

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

© А. В. Храменкова¹, А. И. Изварин¹, О. А. Финаева¹,
В. В. Мощенко¹, К. М. Попов²

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
E-mail: anna.v17@yandex.ru

Поступила в Редакцию 4 апреля 2022 г.

После доработки 29 июня 2022 г.

Принята к публикации 12 июля 2022 г.

Изучены особенности формирования гибридных электродных материалов на основе углеродной ткани, модифицированной оксидами молибдена, кобальта, никеля, железа и вольфрама, при поляризации переменным асимметричным током. Показано, что полученные гибридные материалы являются многофазными системами, морфология их поверхности характеризуется фрагментарной структурой. Проведено исследование электрохимического поведения полученных гибридных материалов при их циклировании в щелочном электролите. Рассчитанные значения удельной емкости составили 472, 1018, 1496, 1990 мФ·см⁻² при плотностях тока 30, 12, 6, 3 мА·см⁻² соответственно. Полученные гибридные электродные материалы сохраняют удельную емкость до 77% после 1000 циклов заряда-разряда, что позволяет говорить о возможности их использования в симметричных суперконденсаторах с щелочным электролитом.

Ключевые слова: гибридные электродные материалы; суперконденсаторы; нестационарный электролиз

DOI: 10.31857/S0044461822040120, EDN: DHVEAG

Одними из наиболее перспективных устройств накопления энергии являются суперконденсаторы, характеризующиеся более высокими значениями удельной мощности по сравнению с литий-ионными аккумуляторами [1].

Большие возможности для повышения электрохимических характеристик открывают материалы, обладающие псевдоемкостью. Интерес представляют оксидные соединения переходных металлов, такие как Mn₃O₄ [2], MoO₃ [3], CoO [4], FeMoO₄ [5], NiO [6]. Серьезным ограничением их использования является низкая электронная проводимость. С целью улучшения электропроводности получают гибридные материалы, совмещающие оксиды переходных металлов

с проводящими углеродными материалами, такими как углеродные нанотрубки, технический углерод или графен [7, 8]. Однако получение таких гибридных материалов возможно только при наличии полимерного связующего, что также накладывает дополнительные ограничения на их применение. Электродные материалы, имеющие в своем составе полимерное связующее, характеризуются более низкими значениями удельной емкости, плотности мощности и энергии [9]. Решением данной проблемы может стать разработка гибридных электродных материалов без связующего, например, при использовании в качестве подложки для нанесения оксидов металлов углеродной ткани. Действительно, углеродные ткани пред-

ставляются одними из наиболее перспективных материалов для этих целей благодаря ряду существенных преимуществ, включая высокую проводимость и гибкость [10]. Однако их недостатками являются низкие значения удельной емкости и плотности энергии. Вместе с тем повышению электрохимических характеристик может способствовать нанесение на их поверхность слоев из оксидов переходных металлов. Действительно, в работе [11] показано, что нанесение слоев из нанотрубок Fe_2O_3 на поверхность углеродной ткани позволило повысить ее удельную емкость. В работе [12] разработаны электродные материалы на основе карбонизированной углеродной ткани, модифицированной MnO_2 , удельная емкость которых превосходит емкость ткани, не подвергавшейся модификации. Гибридные электродные материалы без связующего в основном получают гидротермальным методом, электролизом постоянным током [13–16]. Однако эти методы достаточно трудоемки, энергозатратны и не позволяют управлять структурой и фазовым составом получаемых гибридных материалов. На этом фоне выгодно отличается метод нестационарного электролиза. Преимуществом этого метода является возможность проведения синтеза в одну стадию, а также более эффективно и гибко по сравнению с электролизом постоянным током воздействовать на электрохимический процесс за счет изменения режимов и частоты варьирования амплитуд анодного и катодного тока [17].

Цель работы — получение гибридных материалов путем осаждения оксидов молибдена, вольфрама, кобальта, никеля и железа на поверхность углеродной ткани при поляризации переменным асимметричным током и исследование возможности их использования в качестве электродных материалов для суперконденсаторов с щелочным электролитом.

