УДК 620.92+621.315

## Электродные материалы на основе углеродных и металлорганических каркасных структур с встроенными химически активными и функциональными элементами (обзор)

© 2024 г. Д. Г. Муратов<sup>1,2,</sup>⊠, В. В. Слепцов<sup>3</sup>, Л. В. Кожитов<sup>2</sup>, И. В. Запороцкова<sup>4</sup>, А. В. Попкова<sup>5</sup>, А. О. Дителева<sup>3</sup>, Д. Ю. Кукушкин<sup>3</sup>, Р. А. Цырков<sup>3</sup>, А. В. Зорин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Российская Федерация

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация

> <sup>3</sup> Московский авиационный институт, Волоколамское ш., д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация

<sup>4</sup> Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация

<sup>5</sup> Научно–производственное объединение «Луч», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация

⊠Автор для переписки: muratov@jps.ac.ru

**Аннотация.** В работе представлен обзор различных видов углеродных матриц с высокой удельной поверхностью и технологии заполнения их химически активными и вспомогательными материалами. Основное внимание уделено перспективным матрицам на основе металлорганических каркасов (MOK) и на основе серийно выпускаемых рулонных углеродных материалов типа «Бусофит». Рассмотрены их особенности структуры, представлена классификация. Рассмотрены основе методы и подходы к синтезу как самих MOK, так и композиционных материалов на их основе.

В качестве одного из вариантов изменения свойств МОК и композиционных материалов на их основе представлен подход, основанный на допировании МОК со структурой ZIF–67 другим металлом. В частности, научным коллективом авторов реализован синтез кобальтовых МОК, в которых Со частично замещен марганцем на стадии синтеза. Помимо этого, использована простая методика синтеза путем соосаждения в водном растворе, но модифицированная ультразвуковым воздействием, которое сокращает продолжительность синтеза. Электро-химические исследования показали, что удельная электрохимическая емкость электродов из пиролизованных МОК с частичным замещением кобальта на марганец значительно выше, чем у материалов без марганца. С увеличением содержания марганца в МОК возрастает как удельная емкость, так и плотность энергии. Допирование МОК Мп позволяет значительно (от 100 до 298 Ф/г при плотности тока 0,25 А/г) улучшить электрохимические характеристики материалов электродов для гибридных суперконденсаторов на их основе. Полученные авторами результаты свидетельствуют о том, что замещение кобальта марганцем является эффективным способом повышения электрохимических характеристик МОК.

Ключевые слова: металлорганические каркасы, ZIF–67, органические линкеры, ионы металлов, электроды для гибридных суперконденсаторов, металлоуглеродные нанокомпозиты, пиролиз,

электродный материал, гибридный конденсатор, углеродная матрица, тонкопленочная технология, нанотехнологии

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FSFF–2023–0008.

**Для цитирования:** Муратов Д.Г., Слепцов В.В., Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Попкова А.В., Дителева А.О., Кукушкин Д.Ю., Цырков Р.А., Зорин А.В. Электродные материалы на основе углеродных и металлорганических каркасных структур с встроенными химически активными и функциональными элементами (обзор). *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2024; 27(3): 199—222. https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202405.582

## Electrode materials based on carbon and metal-organic framework structures with built-in chemically active and functional elements (review)

# D. G. Muratov<sup>1,2,,\approx</sup>, V. V. Sleptsov<sup>3</sup>, L. V. Kozhitov<sup>2</sup>, I. V. Zaporotskova<sup>4</sup>, A. V. Popkova<sup>5</sup>, A. O. Diteleva<sup>3</sup>, D. Yu. Kukushkin<sup>3</sup>, R. A. Tsyrkov<sup>3</sup>, A. V. Zorin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation

> <sup>2</sup> National University of Science and Technology "MISIS", 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

<sup>3</sup> Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation

<sup>4</sup> Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation

### <sup>5</sup> JSC "Research Institute NPO "LUCH", 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation

#### <sup>™</sup>*Corresponding author: muratov@ips.ac.ru*

**Abstract.** The paper presents an overview of various types of carbon matrices with a high specific surface area and the technology of filling them with chemically active and auxiliary materials. The main attention is paid to promising matrices based on metal–organic frameworks (MOFs) and on commercially available rolled carbon materials such as Busofit. Their structural features are considered and their classification is presented. The main methods and approaches to the synthesis of both MOFs themselves and composite materials based on them are considered.

As one of the options for changing the properties of MOFs and composite materials based on them, an approach based on doping MOFs with a ZIF–67 structure with another metal is presented. In particular, the scientific team of authors implemented the synthesis of cobalt MOFs, in which Co is partially replaced by manganese at the synthesis stage. In addition, a simple synthesis technique was used by coprecipitation in an aqueous solution, but modified by ultrasonic exposure, which reduces the duration of the synthesis. Electrochemical studies have shown that the specific electrochemical capacity of electrodes from pyrolyzed MOFs with partial substitution of cobalt with manganese is significantly higher than that of materials without manganese. With an increase in the manganese content in MOFs, both the

<sup>© 2024</sup> National University of Science and Technology "MISIS".

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

specific capacity and the energy density increase. Doping MOFs with Mn allows for a significant (from 100 to 298 F/g at a current density of 0.25 A/g) improvement in the electrochemical characteristics of electrode materials for hybrid supercapacitors based on them. The results obtained by the authors indicate that substituting cobalt with manganese is an effective way to improve the electrochemical characteristics of a characteristics of MOFs.

**Keywords:** metal–organic frameworks, ZIF–67, organic linkers, metal ions, electrodes for hybrid supercapacitors, metal–carbon nanocomposites, pyrolysis, electrode material, hybrid capacitor, carbon matrix, thin–film technology, nanotechnology

**Acknowledgments:** The work was supported by the Russian Ministry of Science and Higher Education, through state assignment No. FSFF–2023–0008.

**For citation:** Muratov D.G., Sleptsov V.V., Kozhitov L.V., Zaporotskova I.V., Popkova A.V., Diteleva A.O., Kukushkin D.Yu., Tsyrkov R.A., Zorin A.V. Electrode materials based on carbon and metal–organic framework structures with built–in chemically active and functional elements (review). *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2024; 27(3): 199–222. https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202405.582

#### Введение

В настоящее время максимальная удельная энергоемкость достигнута у литиевых химических источников тока (ХИТ) и составляет 260 Вт · ч/кг, у конденсаторов — 5—10 Вт · ч/кг. Традиционная толстопленочная технология производства ХИТ и конденсаторных структур уже в течение более 10 лет не обеспечивает необходимой динамики роста удельной энергоемкости ХИТ и сверхъемких конденсаторных структур, и также наблюдается тенденция существенного снижения удельной энергоемкости с целью повышения уровня безопасности и долговременности функционирования [1—9]. При этом появляются сообщения о получении более высоких результатов по удельной энергоемкости. Но, как правило, это связано с одновременным снижением количества циклов или безопасности эксплуатации.

Перспективным направлением для достижения удельной энергоемкости источников тока более 300 Вт · ч/кг является создание электродных материалов в виде углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью, в которой встраивается химически активный материал. В качестве электродных материалов доминирующее положение сейчас занимают углеродные материалы (графит, аморфный углерод, металлорганические каркасные структуры — **МОК**) [10—14].

