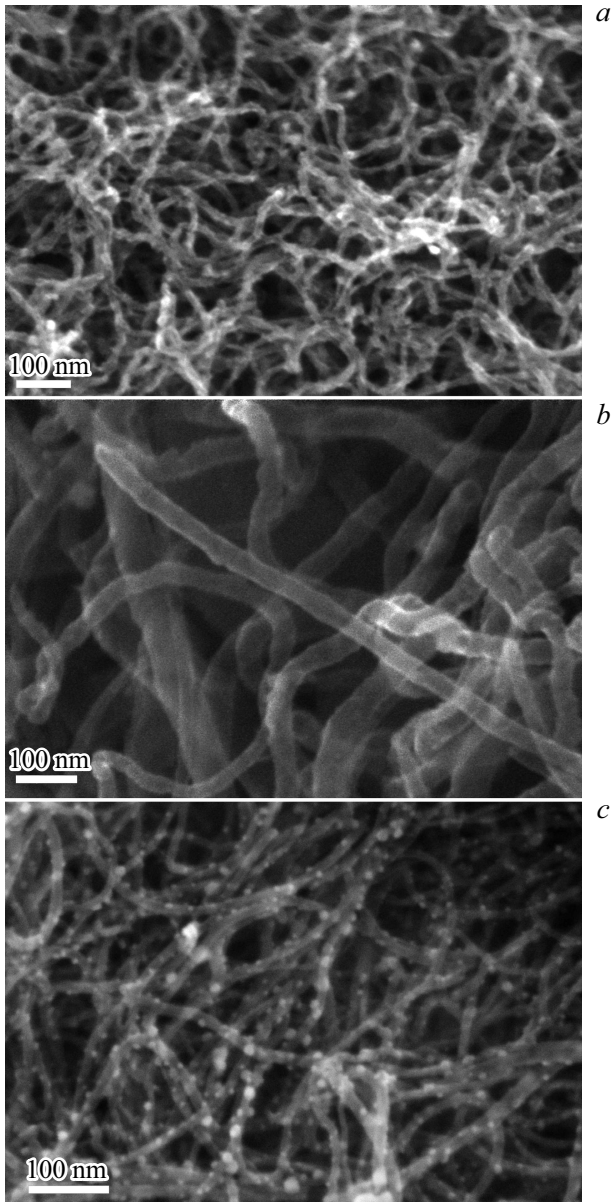


Рис. 1. РЭМ-изображения: *a*) исходные МУНТ; *b*) композит МУНТ|MnO_x; *c*) МУНТ|MnO_x_500.

структуру с порами, размеры, которых лежат в диапазоне от нескольких сотен нанометров до единиц микрометров.

3.2. Данные РФЭС

На рис. 3 представлены обзорные РФЭС-спектры исследуемых материалов. Результаты количественного анализа, проведенного с применением метода коэффициентов элементной чувствительности, представлены в табл. 1.

В спектре МУНТ (рис. 3, кривая 1) наблюдается интенсивный пик углерода C1s и слабоинтенсивный кислородный пик O1s. В спектрах композитов (рис. 3,

a) кривые 2 и 3) наблюдаются пики углерода C1s, кислорода O1s, марганца (Mn 2p, 3s, 3p), а также пики калия (K2s, K2p). Наличие калия обусловлено остатками небольшого количества прекурсора оксида марганца (перманганата калия) в составе образцов.

Из данных табл. 1 видно, что в составе композита МУНТ|MnO_x наблюдается повышенное содержание