Экспериментальная часть

Электрохимической ячейкой для получения гибридных материалов служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 250 мл (ООО «Номакон»), в который помещали рабочий электрод, противоэлектроды и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали углеродную ткань (Урал Т-22Р, ООО «Химпром»), в качестве противоэлектродов — нержавеющую сталь (08Х18Н10, АО ВМК «Красный Октябрь»). Растворы готовили из реактивов марки х.ч. (АО «ЛенРеактив») на дистиллированной воде (аквадистиллятор ДЭ-25М).

Для увеличения адгезии наносимых оксидных слоев к подложке — углеродной ткани ее поверхность подвергали электрохимической обработке в растворе электролита, содержащем вольфрамат натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который готовили по методике [18]. Плотность тока составила $50\text{--}100 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, температура — $60\text{--}90^\circ\text{C}$, время электролиза — 30 мин.

Для получения гибридных материалов использовали переменный асимметричный синусоидальный ток промышленной частоты (50 Гц). Источником тока служило устройство, состоящее из двух диодов, включенных параллельно и проводящих ток в разных направлениях через регулируемые сопротивления. Плотность среднего за период катодного тока составила $1.0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, среднего за период анодного тока — $0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Электролиз проводили при температуре $60\text{--}65^\circ\text{C}$, pH 4–5. Время электролиза — 40 мин. В состав электролита входили следующие компоненты ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$): сульфат железа(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) — 12.0, сульфат кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) — 80.0, сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) — 20.0, гептамолибдат аммония ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) — 30.0, борная кислота (H_3BO_3) — 30.0, лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) — 3.0.

Морфологию поверхности и элементный состав полученных гибридных электродных материалов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 с системой рентгеновского микроанализа EDAX Genesis XVS 30 (FEI Company). Исследование структуры и фазового состава гибридных материалов проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200FE (Carl Zeiss) с длиной камеры 567 мм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Вычисление величин межплоскостных расстояний d_{hkl} из дифракционной картины производили по формуле $d_{hkl}[m] = \lambda(m)/R(m) \cdot 10^{-3}/K$, где $R(m)$ — радиус кругов рефлексов, $\lambda(m)$ — длина волны электронов, K — коэффициент калибровки. Напряжению 200 кВ соответствует радиус окружности рефлексов $\lambda^{-1} = 398.7 \text{ нм}^{-1}$ и длина волны электронов $\lambda = 2.508 \text{ пм}$. Калибровку осуществляли по поликристаллической алюминиевой фольге (Agar Scientific Ltd). Определение удельной поверхности и исследование распределения пор по размерам проводили с использованием адсорбционного анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020MP (Micromeritics Instrument Corp.).

Циклические вольтамперограммы и гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали на потенциостате/гальваностате SP-300 (Bio-Logic Science Instruments) и P-40X (Electrochemical Instruments) в трехэлектродной ячейке относительно хлорсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl),

3.5 М КСl). Пластины Pt использовались в качестве вспомогательного электрода и токосъемника для рабочего электрода. Электролитом служил 2 М водный раствор КОН. Исследование гибридных материалов методом циклической вольтамперометрии проводили при различных скоростях развертки потенциала (2–200 мВ·с⁻¹) в интервале потенциалов –0.9÷0.4 В. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые исследовали при различных плотностях тока 3–30 мА·см⁻². Гравиметрическую емкость рассчитывали интегральным методом: $C_{уд} = \int_{\geq 0} i du / (S v_s \Delta U)$, где i — ток (А), v_s — скорость развертки (В·с⁻¹), $C_{уд}$ — удельная емкость (Ф·см⁻²), S — площадь образца (см²). Гравиметрическая емкость из кривых гальваностатического заряда–разряда была определена как $C_{уд} = 2E / (S \Delta U^2)$, $E = I \int_{t1}^{t2} U(t) dt$, где I — плотность тока (А·см⁻²), E — энергия разряда электрода (А·В·с), $C_{уд}$ — удельная емкость (Ф·см⁻²), S — площадь образца (см²). Длительное циклирование материалов проводили в симметричной двухэлектродной ячейке.