Металлоорганические каркасы — это новый тип материалов, относящихся к классу координационных полимеров. Данные материалы образованы связями между ионами металлов и органическими линкерами–связками. Они обладают уникальными свойствами, такими как развитая топология с площадью поверхности до 4000 м<sup>2</sup>/г [15], с размером пор 3—9 нм с возможностью контролировать размер [16], что делает МОК потенциальным материалом для промышленного применения [17—18], в частности в области электрохимии [19]. В настоящее время количество МОК (где в роли металла могут быть Со, Ni, Zn, Mo, Fe) материалов с уникальными свойствами, занесенными в Кембриджскую структурную базу данных (CSD), составляло 99 000 [20].

В последние годы цеолито-имидазолатные каркасы (ZIF) и их гибридные композиты привлекают большой интерес исследователей в качестве перспективных материалов для суперконденсаторов [21]. ZIF обладают широкими возможностями для улучшения характеристик суперконденсаторов. Цеолито-имидазолатные каркасы представляют собой перспективный подкласс МОК материалов с широким спектром применений. Они отличаются простотой и экологичностью изготовления, химической устойчивостью к щелочной среде, контролируемой пористостью и возможностью создания структуры ядро-оболочка. Отличительной особенностью ZIF является их структура, которая соответствует структуре цеолитов. В ZIF ионы металла (М) связаны имидазолатными лигандами (Im) под углом ~145°, что аналогично углу между ионами кремния (Si) в цеолитах [22-24]. По сравнению с цеолитами, ZIF обладают повышенной термической и химической стабильностью, а также более высокой площадью поверхности и равномерностью распределения пор.

ZIF-67 представляет собой цеолито-имидазолатный каркас, построенный из ионов кобальта (Co<sup>2+</sup>) и анионов 2-метилимидазолата (2-MeIm). Он имеет кубическую симметрию кристалла с параметрами элементарной ячейки a = b = c =1,696 нм [25—28]. ZIF-67 обладает воспроизводимой площадью поверхности ( $S_{\rm BET} = 962 \text{ m}^2/\text{r}$ ), что обусловливает его активность в различных химических реакциях. Кроме того, ZIF-67 имеет микропоры объемом 0,452 см<sup>3</sup>/г, которые благоприятствуют адсорбции и катализу гостевых молекул электролита, а также могут быть модифицированы. Также ZIF-67 может выступать шаблоном с воспроизводимыми результатами для синтеза металлуглеродных нанокомпозитов (МУНК) на основе кобальта.

Активные материалы электродов на основе ZIF можно разделить на две основополагающие группы по условию обработки [29]:

1. Материалы, имеющие ZIF в своем составе. В данную группу входят материалы, имеющие в своем составе исходные ZIF, либо их коомбинации, которые образовывают композитные структуры [30—49];

2. Материалы полученные на основе ZIF. ZIF могут выступать в качестве шаблонов для последующего изготовления пористых металлуглеродных нанокомпозитов. Методика изготовления данных материалов, как правило, состоит из пиролиза ZIF и композитов на их основе при высоких температурах в инертной атмосфере до образования МУНК [50—63].

В данном обзоре основное внимание уделяется наиболее изученному кобальтасодержащему ZIF: ZIF-67, получению электродных материалов на его основе и сравнение электродов на основе материалов из различных групп.

#### Материалы, имеющие МОК в своем составе

Электрохимические характеристики чистых МОК сильно зависят от их состава и структуры. Среди всех чистых МОК наиболее подходящими для применения в области электрохимии являются МОК на основе ионов кобальта, поскольку они способны обеспечить широкий спектр обратимых электрохимических реакций. В настоящее время исследователи уделяют внимание синтезу МОК с перспективными для практического применения структурой и свойствами (пористость, разнообразная топология, физическая и химическая стабильность, функциональность поверхности пор), в т. ч. и для непосредственного использования их в качестве гибридных функциональных материалов. Но помимо этого рассматривается возможность модификации основы МОК с целью улучшения свойств или создания новых.

Для модифицирования свойств МОК используются три варианта введения в МОК функциональных молекул [64]:

- введение в органический линкер;
- введение в неорганический узел;

 введение в свободное внутрикристаллическое пространство.

Данная стратегия предполагает реализацию следующих подходов: включение молекул, содер-

жащих потенциальные каталитические и адсорбционные центры в состав строительных единиц МОК, стабилизация каркасом активных наночастиц, не устойчивых в иных условиях, а также инкапсулирование молекул, выполняющих функциональную роль в пористую металлорганическую структуру [65].

Для изучения возможности комбинации ZIF и способов улучшения характеристики чистых материалов был синтезирован структурированный материал ZIF–7@ZIF–67 типа ядро–оболочка [66]. Структурированный материал с ядром–оболочкой имеет ряд преимуществ перед монолитными материалами, такими как ZIF–7 и ZIF–67. Во–первых, он способствует переносу электронов между ионами внутреннего и внешнего металлов, что приводит к повышению удельной емкости. Во–вторых, он ускоряет диффузию ионов электролита, что приводит к улучшению циклической стабильности.

ZIF-7@ZIF-67 демонстрирует хорошую способность к накоплению энергии с удельной емкостью 518,9 Ф/г при плотности тока 1 А/г в трехэлектродной сборке суперконденсатора. Кроме того, он обладает циклической стабильностью с сохранением 99,6 % после 4000 циклов для трехэлектродной системы.

Также на основе ZIF-7@ZIF-67, который использовался в качестве положительного электрода, был изготовлен асимметричный суперконденсатор, который демонстрировал плотность энергии 31 Вт · ч/кг при плотности мощности 400 Вт/кг и циклическую стабильность с сохранением 99,5 % после 10 000 циклов при плотности тока 10 А/г.

Изначально ZIF-67 и ZIF-7 были синтезированы методом, основанным на растворении соответствующих реагентов в метаноле и последующем перемешивании. Для синтеза ZIF-67 2-метилимидазол (3,58 г) растворяли в 12 мл метанола, а гексагидрат нитрата кобальта (1,58 г) — в 12 мл метанола. Полученные растворы смешивали и перемешивали в течение 5 мин при комнатной температуре. После завершения реакции фиолетовые частицы ZIF-67 центрифугировали, промывали метанолом и водой и высушивали в вакууме при 48 °C.

Для синтеза ZIF-7 сначала смешивали метанольный раствор ацетата цинка (0,878 г, 20 мл) и метанольный раствор бензимидазола (0,946 г, 20 мл). Полученные растворы перемешивали в течение 5 мин при комнатной температуре. Затем белые частицы ZIF-7 центрифугировали, промывали метанолом и водой и высушивали по той же процедуре, что и ZIF-67.