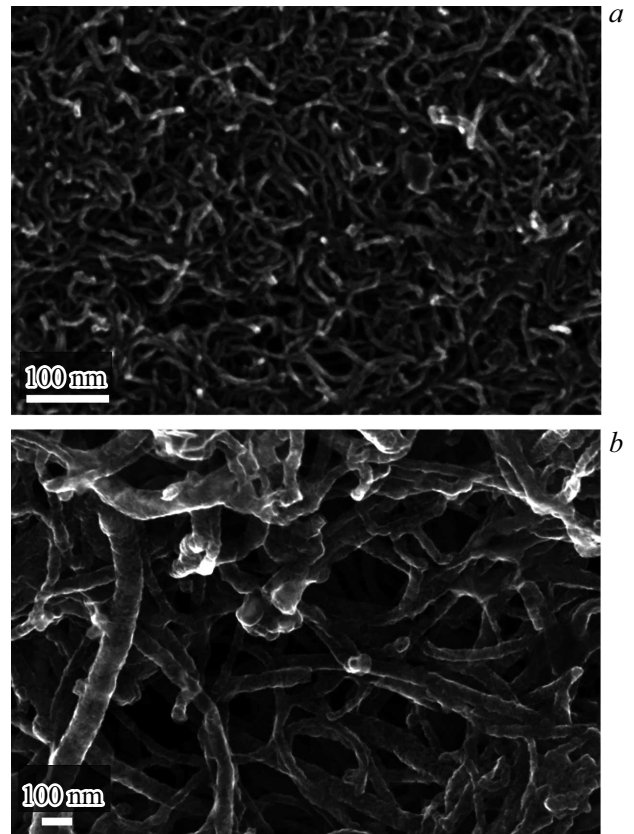


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности электродов: *a*) на основе исходных МУНТ; *b*) на основе композита МУНТ|MnO_x.

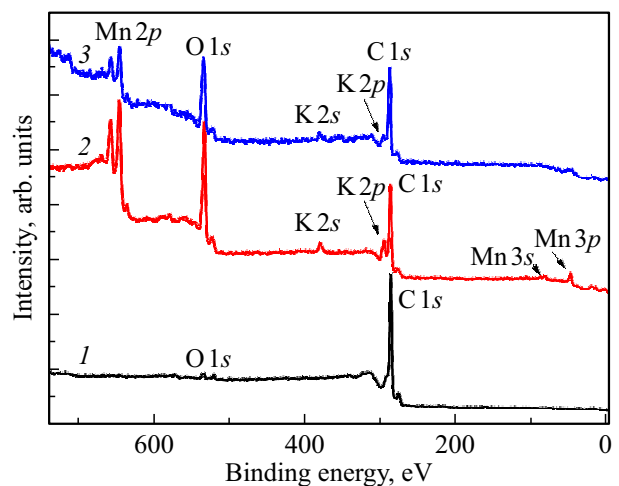


Рис. 3. Обзорные РФЭС-спектры: 1 — МУНТ; 2 — композит МУНТ|MnO_x; 3 — МУНТ|MnO_x_500.

Таблица 1. Элементный состав образцов по данным РФЭС

Образец	Концентрация, at.%			
	C	O	Mn	K
МУНТ	98.5	1.5	–	–
МУНТ MnO _x	53.9	36.7	7.9	1.5
МУНТ MnO _x _500	62.7	31.6	4.8	0.9

кислорода, что указывает на значительное окисление поверхности углеродных нанотрубок в процессе синтеза композита. В композите МУНТ|MnO_x_500 наблюдается заметное снижение концентрации марганца. Это хорошо согласуется с результатами анализа морфологии композитов методом РЭМ. При этом изменение концентрации кислорода относительно невелико. Это позволяет предполагать сохранение значительной части функциональных групп на поверхности МУНТ после проведения термообработки в инертной среде. Количество калия также снижается, что может быть обусловлено частичным удалением остатков перманганата калия вместе с оксидом марганца с поверхности МУНТ.