Обсуждение результатов

Для изучения структурообразования в процессе формирования оксидных слоев на поверхности углеродной ткани и убедительного доказательства образования промежуточного слоя — интермедиата из оксидов вольфрама на стадии ее предварительной модификации проводили сопоставление микрофотографий поверхности исходной углеродной ткани, ткани после ее модификации и полученного гибридного материала (рис. 1). Углеродные волокна исходной ткани (рис. 1, а) имеют круглое сечение и фибриллярное строение. В результате ее модификации на стадии предварительной подготовки значительных структурных изменений не наблюдается, только отдельные точечные вкрапления (рис. 1, б). Данные рентгеноспектрального микроанализа показали, что в результате модификации углеродной ткани основными элементами в поверхностном слое являются углерод, кислород, вольфрам, натрий. Таким образом, по данным элементного анализа можно сделать вывод о формировании промежуточного слоя — интермедиата, состоящего из оксидов вольфрама (табл. 1). Морфология поверхности углеродной ткани в результате формирования гибридного материала претерпевает существенные изменения, носит мозаичный характер (рис. 1, в), присущий кислородным соединениям переходных металлов [19].

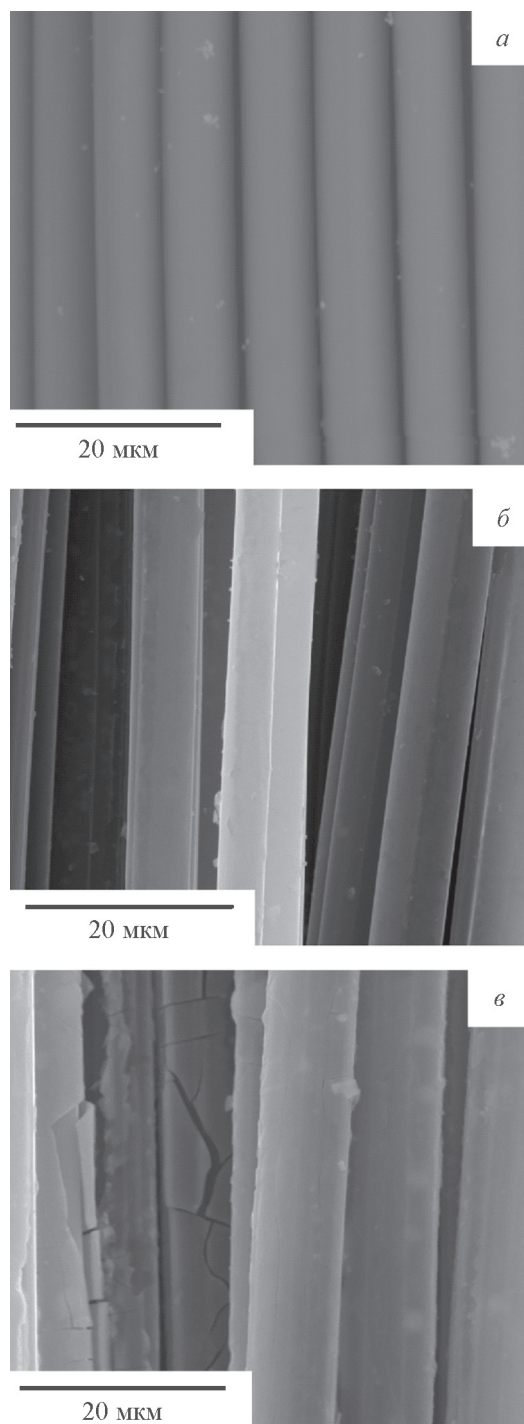


Рис. 1. Микрофотографии поверхности исходной углеродной ткани (а), углеродной ткани после ее модифицирования оксидами вольфрама (б), полученного гибридного материала на основе углеродной ткани, модифицированной оксидами переходных металлов (в).