Структурированный ZIF-7@ZIF-67 был синтезирован формированием ядра из ZIF-7 и последующем наращивании на него оболочки из ZIF-67. Сначала частицы ZIF-7 (0,08 г) растворяли в 10 мл метанола. Затем 2-метилимидазол (0,895 г) и гекса-



Рис. 1. Схематическое изображение процесса синтеза ZIF-7@ZIF-67Fig. 1. Schematic representation of the synthesis process of ZIF-7@ZIF-67

гидрат нитрата кобальта (0,396 г) растворяли в 3 мл метанола соответственно. Полученные растворы смешивали и перемешивали в течение 5 мин. Затем смесь переносили в автоклав и выдерживали в печи при 100 °C в течение 12 ч. После охлаждения автоклава до комнатной температуры продукты собирали центрифугированием, промывали метанолом и водой и высушивали тем же методом, что и ZIF-67 и ZIF-7. Полученные светло-фиолетовые частицы обозначены как структурированные ядро-оболочка ZIF-67.

На рис. 2 приведены СЭМ- и ПЭМизображения полученных материалов. На рис. 2, *а* показан нерегулярный и чешуйчатый кристалл ZIF-7. Из рис. 2, *б* и в можно видеть, что и ZIF-67, и ядро-оболочка ZIF-7@ZIF-67 имеют одинаковую морфологию ромбического додекаэдра. Размеры частиц как ZIF-67, так и ZIF-7@ZIF-67 составляли около 1 мкм.

На рис. 2, *г* видно, что ядро ZIF-7 (область темного цвета) находится внутри ромбической оболочкой ZIF-67 и в совокупности образуют структуру ядро-оболочка.

Удельная площадь поверхности по методу Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) для ZIF-7,



Рис. 2. СЭМ–изображения полученных образцов: (a) ZIF–7; (б) ZIF–67; (в) ZIF–7@ZIF–67 и (г) ПЭМ– изображение ядра–оболочки ZIF–7@ZIF–67

Fig. 2. SEM images of the obtained samples: (a) ZIF–7, (δ) ZIF–67, (b) ZIF–7@ZIF–67, and (r) TEM image of the ZIF–7@ZIF–67 core–shell ZIF-67 и ZIF-67@ZIF-7 составила 6,2, 1559,3 и 1268,6 м<sup>2</sup>/г соответственно. Площадь поверхности ядро-оболочки ZIF-7@ZIF-67 меньше, чем у ZIF-67, что приводит к уменьшению пористости материала.

Кривые циклической вольтамперометрии **(CV)** ZIF-7, ZIF-67 и ZIF-7@ZIF-67 при скорости сканирования 0,5 мВ/с представлены на рис. 3, *a*. Как видно из рис. 3, *a*, кривая CV ZIF-7@ZIF-67 имеет наибольшую площадь и наибольший пиковый ток по сравнению с ZIF-7 и ZIF-67, и, следовательно, гибридная структура обладает большей удельной емкостью.

На рис. 3, б представлены гальваностатические кривые трех материалов при плотности тока 1 А/г для трехэлектродного устройства. Как видно из рис. 3, б, ZIF–7@ZIF–67 обеспечивает самое длительное время разрядки 207,5 с и самую высокую удельную емкость 518,9 Ф/г по сравнению с ZIF–7 (84,1 с, 210,3 Ф/г) и ZIF–67 (174,5 с, 433,9 Ф/г).

Удельные емкости трех материалов при различных плотностях тока представлены на рис. 3, *в*. Видно, что ZIF–7@ZIF–67 демонстрирует отличную скоростную способность с сохранением емкости 81,4 % при увеличении плотности тока с 1 до 10 А/г. При этом важно отметить, что ZIF–7@ZIF–67 сохранял 74,2 % емкости при увеличении плотности тока с 1 до 20 А/г.

На рис. 3, *г* представлены показатели циклической стабильности трех материалов при плотности тока 10 А/г. Как видно, ZIF-7@ZIF-67 имел почти такую же удельную емкость, как и первоначальная, после 4000 циклов зарядки—разрядки (99,6 % сохранения емкости), что на 44,1 % выше, чем у ZIF-7 и на 52,4 % выше, чем у ZIF-67.

Электрохимические характеристики ZIF-7@ ZIF-67 были оценены путем сборки асимметричного суперконденсатора, который состоял из положительного электрода на основе ZIF-7@ZIF-67 на никелевой пене и отрицательного электрода на основе активированного угля на никелевой пене и твердого электролита PVA/KOH.

СV-кривые асимметричного суперконденсатора сохраняли свою форму при увеличении потенци-



Рис. 3. Электрохимические характеристики ZIF–7, ZIF–67 и ZIF–67: *a* — CV–кривые при скорости сканирования 0,5 мВ/с; *б* — GCD–кривые при плотности тока 1 А/г; *в* — удельная емкость, рассчитанная по GCD–кривым при различных плотностях тока; *г* — циклические характеристики при плотности тока 10 А/г

Fig. 3. Electrochemical characteristics of ZIF–7, ZIF–67, and ZIF–7@ZIF–67: (a) CV curves at a scan rate of 0.5 mV/s, (δ) GCD curves at a current density of 1 A/g, (*B*) specific capacity calculated from GCD curves at various current densities, and (*r*) cyclic characteristics at a current density of 10 A/g

ала с 0,9 до 1,6 В и при различных скоростях сканирования. Кривые GCD имели почти симметричную форму без явных провалов напряжения. Удельные емкости GCD составили 87,3, 81,3, 73,5, 64,4 и 56,3 Ф/г при 0,5, 1, 2, 5 и 10 А/г, соответственно.

Асимметричный суперконденсатор в собранном виде обеспечивает высокую плотность энергии 31 Вт · ч/кг при плотности мощности 400 Вт/кг. При увеличении плотности мощности до 8000 Вт/кг плотность энергии сохраняется на уровне 20 Вт · ч/кг.

Как видно из исследования, электрохимические характеристики чистого ZIF-67 без модификаций уступают характеристикам углеродных материалов и композитам [40]. Для их улучшения, ZIF-67 объединяют с другими материалами, чтобы получить гибридные композиты. ZIF-67 также может выступать как шаблон для изготовления пористых кобальтосодержащих МУНК.

Для улучшения электрохимических характеристик МОК можно смешивать с высокопроводящими материалами, такими как углеродные материалы, проводящие полимеры и т. д. [38, 39]. Как правило, к проводящим неметаллическим материалам относятся углеродные материалы, проводящие полимеры и т. д. Металлические же материалы включают чистые металлы, их оксиды и гидроксиды.

В настоящее время в качестве неметаллических материалов в МОК-композитах обычно используются оксид графена, углеродные волокна, углеродные нанотрубки, полианилин, полипиррол и т. д. Существуют три основные стратегии изготовления МОК-композитов: 1) прямое смешение компонентов на этапе предподготовки; 2) выращивание МОК на неметаллических материалах *in situ* и 3) эпитаксиальное выращивание оксидов металлов на МОК для формирования гетероперехода.