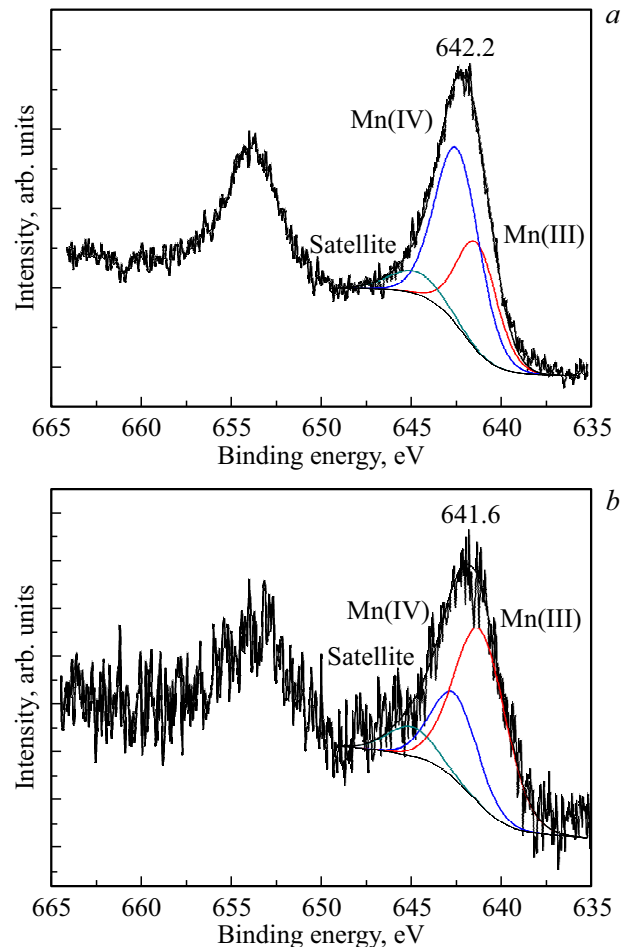
Анализ химического состояния марганца проводился путем разложения РФЭС спектров Mn2p_{3/2} (рис. 4). Положение максимума линии в спектре композита после отжига сдвигается в область низких энергий связи (рис. 4, *b*) относительно спектра исходного композита (рис. 4, *a*). Результаты разложения показывают, что в обоих спектрах присутствуют состояния с максимумами на энергиях связи 641.5 и 642.8 eV, отвечающие оксидам Mn(III) и Mn(IV) [11–13], а также сателлит на энергии связи ~ 645 eV, характерный для РФЭС-спектров переходных металлов [11]. В спектре исходного композита (рис. 4, *a*) преобладают состояния Mn(IV), тогда как в спектре композита после термообработки (рис. 4, *b*) увеличивается относительная интенсивность компонента, отвечающего оксиду Mn(III).

Спектры РФЭС C1s исходных МУНТ (рис. 5, *a*) были аппроксимированы с помощью 5 компонентов (C1–C5), отвечающих состояниям углерода в составе различных функциональных кислородсодержащих групп, а также π–π* плазмона, присутствующего в спектрах графитизированных материалов с низкой степенью дефектности кристаллической структуры. Компоненты с максимумами на энергии связи ~ 284.5 (C1), ~ 285.0 (C2), ~ 286.5 (C3), ~ 288.5 (C4) и 289.5 eV отвечают состояниям углерода в составе C=C(sp²), C–C(sp³)/C*–C(O), C–O/C–O–C, C=O и COOH соответственно [14–16]. Суммарная относительная доля компонентов, отвечающих углерод-углеродным связям (компоненты C1 и C2), составляет более 94%.

В C1s-спектре композита МУНТ|MnO_x (рис. 5, *b*) интенсивность компонентов C3–C5 заметно увеличивается. Увеличивается также и значение полной ширины линии на полувысоте (Full width at half maximum,

FWHM). Это указывает на окисление МУНТ в процессе синтеза композита и связанным с этим увеличением степени дефектности стенок МУНТ. В высокоэнергетической области спектра наблюдается дублетная линия K2p (энергии связи 292–298 eV).

Значение параметра FWHM в C1s-спектре композита МУНТ|MnO_x_500 (рис. 5, *c*) заметно выше по сравнению со спектром исходного композита. Результат разложения указывает на повышение степени дефектности (увеличивается относительная интенсивность C2). Также значительно увеличивается относительная интенсивность компонентов, отвечающих углерод-кислородным химическим связям (C3–C5). При этом максимальное увеличение наблюдается для компонента C3, отвечающего углерод-кислородным цепочкам с одинарной химической связью. Также важно отметить, что положение данного максимума смещается в низкие энергии связи (286.1 eV) относительно положения для спектров исходных МУНТ и композита МУНТ|MnO_x (286.5 eV). Мы полагаем, что данный химический сдвиг может быть обусловлен формированием в процессе термообработки Mn–O–C-цепочек на границе контакта металлоксидных наночастиц с поверхностью МУНТ.