Основными элементами гибридного материала по данным рентгеноспектрального микроанализа являются углерод, кислород, молибден, в незначительных количествах присутствуют железо, кобальт, никель,

Таблица 1

Элементный состав поверхностных слоев гибридного материала на основе углеродной ткани, модифицированной оксидами переходных металлов

Элемент	Углеродная ткань, модифицированная оксидами вольфрама		Гибридный материал	
	мас%	ат%	мас%	ат%
C	72.4	83.1	39.6	55.4
O	18.0	15.5	38.4	40.3
Na	1.3	0.8	—	—
W	8.3	0.6	2.1	0.2
Fe	—	—	1.0	0.3
Co	—	—	4.0	1.1
Ni	—	—	0.5	0.2
Mo	—	—	14.4	2.5

вольфрам (табл. 1). На основании этих данных можно с большой долей вероятности предположить, что наиболее существенный вклад в активную массу гибридных материалов могут вносить оксиды молибдена.

Анализ данных рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1) позволяет сделать вывод об образовании кислородсодержащих соединений переходных металлов, преимущественно молибдена, при формировании гибридных материалов.

Ввиду рентгеноаморфности и высокой степени дисперсности вещества гибридных материалов установление их фазового состава методом рентгеновской дифракции было затруднено. Поэтому для установления фазового состава использовали метод электронной дифракции.

Вещество гибридного материала представляет собой агломераты, состоящие из высокодисперсных частиц (рис. 2, а). Электронограмма разработанного гибридного материала приведена на рис. 2, б, ее внешний вид характерен для поликристаллических веществ. Сопоставление полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний с теоретическими* показало, что фазовый состав гибридных материалов достаточно сложен (табл. 2), основной вклад вносят нестехиометрические оксиды молибдена.

Поверхность полученных гибридных материалов достаточно малоразвита по сравнению с аналогичными [11]. Удельная поверхность, рассчитанная по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера, $S_{уд}$ составила $1.5481 \pm 0.0041 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Л. И. Миркина, Я. С. Уманского. М.: Физматгиз, 1961. С. 437–563.

Внешний вид полученных циклических вольтамперограмм (рис. 3, а) характерен для протекания фарадеевских процессов в щелочном электролите [20]. Механизм переноса заряда для этого электрохимического процесса можно выразить следующим образом:



Таблица 2

Фазовый состав гибридного материала на основе углеродной ткани, модифицированной оксидами переходных металлов

Фаза	Межплоскостное расстояние d , Å	
	экспериментальное	табличное
Mo ₄ O ₁₁	2.2	2.207
	2.72	2.722
	2.7	2.7
MoO ₂	3.4	3.41
MoO ₃	1.79	1.788
	1.9	1.907
	3.3	3.32
Mo ₈ O ₂₃	2.6	2.611
	3.0	3.01
	3.3	3.32
Mo ₂ O ₃	1.4	1.405
W ₁₈ O ₄₉	2.9	2.91
	3.8	3.78
CoO	2.1	2.12
	1.5	1.5
CoFe ₂ O ₄	1.6	1.608