Для улучшения электрохимических характеристик материалов на основе ZIF-67 был предложен новый метод выращивания ZIF-67 с применением УФ-озонового генератора на гибкой и проводящей текстильной углеродной ткани [67]. Полученный гибридный электрод из углеродной ткани и активного материала демонстрировал хлопьевидную структуру с размером хлопьев ~1,5 мкм и толщиной листа от 115 до 300 нм. Важным фактором являлась методика обработки прекурсора УФ-озоном, который позволяет значительно увеличить смачиваемость и активировать поверхность углеродной ткани (УТ), что способствует адсорбции ионов Co<sup>2+</sup> и приводит к зарождению и росту ZIF-67. Рост хлопьев ZIF-67 на углеродной ткани приводит к увеличению электропроводности гибридного электрода более чем на три порядка. В результате гибридный электрод обеспечивает максимальную удельную емкость 829 Ф/г в 2,0 М водном растворе КОН при массовой нагрузке 1,9 мг/см<sup>2</sup>. Гибридный электрод демонстрирует стабильность при циклировании, сохраняя емкость на уровне 97 % даже после 15000 циклов при плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup>.

В исследовании для приготовления композита первоначально была подготовлена текстильная УТ путем карбонизации текстильной хлопчатобумажной ткани в атмосфере азота при температуре 800 °C в течении 1,5 ч, которая до этого была химически активирована КОН при температуре 800 °C в течении 1 ч. Перед выращиванием ZIF-67 на УТ-материал обрабатывали на УФ-озоновом генераторе в течение 15 мин. Этот процесс способствует образованию многочисленных кислородсодержащих функциональных групп на поверхности УТ, что делает ее гидрофильной.

Выращивание ZIF-67 на подложке из УТ осуществлялось простым одностадийным методом осаждения из раствора [68]. В 40 мл 0,4 М 2-метилимидазола (2-MeIM) добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 50 мМ Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O. Затем в раствор погружали УТ размером 1,2—1,0 см<sup>2</sup>. После роста ZIF-67 на УТ при комнатной температуре в течение 1 ч УТ промывали деионизированной водой и сушили в вакууме при 60 °C в течение 12 ч. Массовую нагрузку ZIF-67 на УТ определяли путем взвешивания разности масс УТ до и после осаждения ZIF-67 с помощью микровесов с точностью до 0,01 мг.

Сообщается, что, изменяя концентрацию  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , можно регулировать массовую нагрузку ZIF-67 в диапазоне 1,60—2,50 мг/см<sup>2</sup>. Полученный гибридный электрод был обозначен как УT-ZIF-67(x), где x — начальная концентрация раствора  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в мМ.

Используя СЭМ, было обнаружено, что ZIF-67, выращенный на УТ, имеет морфологию в виде чешуек с поперечным размером ~1,5 мкм и толщиной листа порядка 140 нм. Чешуйки равномерно распределялись на углеродных волокнах, образуя структуру сердцевина-оболочка. Пространство между чешуйками ZIF-67 способствует легкому доступу электролита к активному материалу, что обеспечивает повышение эффективности электрода. Также чешуйчатая форма ZIF-67 позволяла значительно сократить длину диффузии ионов и приводила к усилению фарадеевской окислительно-восстановительной реакции. Элементное картирование показывало однородное распределение С, Со, О и N. Это также подтверждает равномерное распределение чешуек ZIF-67 на подложке УТ.

В исследовании также отмечается влияние концентрации Co<sup>2+</sup> на параметры композитов ZIF-67. Массовая нагрузка ZIF-67 на УТ может быть легко контролируема путем изменения концентрации Со<sup>2+</sup> в растворе. При увеличении концентрации Co<sup>2+</sup> от 45 до 60 мМ массовая нагрузка ZIF-67 увеличивается с 1,6 до 2,5 мг/см<sup>2</sup>. Все углеродные волокна, покрытые ZIF-67, имеют морфологию в виде чешуек, средняя толщина которых постепенно увеличивается с ростом концентрации Со<sup>2+</sup> (рис. 4, а—в). Например, при низкой концентрации 45 мМ толщина частиц ZIF составляет ~115 нм, которая увеличивается до 168 и 300 нм при концентрации Co<sup>2+</sup> 55 и 60 мМ, соответственно (рис. 4, г). В соответствии с изменением толщины, цвет гибрида УТ-ZIF-67 меняется от светло-фиолетового до темно-фиолетового (рис. 4, д). Проводимость композитов УТ-ZIF-67 увеличивается с увеличением массовой нагрузки ZIF-67 (рис. 4, е). Однако при концентрации Co<sup>2+</sup> более 60 мМ проводимость УТ-ZIF-67 непрерывно снижается. При массовой нагрузке 2,5 мг/см<sup>2</sup> УТ–ZIF–67 имеет проводимость 531 См/м, что на три порядка выше, чем у чистого ZIF-67. Проводимость композитов УТ-ZIF-67 объясняется тем, что частицы ZIF-67 распределены на высокопроводящей подложке УТ. Это приводит к ускоренному переносу электронов в процессе быстрого заряда-разряда.

Принимая во внимание массовую нагрузку ZIF-67 и предполагая, что в емкость УТ-ZIF-67(50) вносят вклад емкостная подложка УТ и псевдоемкий ZIF-67, можно рассчитать соответствующую гравиметрическую емкость ZIF-67. Результаты расчетов представлены на рис. 5. Как видно из рис. 5, ZIF-67 в УТ-ZIF-67(50) достигает наибольшей удельной емкости 829 Ф/г при массовой нагрузке 1,9 мг/см<sup>2</sup>. Более высокая массовая нагрузка при большей толщине чешуек ZIF-67 приводит к относительно меньшей гравиметрической емкости, что, вероятно, обусловлено уменьшением площади контакта электрода с электролитом и снижением эффективности использования электрода.

#### Формирование материалов, полученных на основе МОК

Металлорганические каркасы могут быть использованы в качестве шаблонов или прекурсоров для получения различных электродных материалов, таких как пористые углеродные материалы,









Fig. 5. (a) Contribution to capacitance, and (δ) specific capacitance per unit area of CF–ZIF–67 and the obtained gravimetric specific capacitance of ZIF–67 from the corresponding hybrid electrodes

оксиды переходных металлов, гидроксиды металлов и другие материалы. Они позволяют повышать проводимость композитов и обогащать активные участки для значительного увеличения емкости [50—52].

Пористые углеродные материалы являются перспективными для электродов суперконденсаторов благодаря иерархической структуре, развитой топологии поверхности и контролируемой пористости [69—79]. Среди них наиболее широко используется высокотемпературный пиролиз или карбонизация из органического прекурсора.

Также сообщается о серии нанопористых углеродов (НПУ), полученных из ZIF-8 путем пиролиза в потоке азота со скоростью 140 мл/с, для суперконденсаторов [55]. Было установлено, что для получения максимальной емкости 217 Ф/г, необходимо проводить пиролиз при температуре 900 °С. Во-первых, более высокие температуры способствуют карбонизации МОК, что увеличивает долю металла, в силу чего увеличивается проводимость МУНК. Кроме того, сверхвысокие температуры (1000 °C) приводят к потере гетероатомов, таких как N, что снижает псевдоемкость и, следовательно, общую емкость. Помимо этого, создание мезопористой оболочки или полой структуры у ZIF-8 может в значительной степени способствовать увеличению емкости после пиролиза. Это также продемонстрировано в работе [56] с использованием макропористого ZIF-8, поскольку иерархически пористый углерод может адсорбировать больше ионов. Стратегия синтеза НПУ из МОК гораздо шире, чем простая карбонизация. Для создания эффективных функциональных материалов были предложены методики управления прекурсорами, такие как легирование гетероатомами, контроль формы/ориентации роста структуры МОК и гибридизация с другими функциональными материалами [57].