**Рис. 4.** РФЭС-спектры Mn2p: *a*) композит МУНТ|MnO_x; *b*) МУНТ|MnO_x_500.

В РФЭС-спектре O1s исходного композита (рис. 6, *a*) наблюдается 4 компонента, которые отвечают кислороду в составе оксида марганца (~ 530 eV) [17], C=O- и C-O-связей (~ 532 и ~ 533 eV соответственно) [18,19], а также компонент (~ 535 eV), отвечающий состояниям кислорода в составе адсорбированной воды [19–21]. В спектре композита после термообработки (рис. 6, *b*) компонент адсорбированной воды отсутствует и наблю-

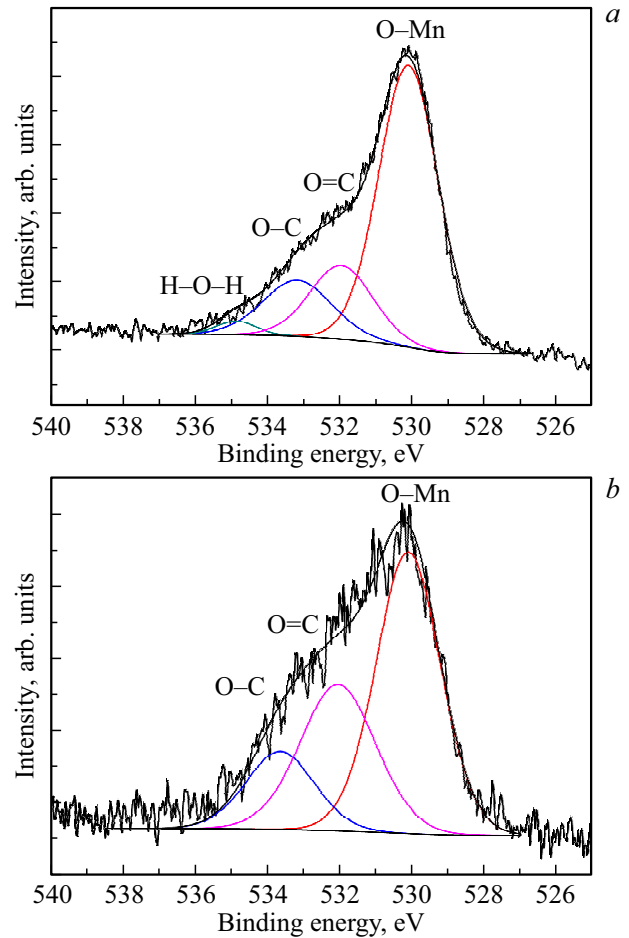


Рис. 6. РФЭС-спектры O1s: *a*) композит МУНТ|MnO_x; *b*) МУНТ|MnO_x_500.

дается заметное увеличение относительной интенсивности компонентов, отвечающих C=O и C-O цепочкам. Отмечается небольшое смещение положения их максимумов (примерно 0.2 eV) в область высоких энергий связи. Это также может указывать на формирование химических связей на интерфейсах композита (Mn-O-C) после термообработки.

3.3. Анализ электрохимических характеристик

ЦВА-кривая для электрода на основе МУНТ (рис. 7, *a*, кривая 1) обладает квазипрямоугольной формой, характерной для запасания заряда в двойном электрическом слое. Присутствуют небольшие псевдоёмкостные максимумы на значениях потенциалов ~ 0.6 и ~ 0.5 V на катодной и анодной ветвях ЦВА-характеристики, соответственно. Данные максимумы могут быть связаны с обратимыми ОВР с участием кислородосодержащих функциональных групп, наличие которых на поверхности МУНТ было установлено по данным РФЭС.