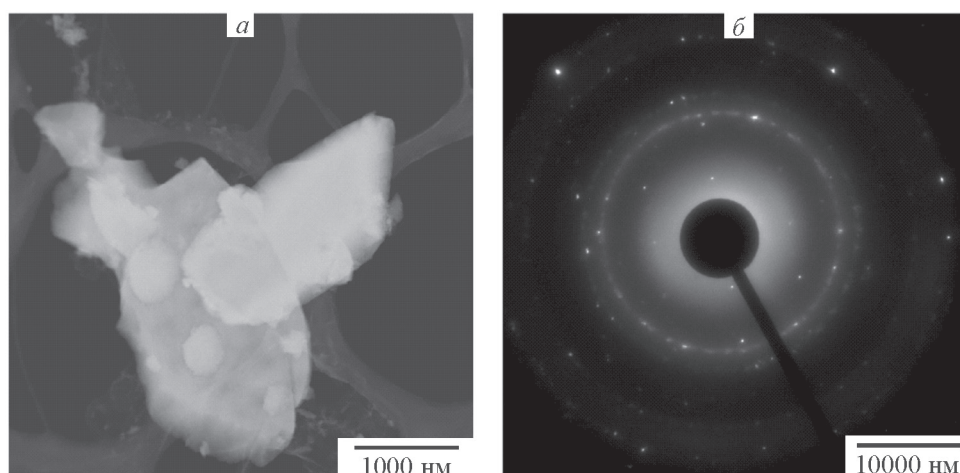


Рис. 2. Изображение структуры, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (а), и микродифракционная электронограмма (б) гибридного материала на основе углеродной ткани, модифицированной оксидами переходных металлов.