Тем не менее, в ходе пиролиза частично разрушаются внутренние поровые каналы МОК, что приводит к уменьшению площади поверхности карбонизированных структур [58—60].

Для решения этой проблемы был добавлен активированный уголь **(AУ)** в каркас MOF–5 с последующим проведением карбонизации [80]. Это позволило увеличить площадь поверхности и объем пор с 609,4 м<sup>2</sup>/г и 0,361 см<sup>3</sup>/г до 677 м<sup>2</sup>/г и 0,412 см<sup>3</sup>/г соответственно, в то время как у активированного угля при схожих условиях площадь поверхности и объем пор составляют 101,1 м<sup>2</sup>/г и 0,576 см<sup>3</sup>/г. В результате полученный углеродный материал имел большую удельную емкость 300 Ф/г при 1,5 А/г и сохранил 91,5 % этой емкости после 3000 циклов.

Для дальнейшего улучшения электрохимических характеристик исследователи допировали гетероатомы в углеродный каркас [62]. Например они использовали наностержни ZnO в качестве шаблонов для получения гибрида ZIF-8@ZnO. При высокотемпературной карбонизации гибрида под действием KOH получался пористый углеродный нанолист с удельной поверхностью 1190 м<sup>2</sup>/г и удельной емкостью 290 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Кроме того, после 10 000 последовательных циклов он сохранил 94 % своей первоначальной емкости.

В табл. 1 представлены характеристики углеродных материалов и суперконденсаторы на их основе.

Материалы на основе МОК характеризуются упорядоченной структурой и наличием активных центров, что позволяет повысить их электрохимические характеристики в 2 раза и более. Так, удельная емкость лабораторного образца пористого углерода, синтезированного с использованием концентрированной КОН и прошедшего несколько стадий активации, составляет 836 Ф/г. В то же время, композит на основе Ni–MOF и наностержней, полученный без применения токсичных веществ с помощью сольвотермического метода, демонстрирует удвоенную удельную емкость, достигая 1956 Ф/г.

#### Углеродные материалы, полученные на основе МОК

МУНК, полученные на основе МОК, обладают улучшенными свойствами по сравнению с традиционными углеродными материалами, такими как активированный уголь и графен. Они отличаются повышенной площадью поверхности, улучшенной проводимостью и более высокой химической стабильностью к растворителям, которая свойственна углеродным материалам.

Так, синтез ZIF-67 в растворе на пене из никеля ( $Ni_xCo_{3-x}O_4/Ni$ ) является перспективной методикой получения высокопроизводительных электродов для устройств хранения энергии [83]. Никелевая пена Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/Ni может быть приготовлена с помощью быстрого метода соосаждения и ионообмена, а затем объединена с оксидом графена в композит. В результате может быть получен электрод для гибридных суперконденсаторов с интересными свойствами. В то время как обычная пена Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni, полученная осаждением кобальта, демонстрирует емкость 209,78 Ф/г при 1 А/г. Пена Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/Ni из ZIF-67 имеет емкость материала 1934 Ф/г при 1 А/г. В свою очередь электроды из восстановленного оксида графена, модифицированные пеной Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/Ni, обладают более высокой емкостью материала 3202,22 Ф/г при 1 А/г и более высокой стабильностью циклирования с емкостью 76.10 % после 1000 циклов.

#### Таблица 1 / Table 1

Насранию	Характеристики	Электрохимические	Ссыл-
Пазвание	топологии	характеристики	ка
1	2	3	4
Трехслойные борсодержащие углеродные микроволокна	Диаметр микроволокна: 350—550 нм; Размер допированных частиц: 10—20 нм; Размер пор: 15—25 нм; Удельная площадь актив- ной поверхности: 774 м <sup>2</sup> /г	Тип устройства: симметричный суперкон- денсатор; Удельная емкость: 180 Ф/г при плотности тока 0,1 А/см <sup>2</sup> ; Плотность энергии: 22,38 Вт · ч/кг; Плотность мощности: 400 Вт/кг (при 10 <sup>4</sup> Вт · ч/кг); Циклическая стабильность: 96 % от емко- сти после 10000 циклов	[71]
Легированные Si углеродные микроволокна (Si/CNF)	Диаметр микроволокна: 327 нм	Тип устройства: трехэлектродный супер- конденсаторы; Удельная емкость: 175 Ф/г при плотности тока 1 А/г; Циклическая стабильность: 96 % от емкости после 1000 циклов	[81]
Микропористый углерод из био- массы	Размер пор: 2—4 нм; Удельная площадь по- верхности: 2351 м²/г	Тип устройства: трехэлектродные и двух- электродные суперконденсаторы; Удельная емкость: 836 Ф/г при плотности тока 0,2 А/см <sup>2</sup> ; Плотность энергии: 36,5 Вт · ч/кг; Плотность мощности: 140 Вт/кг	[74]
Высокопористый активирован- ный (КОН) углерод	Размер пор: 3,4 нм; Удельная площадь по- верхности активирован- ного материала: 3193 м <sup>2</sup> /г	Тип устройства: ассимметричный супер- конденсатор; Удельная емкость: 130,5 Ф/г при плотности тока 0,2 А/см <sup>2</sup> ; Плотность энергии: 47,9 Вт · ч/кг	[75]
Ковалентный органический кар- кас TFP–NDA–COF Ковалентные органические кар- касы (COF) — класс материалов, полученный в результате реак- ций между органическими пре- курсорами, приводящих к обра- зованию прочных ковалентных связей	Размер пор: 1,68 нм; Диаметр волокон: 10 нм; Удельная площадь по- верхности: 364 м²/г	Тип устройства: симметричный суперкон- денсатор; Удельная емкость: 348 Ф/г при плотности тока 0,5 А/см <sup>2</sup> ; Плотность энергии: 48,3 Вт · ч/кг; Плотность мощности: 247 Вт/кг; Циклическая стабильность: 75 % от емко- сти после 8000 циклов	[77]