При первоначальном циклировании электродов на основе исходного и отожженного композитов наблюдалось небольшое снижение площади ЦВА-кривых, которое,

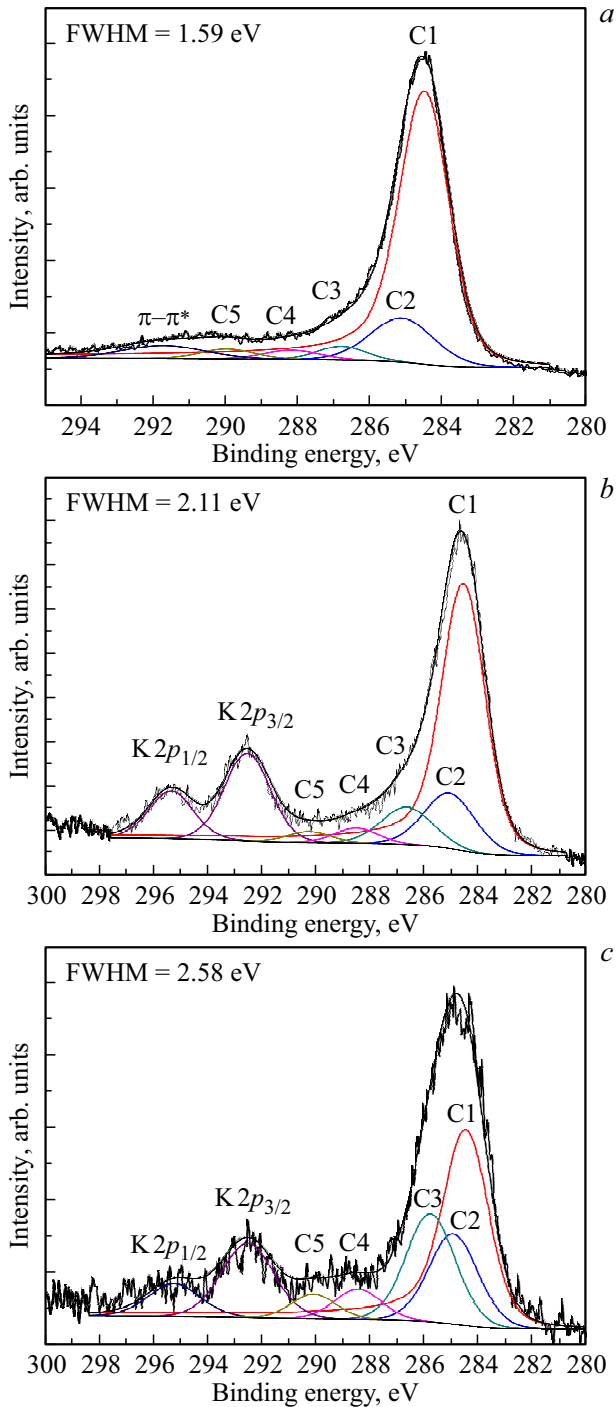


Рис. 5. РФЭС-спектры C1s: *a*) исходные МУНТ; *b*) композит МУНТ|MnO_x; *c*) МУНТ|MnO_x_580.

Таблица 2. Значения удельной разрядной емкости электродов при различной плотности тока

	Удельная емкость при различной плотности тока, F/g					
	0.1 A/g	0.2 A/g	0.3 A/g	0.4 A/g	0.5 A/g	1 A/g
МУНТ	18.3	17.5	17.1	16.8	16.1	15.0
МУНТ MnO _x	75.1	73.0	72.5	70.2	61.0	30.2
МУНТ MnO _x _500	88.5	82.0	78.3	74.0	68.8	50.5