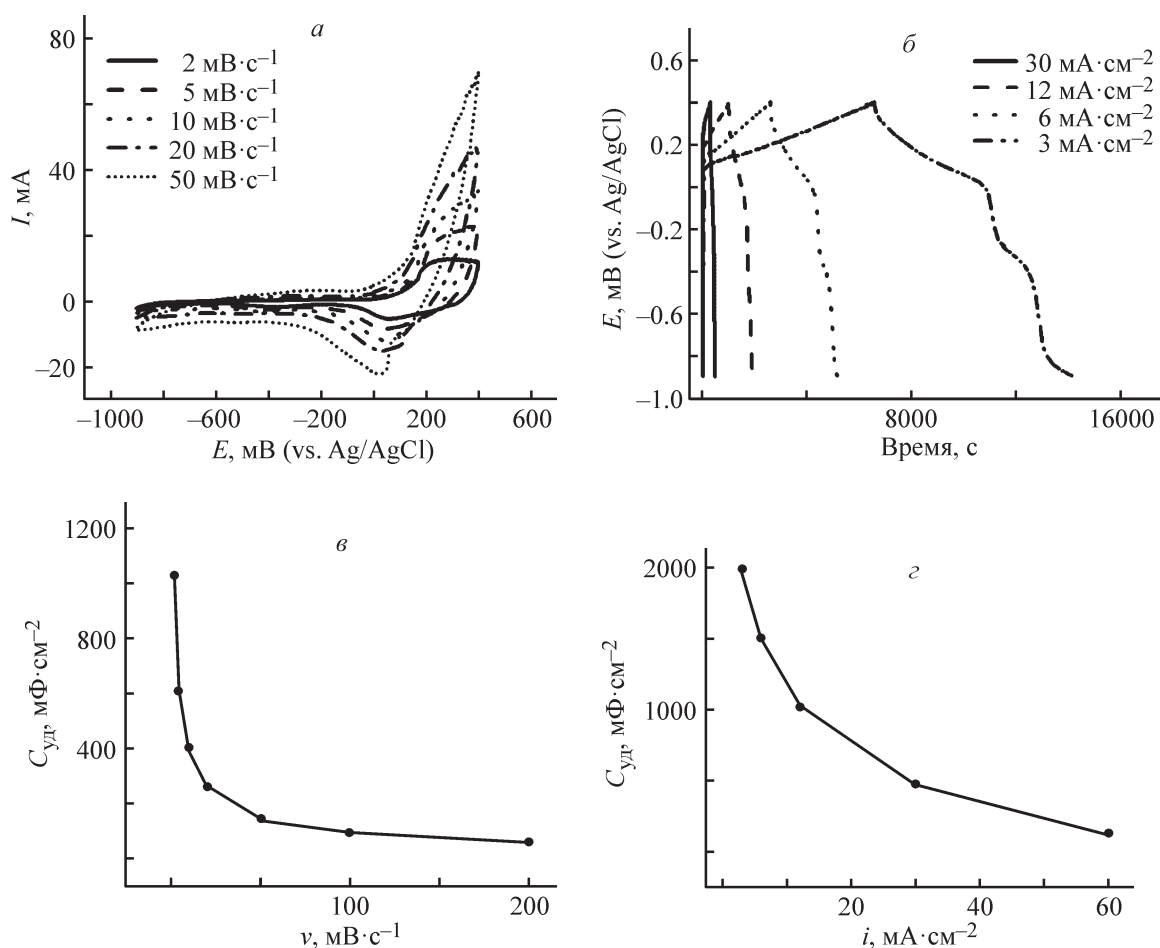


Рис. 3. Характеристика электрохимического поведения гибридного материала на основе углеродной ткани, модифицированной оксидами переходных металлов.

а – циклические вольтамперограммы при разных скоростях сканирования, б — гальваностатические зарядно-разрядные кривые, в — зависимость удельной емкости от скорости сканирования, г — зависимость удельной емкости от плотности тока.

Таблица 3
Характеристики гибридных электродных материалов

Электродный материал	Удельная емкость, мФ·см ⁻²	Плотность тока, мА·см ⁻²	Сохранение емкости/число циклов	Литературный источник
Нанотрубки Fe ₂ O ₃ /углеродная ткань	237	1	80%/10000	[11]
MnO ₂ @карбонизированная углеродная ткань	526	1	99.7%/10000	[12]
ПАНИ@углерод@ткань	387	1	70%/5000	[22]
MnO ₂ , легированный алюминием, на поверхности углеродной ткани	880	4	91.1%/5000	[23]
SnO ₂ @MnO ₂ на углеродной ткани	980	1	78.1%/6000	[24]
Гибридные электродные материалы на основе углеродной ткани, модифицированной Mo ₄ O ₁₁ , MoO ₂ , MoO ₃ , Mo ₈ O ₂₃ , Mo ₂ O ₃ , W ₁₈ O ₄₉ , CoO и CoFe ₂ O ₄	1990	3	77%/1000	Данная работа

С увеличением скорости развертки потенциала происходит некоторое смещение пиков, вероятно связанное с поляризацией гибридного электродного материала [21]. Значения $C_{уд}$, рассчитанные по зарядно-разрядным кривым (рис. 3, б), составили 472, 1018, 1496, 1990 мФ·см⁻² при плотностях тока 30, 12, 6, 3 мА·см⁻² соответственно. С увеличением скорости развертки потенциала или плотности тока наблюдается уменьшение значения удельной емкости гибридного материала, что связано с низкой скоростью протекания редокс-процессов и диффузией ионов электролита в объем материала.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что разработанный гибридный материал характеризуется достаточной стабильностью по сравнению с аналогичными материалами (табл. 3) с сохранением удельной емкости до 77% (рис. 4).

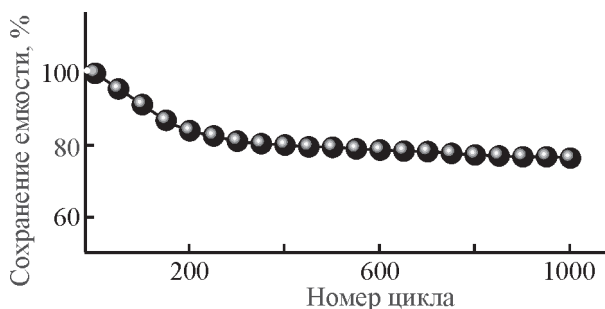


Рис. 4. Стабильность полученного гибридного материала на основе углеродной ткани, модифицированной оксидами переходных металлов, при длительном циклировании.