#### Характеристики высокопористых углеродных материалов Characteristics of highly porous carbon materials

#### Окончание табл. 1 / End of Table 1

1	2	3	4
Ковалентный органический каркас на основе бензимидазол— присоединенных арилимидов	Размер пор: 3—3,2 нм; Удельная площадь по- верхности: 177 м²/г	Тип устройства: симметричный суперкон- денсатор; Удельная емкость: 88,4 Ф/г при плотности тока 0,5 А/см <sup>2</sup> ; Плотность энергии: 12,27 Вт · ч/кг; Плотность мощности: 250 Вт/кг; Циклическая стабильность: 93,61 % от ем- кости после 5000 циклов	[78]
Сотовые углеродные нанострук- туры из полимеров	Размер пор: 3,4 нм; Удельная площадь по- верхности: 794 м <sup>2</sup> /г	Тип устройства: ассиметричный суперкон- денсатор; Удельная емкость: 291 Ф/г при плотности тока 0,5 А/см <sup>2</sup> ; Плотность энергии: 260 Вт · ч/кг; Плотность мощности: 936 Вт/кг; Циклическая стабильность: 83 % от емко- сти после 10000 циклов	[79]
Никель–металлоорганический каркас (Ni–MOF) на основе нано- стержней	Удельная площадь по- верхности: 400 м²/г	Тип устройства: ассиметричный суперкон- денсатор; Удельная емкость трехэлектродной сбор- ки: 1956 Ф/г при плотности тока 5 мА/см <sup>2</sup> ; Плотность энергии: 98 Вт · ч/кг; Плотность мощности: 1253 Вт/кг; Циклическая стабильность: 99,3 % от емко- сти после 3000 циклов	[82]
Медно–хромовые металлоргани- ческие каркасы (Cu/Cr–MOF)	Размер пор: 3,8—9,4 нм Удельная площадь по- верхности: 71,2 м²/г	Тип устройства: трехэлектродный супер- конденсатор; Удельная емкость: 535,1 Ф/г при плотности тока 0,7 А/см <sup>2</sup> ; Плотность энергии: 36,7 Вт · ч/кг; Плотность мощности: 2600 Вт/кг; Циклическая стабильность: 90,3 % от емко- сти после 5000 циклов	[16]

Гибридный суперконденсатор, собранный из электродов Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/rGO/Ni, демонстрирует максимальную плотность энергии 36,31 Вт · ч/кг, максимальную плотность мощности 8000 Вт · ч/кг и хорошую стабильность циклирования 76,29 % после 3000 циклов.

На рис. 6 представлен процесс приготовления пены Co–ZIF/Ni. Перед экспериментом пену Ni очищали абсолютным этиловым спиртом и деионизированной водой, после чего сушили в печи при температуре 60 °C в течение 12 ч.

Затем пену Ni замачивали в водном растворе, содержащем 0,4 M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O и 0,05 M 2-метилимидазола, при комнатной температуре в течение 4 ч. В течение этого времени Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O проникает в поры никелевой пены, где взаимодействует с 2-метилимидазолом, образуя координационный полимер Co–ZIF.

После завершения реакции пену Co–ZIF/Ni очищали абсолютным этиловым спиртом и деионизированной водой, после чего снова сушили в печи при температуре 60 °C в течение 12 ч.

В результате этого процесса на поверхности никелевой пены образуется тонкий слой Co-ZIF

толщиной около 1 мкм. Весовая нагрузка Co–ZIF на никелевую пену составляет 0,76 мг/см<sup>2</sup>.

Полученную пену Co–ZIF/Ni погружали в абсолютный раствор этилового спирта, содержащий Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, на 30 мин с различной концентрацией (0—241,39 мМ). В зависимости от концентрации Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O в растворе формировалась пена Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/Ni с различным содержанием никеля в составе. После вымачивания образец промывали и высушивали, затем отжигали на воздухе при 350 °C в течение 2 ч. В результате этого процесса происходит окисление Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O и образование никель-кобальтового оксида Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>. Массовая нагрузка Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> на никелевую пену составляет 0,59 мг/см<sup>2</sup>.

Пена Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/rGO/Ni была получена в результате простой гидротермальной реакции. Вкратце, 10 мг GO добавляли в стакан, содержащий 15 мл чистого этилового спирта и 5 мл деионизированной воды, и подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 ч. В результате этого GO полностью диспергировался в растворе.

Затем подготовленную пену  $\mathrm{Ni}_x\mathrm{Co}_{3-x}\mathrm{O}_4/\mathrm{Ni}$  помещали в суспензию GO и залили в 25 мл автоклав

с тефлоновой прокладкой. Автоклав герметично закрыли и выдерживали при температуре 120 °С в течение 6 ч. В результате этого процесса происходит образование графеновых нанолистов (rGO) на поверхности пены  $Ni_x Co_{3-x}O_4/Ni$ . После завершения реакции продукт доставали, промывали и высушивали при 60 °С в течение 12 ч.

Изменение морфологии микросреды пены  $Ni_xCo_{3-x}O_4/Ni$  связано с ионным обменом, контролируемым гидролизом и травлением. При добавлении нитрата никеля в раствор Co–ZIF происходит обмен ионов никеля и кобальта. Ионы никеля, взаимодействуя с водой, образуют гидроокись никеля, которая разъедает Co–ZIF, формируя прекурсор Ni–Co. Чем ниже значение pH нитрата никеля, тем выше скорость гидролиза, что приводит к увеличению числа активных центров и формированию более плотных нанолистов на поверхности Co–ZIF.

В дальнейшем пена  $Ni_xCo_{3-x}O_4/Ni$  получается путем термической обработки прекурсора Ni–Co/Ni. Сетевая структура пены  $Ni_xCo_{3-x}O_4/Ni$  обеспечивает количество активных центров и пористость, что благоприятно для электрохимической реакции.

При увеличении концентрации ионов Ni увеличивается агломерация нанолистов и уменьшается пористость, что может быть вредно для электрохимического хранения энергии. Анализ удельной поверхности по методу БЭТ подтверждает явление пористости, наблюдаемое с помощью СЭМ.

Электролитом суперконденсатора являлся 2 М раствор КОН. В трехэлектродной конфигурации электродом сравнения был Ag/AgCl электрод, противоэлектродом — платиновая пластина, а рабочим электродом — подготовленные образцы.

Измерения гальваностатической зарядки/ разрядки пены Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/Ni с различными концентрациями ионов никеля были проведены в трехэлектродной системе. С увеличением содер-



Рис. 6. Схема, иллюстрирующая процедуры формирования пены Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/rGO/Ni

Fig. 6. Schematic diagram illustrating the procedures of the  $Ni_xCo_{3-x}O_4/rGO/Ni$  foam formation

жания ионов никеля удельная емкость сначала увеличивается, достигая максимума 1934 Ф/г при концентрации ионов никеля 57,6 мМ, а затем уменьшается и постепенно стабилизируется. Чистая пена Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni без ионов никеля в своей структуре показывает емкость всего 209,78 Ф/г при 1 А/г.

Лучшая удельная емкость пены Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/Ni с концентрацией ионов никеля 57,6 мM обусловлена внедрением ионов никеля в структуру шпинели Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [83]. В результате этого внедрения увеличивается количество активных центров, что приводит к повышению удельной емкости.

Дальнейшее увеличение концентрации ионов никеля приводит к снижению удельной емкости. Это может быть связано с тем, что при высокой концентрации ионов никеля происходит осаждение никеля на поверхности пены, что приводит к снижению ее удельной площади поверхности. Следует отметить, что морфология также имеет особое значение для эффективности хранения энергии.





Как показано на рис. 6, пена Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/Ni с концентрацией ионов никеля 57,6 мМ имеет развитую пористую структуру с высокой удельной площадью поверхности. Это способствует повышению удельной емкости пены.

На рис. 7, *а* представлен график циклической вольтамперометрии (CV) пены  $Ni_x Co_{3-x} O_4/r GO/$ Ni при скорости сканирования 50 мВ/с. График показывает большую площадь CV по сравнению с пеной  $Ni_x Co_{3-x} O_4/Ni$ , что свидетельствует о значительном улучшении удельной емкости после модификации rGO.