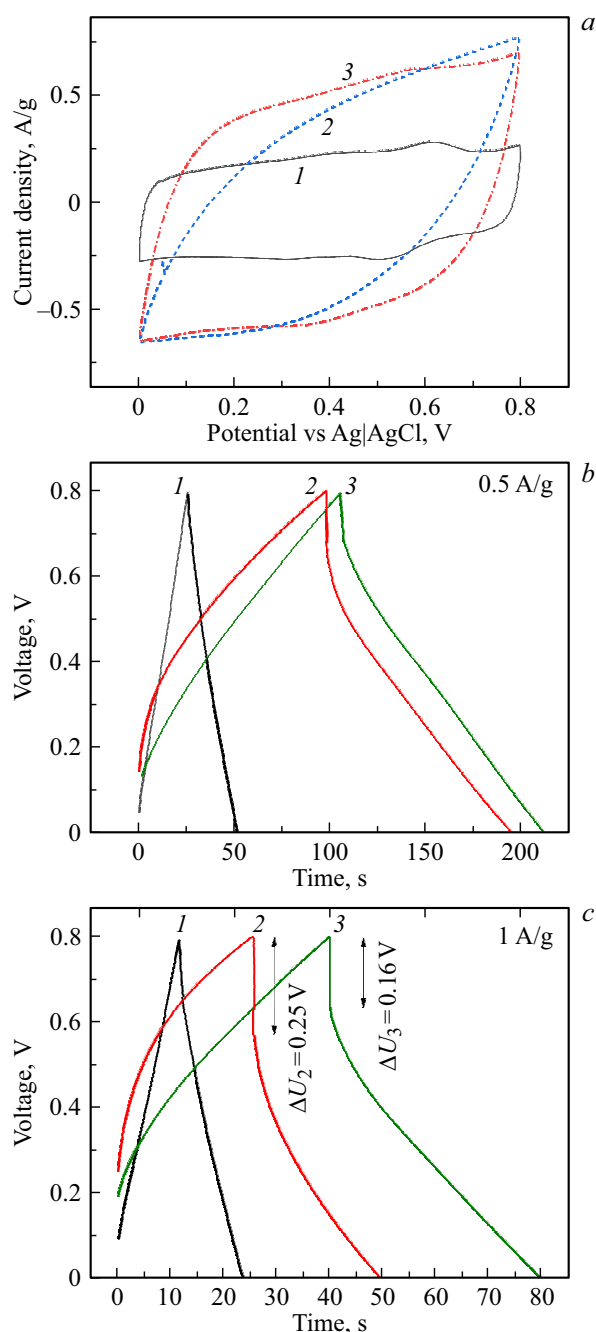
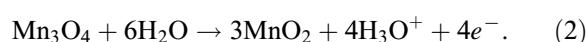
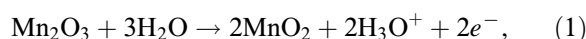


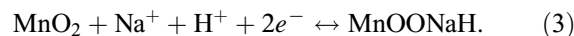
Рис. 7. Электрохимические характеристики электродов на основе МУНТ (1), а также композитов МУНТ|MnO_x (2) и МУНТ|MnO_x_500 (3): а) — ЦВА-кривые, измеренные при скорости развертки потенциала 10 мВ/с; б) и в) — кривые гальваностатического заряда-разряда, измеренные при плотности тока 0.5 и 1 А/г соответственно.

по-видимому, обусловлено протеканием необратимых реакций окисления Mn(III) до Mn(IV) при взаимодействии с водным электролитом [22]:



После нескольких десятков циклов ЦВА-характеристики стабилизировались, после чего были проведены контрольные измерения, представленные ниже.

Площадь ЦВА-кривых для электродов на основе композитов (рис. 7, кривые 2 и 3) значительно превышает такую для электрода на основе МУНТ. Это указывает на более высокую емкость композитов, связанную с обратимым взаимодействием оксида марганца с ионами электролита [22,23]:



Сравнительный анализ ЦВА кривых композита до и после отжига (рис. 7, кривые 2 и 3) показал, что форма кривой МУНТ|MnO_x_500 близка к квазипрямоугольной, тогда как в случае исходного композита форма кривой эллиптическая. Этот результат указывает на то, что композит МУНТ|MnO_x_500 обладает более хорошим электрохимическим поведением, в сравнении с исходным композитом, поверхность которого, вероятно, менее доступна для ионов электролита или электрод обладает высоким сопротивлением для транспорта зарядов через межфазный интерфейс „оксид марганца—углеродная нанотрубка“.

Значения удельной емкости электродов (представлены в табл. 2) рассчитывались из результатов гальваностатических измерений при различных значениях плотности тока разряда (рис. 7, б и в).