Выводы

Использование метода нестационарного электролиза для модификации поверхности углеродной ткани оксидами Mo₄O₁₁, MoO₂, MoO₃, Mo₈O₂₃, Mo₂O₃, W₁₈O₄₉, CoO, CoFe₂O₄ позволило получить перспективные гибридные электродные материалы без использования связующего для симметричных суперконденсаторов с щелочным электролитом. Полученные гибридные электродные материалы характеризуются более высокими значениями удельной емкости (до 1990 мФ·см⁻²) по сравнению с аналогичными материалами, полученными с использованием химических методов синтеза. Повышение их электрохимической емкости можно объяснить синергетическим эффектом ввиду одновременного присутствия нескольких фаз оксидов металлов в одном материале.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-3068.2021.1.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

Определение удельной поверхности гибридных электродных материалов выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д. И. Менделеева в рамках государственного контракта № 13.ЦКП.21.0009.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. В. Храменкова — разработка метода синтеза гибридных материалов на основе оксидов переходных металлов на поверхности углеродной ткани, концепции статьи, анализ экспериментальных данных, написание рукописи; А. И. Изварин — синтез гибридных материалов; О. А. Финаева — обзор литературы; В. В. Мощенко — исследование стабильности гибридных электродных материалов при длительном циклировании; К. М. Попов — проведение электрохимических исследований методом циклической вольтамперометрии.

Информация об авторах

Храменкова Анна Владимировна, к.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0771-3356>

Изварин Андрей Игоревич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3519-5800>

Финаева Ольга Александровна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1808-0224>

Мощенко Валентин Валентинович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0484-6324>

Попов Константин Михайлович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8033-2552>

Список литературы

- [1] *Frackowiak E., Béguin F.* Supercapacitors: Materials, Systems and Applications // Poznan: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013. P. 71–75.
- [2] *Raj B., Asiri A., Wu J., Anandan S.* Synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles via chemical precipitation approach for supercapacitor application // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 636. P. 234–240.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.164>
- [3] *Tao T., Chen Q., Hu H., Chen Y.* MoO₃ nanoparticles distributed uniformly in carbon matrix for supercapacitor applications // *Mater. Lett.* 2012. V. 66. P. 102–105.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.028>
- [4] *Zhou Y., Zou X., Zhao Z., Xiang B., Zhang Y.* CoO/rGO composite prepared by a facile direct-flame approach for high-power supercapacitors // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 16900–16907.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.128>
- [5] *Wang Y., He P., Lei W., Dong F., Zhang T.* Novel FeMoO₄/graphene composites based electrode materials for supercapacitors // *Compos. Sci. Technol.* 2014. V. 103. P. 16–21.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.08.009>
- [6] *Liu P., Yang M., Zhou S., Huang Y., Zhu Y.* Hierarchical shell-core structures of concave spherical NiO nanopores@carbon for high performance supercapacitor electrodes // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 294. P. 383–390.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.112>
- [7] *Ding Y., Tang S., Han R., Zhang S., Pan G., Meng X.* Iron oxides nanobelt arrays rooted in nanoporous surface of carbon tube textile as stretchable and robust electrodes for flexible supercapacitors with ultrahigh areal energy density and remarkable cycling-stability // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. ID 11023.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-68032-z>
- [8] *Gurova O., Sysoev V., Lobiak E., Makarova A., Asanov I., Okotrub A., Kulik L., Bulusheva L.* Enhancement of volumetric capacitance of binder-free single-walled carbon nanotube film via fluorination // *Nanomater.* 2021. V. 11. ID 1135.
<https://doi.org/10.3390/nano11051135>
- [9] *Nawaz B., Ullah M., Ali G.* An investigation of the electrochemical properties of CuCo₂O₄@NiCo₂O₄ composite as binder-free electrodes of a supercapacitor // *Energies.* 2021. V. 14. ID 3237.
<https://doi.org/10.3390/en14113237>
- [10] *Barczak M., Bandosz T.* Evaluation of nitrogen- and sulfur-doped porous carbon textiles as electrode materials for flexible supercapacitors // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 305. P. 125–136.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.014>
- [11] *Wang Y., Du Z., Xiao J., Cen W., Yuan S.* Polypyrrole-encapsulated Fe₂O₃ nanotube arrays on a carbon cloth support: Achieving synergistic effect for enhanced supercapacitor performance // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 386. ID 138486.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138486>
- [12] *Wang Y., Li X., Wang Y., Liu Y., Bai Y., Liu R., Yuan G.* High-performance flexible MnO₂@carbonized cotton textile electrodes for enlarged operating potential window symmetrical supercapacitors // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 299. P. 12–18.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.181>
- [13] *Lu F., Wang J., Sun X., Chang Z.* 3D hierarchical carbon nanofibers/TiO₂@MoS₂ core-shell heterostructures by electrospinning, hydrothermal and in-situ growth for flexible electrode materials // *Mater. Des.* 2020. V. 189. ID 108503.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108503>
- [14] *Allado K., Liu M., Jayapalan A., Arvapalli, D., Nowlin K., We J.* Binary MnO₂/Co₃O₄ metal oxides wrapped on superaligned electrospun carbon nanofibers as binder free supercapacitor electrodes // *Energy Fuels.* 2021. V.35. P. 8396–8405.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00556>
- [15] *Han N., Choi Y., Park D., Ryu J., Jeong Y.* Core-shell type composites based on polyimide-derived carbon nanofibers and manganese dioxide for self-standing and binder-free supercapacitor electrode applications // *Compos. Sci. Technol.* 2020. V. 196, ID 108212.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108212>