Сравнение пены Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/Ni с пеной Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/rGO/Ni на кривых гальваностатической зарядки/разрядки (GCD) при 1 А/г также приведено на рис. 7, б. Очевидно, что удельная емкость пены Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/rGO/Ni достигает 3202,22 Ф/г при 1 А/г, что лучше, чем у пены Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/Ni, составляющей 1934 Ф/г.

В табл. 2 приведены характеристики электродных материалов на основе МОК, изготовленных различными методами.

Как видно из табл. 2, активные электродные материалы на основе ZIF-67 и его производных демонстрируют хорошие электрохимические характеристики, вплоть до удельной емкости материала в 3202 Ф/г, помимо этого получение МУНК на основе МОК в качестве прекурсоров имеет такие преимущества, как простота изготовления, наследование формы полиэдра от первоначальных МОК, формирование пористой структуры, возможность синтеза пористых МУНК за счет процесса карбонизации.

Композит на основе сплава CoMn в качестве активного материала электрода позволяет повысить электрохимические характеристики CK за счет увеличения объема пор и вкладу ионов Mn в обратимые окислительно-восстановительные реакции [84, 85]. В данной работе представлен подход к синтезу ZIF-67, в которых кобальт частично замещен марганцем. Допирование марганцем было проведено на стадии синтеза ZIF-67.

#### Синтез и исследование электрохимических свойств пиролизованных ZIF-67 с частичным замещением кобальта марганцем

Для синтеза ZIF–Co использовалась система, состоящая из органического линкера 2–метилимидазола (2–MeIM), гексагидрата нитрата кобальта (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O) в роли донора ионов металла и бидистиллированной воды в качестве растворителя. Исходные компоненты Co<sup>2+</sup>, 2–MeIM и H<sub>2</sub>O были смешаны в мольном соотношении 1 : 223 : 8 [85].

Таблица 2 / Table 2

#### Сравнение характеристик ZIF, изготовленных различными методами

Название	Электрохимические характеристики	Ссылка
ZIF-67	Тип устройства: трехэлектродный суперконденсатор;	[66]
	Удельная емкость: 433,9 Ф/г при плотности тока 1 A/r;	
Удельная площадь	Циклическая стабильность: 52,4 % от емкости после 4000 циклов	
поверхности: 1559,3 м <sup>2</sup> /г	при плотности тока 10 А/г	
ZIF-7/ZIF-67	Тип устройства: трехэлектродный суперконденсатор;	[66]
	Удельная емкость: 518,9 (81,3 для ассиметричной сборки) Ф/г при	
Удельная площадь	плотности тока 1 А/г;	
поверхности: 1268,6 м <sup>2</sup> /г	Плотность энергии: 31 Вт · ч/кг;	
	Плотность мощности: 400 Вт/кг;	
	Циклическая стабильность: 99,6 % от емкости после 4000 циклов	
	при плотности тока 10 А/г	
ZIF–67 на углеродной ткани	Тип устройства: трехэлектродный суперконденсатор;	[67]
	Удельная емкость: 1756 Ф/г при плотности тока 0,7 А/см <sup>2</sup> ;	
Толщина листа около 140 нм	Циклическая стабильность: 90,3 % от емкости после 5000 циклов	
Ni <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> /rGO/Ni	Тип устройства: трехэлектродный суперконденсатор;	[83]
	Удельная емкость: 3202 (102 для ассиметричной сборки CK) Ф/г	
Удельная площадь	при плотности тока 1 А/г;	
поверхности: 5,8 м <sup>2</sup> /г	Плотность энергии: 36,31 Вт · ч/кг;	
	Плотность мощности: 8000 Вт/кг;	
	Циклическая стабильность: 76,10 % от емкости после 1000 циклов	
	при плотности тока 10 А/г	
ZIF-Co/Mn (Co/Mn = 80/20)	Тип устройства: симметричный суперконденсатор;	[85]
	Удельная емкость: 298 Ф/г при плотности тока 0,25 A/см²;	
Размер частиц Со: 11 нм	Плотность энергии: 15 Вт · ч/кг;	
	Плотность мощности: 172,3 Вт/кг	

Раздельно растворяли нитрат кобальта и 2-МеІМ в бидистилляте. Затем в раствор 2-МеІМ вливался раствор нитрата кобальта. Для ускорения процесса синтеза координационных полимеров и обеспечения лучшей дисперсии, полученный совместный раствор подвергался ультразвуковому воздействию с последующей выдержкой в течение 12 ч. Отделение твердого осадка производилось путем центрифугирования. Твердый осадок МОК был промыт бидистиллированной водой, этанолом и высушен при температуре ≤70 °С в течение 24 ч до достижения постоянного веса.

В ходе экспериментальных исследований были получены несколько образцов темно-фиолетового твердого осадка, с соотношением замещенного марганца в системе Co : Mn = 90 : 10. Синтез замещенных MOK (ZIF Co/Mn) осуществлялся аналогично синтезу ZIF-Co методом осаждения в жидкой среде из раствора, содержащего гексагидрат нитрата кобальта (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O), кристаллогидрат хлорида марганца (MnCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O) и 2-метилмидазол (2-MeIM), растворенные в дистиллированной воде. Мольное соотношение металлических солей к 2-метилмидазолу составляло 1 : 223.

Отличие состояло в том, что сначала совместно растворялись нитрат Со и хлорид Mn в бидистилляте для однородного распределения ионов металлов относительно друг–друга. Основной процесс синтеза проходил при перемешивании совместного раствора солей металлов и 2–МеІМ магнитной мешалкой в течение 20 мин. Далее следовала обработка ультразвуком, выдержка 12 ч, отделение осадка, его промывка и сушка.

Пористые металлоуглеродные нанокомпозиты были получены путем пиролиза МОК с использованием ИК-нагрева. Температура пиролиза составляла 500 и 600 °С. Процесс проводили в атмосфере азота. Образцы были охлаждены с помощью потока инертного газа и системы охлаждения печи ИК-нагрева до комнатной температуры в течение 45—50 мин. После этого образцы были измельчены до получения однородной фракции.

Было проведено исследование методом рентгенофазового и структурного анализа (РФА) синтезированных образцов. Получены данные о кристаллической структуре синтезированных образцов ZIF-67. Полученные результаты подтвердили наличие в образцах фазы, рефлексы которой соответствуют ZIF-67 из литературных данных.

Испытания материалов проводились по двухэлектродной схеме на экспериментальной ячейке симметричного гибридного суперконденсатора, где оба электрода состояли из нанокомпозитов на основе МОК. Исследования проводились в режиме потенциостата (циклическая вольтамперометрия) и гальваностата (гальваностатические измерения).



Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма для ячейки с электродами на основе пиролизованных МОК с различными соотношениями Co/Mn: 100/0 (черный), 95/5 (синий), 90/10 (зеленый), 80/20 (красный) в диапазоне потенциалов –1,2÷1,2 В

Fig. 8. Cyclic voltammogram for a cell with electrodes based on pyrolyzed MOFs with different Co/Mn ratios: 100/0 (black), 95/5 (blue), 90/10 (green), and 80/20 (red) in the potential range from -1.2 to 1.2 V

Для водных электролитов на основе КОН допускается повышение потенциалов до 1,2 В. Циклическая вольтамперограмма ячеек с электродами на основе пиролизованных Мп-замещенных МОК в диапазоне потенциалов –1,2÷1,2 В показана на рис. 8. Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с.