Электрод на основе МУНТ обладает значениями удельной емкости в диапазоне 18.3–15.0 F/g при значениях тока разряда 0.1–1 А/г. Значения удельной емкости электрода на основе композита МУНТ|MnO_x составляет ~ 75–60 F/g при плотности тока разряда 0.1–0.5 А/г и резко снижается до ~ 30 F/g при увеличении плотности тока до 1 А/г. Снижение удельной емкости составляет более 63%. Тогда как для композита на основе МУНТ|MnO_x_500 снижение удельной емкости составляет 47% при увеличении плотности тока разряда от 0.1 до 1 А/г (от ~ 88 до ~ 50 F/g).

На зарядно-разрядных характеристиках электродов, представленных на рис. 7, с, для композитных электродов указан диапазон линейного падения напряжения в ячейке (ΔU) при переходе из режима заряда в режим разряда. Эта величина прямо пропорциональна последовательному сопротивлению ячейки, которая в данном случае складывается из сопротивления материала и интерфейса электрод–электролит. Как видно, величина ΔU для электрода МУНТ|MnO_x_500 значительно ниже значения для электрода МУНТ|MnO_x, что указывает на более низкое сопротивление в случае отожженного композита.

Стабильность удельной емкости электрода МУНТ|MnO_x_500 была оценена в течение 500 циклов гальваностатического заряда–разряда при плотности тока 0.1 А/г. Результат показал сохранение более 98% начального значения.

Основываясь на совокупности полученных данных, можно предположить, что повышение электрохимических характеристик электрода МУНТ|MnO_x_500 обусловлено несколькими факторами. Преобразование сплошных слоев оксида марганца в распределенные по поверхности МУНТ наночастицы, по-видимому, увеличивает доступную для ионов электролита поверхность электрохимически активного оксида металла. Поэтому, несмотря на снижение количества марганца в отожженном композите, его удельная емкость превышает данное значение для исходного композита. Увеличение в результате отжига доли оксида Mn(III), обладающего по сравнению с оксидом Mn(IV) более высоким удельным сопротивлением [24], также негативно не отражается на свойствах композита. В водном электролите оксиды Mn(III) могут необратимо окисляться на поверхности наночастиц по реакциям (1)–(2) и далее обратимо взаимодействовать с ионами электролита по реакции (3). На основании данных РФЭС мы можем предположить формирование химически связанных цепочек Mn–O–C на интерфейсах композита в процессе термической обработки. Это может обеспечивать снижение сопротивления для транспорта зарядов и обеспечивать более стабильные емкостные характеристики при увеличении плотности тока разряда. С учетом морфологии термообработанного композита можно также утверждать, что присутствующие (по данным РФЭС) на поверхности МУНТ кислородосодержащие группы также участвуют в обратимых ОВР при взаимодействии с водными электролитами [25], обеспечивая дополнительное повышение емкости.

4. Заключение

С применением комплекса экспериментальных методов (РЭМ, РФЭС, гальваностатического заряда–разряда и ЦВА) исследованы структура и электрохимические свойства композитов на основе МУНТ и оксида марганца, сформированного методом осаждения из раствора

KMnO₄. Показано, что предложенный режим синтеза позволяет формировать на поверхности МУНТ достаточно равномерные слои оксида марганца толщиной до 25 нм. Термическая обработка композита в инертной среде приводит к формированию на поверхности МУНТ отдельных наночастиц с размерами от ~ 1–20 нм. Данные РФЭС указывают на высокое содержание кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ после отжига композита, что позволяет говорить о повышении электрохимической активности, а также предполагать формирование химических связей на интерфейсах оксид марганца–МУНТ. Результаты гальваностатического анализа указывают на снижение электросопротивления композита после термической обработки, что подтверждает предположение о химическом взаимодействии наночастиц оксида марганца с поверхностью МУНТ. Измерение емкостных характеристик показало, что термическая обработка композита обеспечивает наиболее высокую удельную емкость: 88.5 F/g при плотности тока разряда 0.1 А/г, и сохранение 53% емкости при увеличении плотности тока разряда в 10 раз. Многократное циклирование электродов на основе полученных композитов показало высокую стабильность их электрохимических характеристик. Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке эффективных материалов и электрохимически активных добавок для производства электродов суперконденсаторов.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке программы развития Омского государственного технического университета („Приоритет 2030“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.E. Şahin, F. Blaabjerg, A. Sangwongwanich. *Energies* **15**, 3, 674 (2022).
- [2] L. Miao, Z. Song, D. Zhu, L. Li, L. Gan, M. Liu. *Mater. Adv.* **1**, 5, 945 (2020).
- [3] H.T. Das, S. Dutta, T.E. Balaji, N. Das, P. Das, N. Dheer, R. Kanojia, P. Ahuja, S.K. Ujjain. *Chemosensors* **10**, 6, 223 (2022).
- [4] J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier. *Carbon* **49**, 8, 2581 (2011).
- [5] G.B. Pour, H. Ashourifar, L.F. Aval, S. Solaymani. *Symmetry* **15**, 6, 1179 (2023).
- [6] B. Wei, L. Wang, Q. Miao, Y. Yuan, P. Dong, R. Vajtai, W.D. Fei. *Carbon* **85**, 249 (2015).
- [7] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger. *Chem. Mater.* **16**, 16, 3184 (2004).
- [8] S.J. Uke, V.P. Akhare, D.R. Bambole, A.B. Bodade, G.N. Chaudhari. *Front. Mater.* **4**, 21, 1 (2017).