- [16] Chen L., Chen L., Ai Q., Li D., Si P., Feng J., Zhang L., Li Y., Lou J., Ci L. Flexible all-solid-state supercapacitors based on freestanding, binder-free carbon nanofibers@polypyrrole@graphene film // Chem. Eng. J. 2018. V. 334. P. 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.038>
- [17] Bepalova Z., Khramenkova A. The use of transient electrolysis in the technology of oxide composite nanostructured materials: Review // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2016. V. 7 P. 433–450. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-433-450>
- [18] Пат. СССР 125991 (опубл. 1960). Способ вольфрамирания металлических изделий.
- [19] Беспалова Ж. И., Храменкова А. В. Исследование возможности получения каталитически активных оксидных соединений на твердом носителе методом нестационарного электролиза // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 4. С. 578–584 [Bepalova Z. I., Khramenkova A. V. A Study of the possibility of obtaining catalytically active oxide compounds on a solid support by transient electrolysis // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 4. P. 539–544. <https://doi.org/10.1134/S1070427213040150>].
- [20] Zhang Y., Lin B., Sun Y., Han P., Wang J., Ding X., Zhang X., Yang H. MoO₂@Cu@C composites prepared by using polyoxometalates@metal-organic frameworks as template for all-solid-state flexible supercapacitor // Electrochim. Acta. 2016. V. 188. P. 490–498. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.037>
- [21] Wu J., Li X., Zhu Y., Yi T., Zhang J., Xie Y. Facile synthesis of MoO₂/CNTs composites for high-performance supercapacitor electrodes // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 9250–9256. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.027>
- [22] Song P., Hea X., Tao J., Shen X., Yan Z., Ji Z., Yuan A., Zhu G., Kong L. H₂SO₄-assisted tandem carbonization synthesis of PANI@carbon@textile flexible electrode for high-performance wearable energy storage // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 535. ID 147755. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147755>
- [23] Xu M., Fu N., Wang X., Yang Z. A high energy density flexible symmetric supercapacitor based on Al-doped MnO₂ nanosheets @ carbon cloth electrode materials // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 16027–16036. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04165-1>
- [24] Liu Y., Jiao Y., Yin B., Zhang S., Qua F., Wu X. Enhanced electrochemical performance of hybrid SnO₂@MO_x (M = Ni, Co, Mn) core-shell nanostructures grown on flexible carbon fibers as the supercapacitor electrode materials // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 3676–3682. <https://doi.org/10.1039/C4TA06339B>
-