- [9] A. Usoltseva, V. Kuznetsov, N. Rudina, E. Moroz, M. Haluska, S. Roth. *Phys. Status Solidi B* **244**, 11, 3920 (2007).
- [10] V.L. Kuznetsov, D.V. Krasnikov, A.N. Schmakov, K.V. Elumeeva. *Phys. Status Solidi B* **249**, 12, 2390 (2012).
- [11] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7, 2717 (2011).
- [12] P.M. Korusenko, S.N. Nesov. *Appl. Sci.* **12**, 24, 12827 (2022).
- [13] F. Zeng, Y. Pan, Y. Yang, Q. Li, G. Li, Z. Hou, G. Gu. *Electrochim. Acta* **196**, 587 (2016).
- [14] X. Chen, X. Wang, D. Fang. *Fullerenes, Nanotubes. Carbon Nanostruct.* **28**, 12, 1048 (2020).
- [15] C.H. Jung, J.Y. Sohn, H.S. Kim, I.T. Hwang, H.J. Lee, J. Shin, J.H. Choi. *Appl. Surf. Sci.* **439**, 968 (2018).
- [16] C. Xu, X. Shi, A. Ji, L. Shi, C. Zhou, Y. Cui. *PLoS One* **10**, 12, e0144842 (2015).
- [17] R. Cestaro, P. Schweizer, L. Philippe, X. Maeder, A. Serrá. *Appl. Surf. Sci.* **580**, 152289 (2022).
- [18] J.V. Rojas, M. Toro-Gonzalez, M.C. Molina-Higgins, C.E. Castano. *Mater. Sci. Eng. B* **205**, 28 (2016).
- [19] Y. Lei, G. Gao, W. Liu, T. Liu, Y. Yin. *Appl. Surf. Sci.* **317**, 49 (2014).
- [20] H. Ouici, M. Tourabi, O. Benali, C. Selles, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, R. Salghi. *J. Mater. Environ. Sci.* **7**, 8, 2971 (2016).
- [21] M. Pipíška, E.K. Krajčíková, M. Hvoštík, V. Friřák, L. Durířka, I. Cerníková, M. Kanuchová, P. Conte, G. Soja. *Mater.* **15**, 4, 1492 (2022).
- [22] Z.J. Han, D.H. Seo, S. Yick, J.H. Chen, K. Ostrikov. *NPG Asia Mater.* **6**, 10, e140 (2014).
- [23] M. Huang, F. Li, F. Dong, Y.X. Zhang, L.L. Zhang. *J. Mater. Chem. A* **3**, 43, 21380 (2015).
- [24] А.Л. Пергамент, В.П. Малиненко, Л.А. Алешина, В.В. Колчигин. *ФТТ* **54**, 12, 2354 (2012). [A.L. Pergament, V.P. Malinenko, L.A. Aleshina, V.V. Kolchigin. *Phys. Solid State* **54**, 12, 2486 (2012).]
- [25] Ю.М. Вольфкович. *Электрохимия* **57**, 4, 197 (2021).

Редактор *Е.В. Толстякова*