Для пиролизованных Mn-замещенных МОК наблюдается другая зависимость. Помимо процессов, связанных с электролитом (U ~ 1,2 В) проявляются интенсивные электрохимические процессы при максимумах потенциалов 0,23 (точка I, рис. 8) и 0,25 В (точка II, рис. 8). Эти процессы по-видимому следует относить к наночастицам оксида марганца.

Присутствие фазы MnO<sub>2</sub> может способствовать реакции накопления заряда MnO<sub>2</sub> + M<sup>+</sup> +  $e^- \leftrightarrow MMnO_2$ , где в роли  $M^+$  выступал  $K^+$ . Оксид кобальта Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> также, способен вносить вклад в перенос заряда за счет реакции Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> + ОН<sup>-</sup> +  $H_2O \leftrightarrow 3CoOOH + e^-CoOOH + OH^-$ . Так же рабочей реакцией является  $Co + 2OH^- \leftrightarrow Co(OH)_2 + 2e^{-3}$ . Стоит отметить, что Co(OH)<sub>2</sub> не проводит заряд и с большой долей вероятности образует слой, покрывающий наночастицы кобальта, препятствуя переносу электронов от частиц Со. Это приводит к росту внутреннего сопротивления в области высоких потенциалов. Перенос заряда вероятнее всего осуществляется слоями пористого углерода со структурой сильно дефектного графита (матрица нанокомпозита), окружающим наночастицы и отвечающего за накопление заряда посредством двойного электрического слоя.





Fig. 9. Comparison of galvanostatic measurements of samples with different Co/Mn ratios: 95/5 (blue), 90/10 (green), and 80/20 (red)

Далее были проведены гальваностатические испытания пиролизированных образцов с различной с долей марганца. Результаты гальваностатического цикла «заряд—разряд» представлены на рис. 9. Удельный ток составлял 0,25 А/г.

Форма гальваностатических кривых характерна для накопления заряда за счет суммы двух эффектов в области потенциалов выше 0,8 В: двойного электрического слоя (ДЭС) при малых потенциалах и фарадеевской псевдоемкости. В пределах 5 циклов повторяемость сохраняется.

Электрохимические исследования электродов из пиролизованных МОК с частичным замещением кобальта на марганец показали, что их удельная емкость выше, чем у материалов без марганца. Увеличение содержания марганца в МОК приводит к росту как удельной емкости, так и плотности энергии. Допирование МОК марганцем позволяет значительно улучшить электрохимические характеристики материалов электродов для гибридных суперконденсаторов на их основе. Удельная емкость электродов из активного материала на основе МОК с увеличением содержания марганца возрастает от 100 Ф/г до 298 Ф/г при плотности тока 0,25 А/г. Плотность энергии и плотность мощности электродов также увеличиваются, достигая значения 15 Вт · ч/кг и 172,3 Вт/кг при содержании марганца в МОГ 20 %.

Для дальнейшей оценки возможностей по улучшению электрохимических характеристик были произведены измерения при различных температурах пиролиза. На рис. 10 представлена циклическая вольтамперограмма **(ЦВА)** для ячейки с электродами на основе пиролизованных МОК с соотношением Co/Mn: 90/10, в диапазоне потенциалов -1,2÷1,2 В, при различных температурах пиролиза 500 и 600 °C

Для различных температур пиролиза также были проведены гальваностатические испытания. Результаты гальваностатического цикла «заряд–разряд» при разных температурах отжига



- Рис. 10. Циклическая вольтамперограмма для ячейки с электродами на основе пиролизованных ZIF–67 с соотношением Co/Mn: 90/10, в диапазоне потенциалов –1,2÷1,2 В, при различных температурах пиролиза 500 °C (зеленый) и 600 °C (синий)
- Fig. 10. Cyclic voltammogram for a cell with electrodes based on pyrolyzed ZIF–67 with the Co/Mn ratio: 90/10, in the potential range from –1.2 to 1.2 V, at different pyrolysis temperatures of 500 (green) and 600°C (blue)



- Рис. 11. Сравнение гальваностатических измерений образцов с разными температурами пиролиза: 500 °С (зеленый) и 600 °С (синий)
- Fig. 11. Comparison of galvanostatic measurements of samples with different pyrolysis temperatures: 500 (green) and 600°C (blue)

представлены на рис. 11. Удельный ток составлял 0,25 А/г.

Удельная емкость была рассчитана по циклам заряда и разряда на основе времени разряда. Для симметричных СК с электродами на основе образцов, пиролизованных при температуре 500 °С удельная емкость составляла 245 Ф/г, плотность энергии 13,4 Вт · ч/кг, а плотность мощности 144,5 Вт/кг. Для симметричных СК с электродами на основе образцов, пиролизованных при температуре 600 °С удалось достичь удельной емкость в 320 Ф/г, плотности энергии 16,65 Вт · ч/кг, а плотности мощности 192,5 Вт/кг.

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение температуры пиролиза электродов суперконденсаторов приводит к увеличению их удельной емкости, плотности энергии и плотности мощности за счет увеличения доли металла по отношению к углеродному каркасу. Дальнейшее увеличение содержания марганца позволит улучшить электрохимические параметры за счет увеличения размера пор и большего количества активных центров марганца.

#### Электродные материалы на основе ткани типа «Бусофит»

Разработанная модель перспективного электродного материала представляет из себя электродный материал на основе токопроводящей углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью с туннельно-тонким слоем диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью и наноструктурированным химически активным материалом, изготовленным по тонкопленочной технологии. Конденсатор с такими электродами является гибридным конденсатором, в котором энергия накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания химических реакций. Такая конструкция позволяет получить электродные материалы с высокой удельной энергоемкостью.

Исходя из разработанных физической и математической моделей [86], наряду с конденсаторами и ХИТ, появляются ионисторы с туннельно– тонким диэлектриком, гибридные конденсаторы, гибридные конденсаторы с туннельно-тонким диэлектриком, гибридные конденсаторы с металлвоздушной системой.

На основании разработанной модели перспективного электродного материала были созданы электродные материалы на основе высокопористого (1200 м<sup>2</sup>/г) углеродного волокна типа «Бусофит» (рис. 12), производства «Химволокно» (Белоруссия). Для создания такого электродного материала использовалась разработанная тонкопленочная нанотехнология, которая обеспечивает нанесение функциональных и вспомогательных наноструктур на поверхность углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью (600—1000 м<sup>2</sup>/г и выше); формирует наночастицы материалов и позиционирует их на поверхность углеродной матрицы; позволяет создавать материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (более 10<sup>5</sup>).

Металлизация данной углеродной матрицы происходила в два этапа. На первом этапе наносился слой титана в вакууме по магнетронной технологии на рулонной установке типа УМРМ–1. Титан выбран как материал, имеющий низкие весовые характеристики и обеспечивающий, в дальнейшем, формирование на его основе полититанатов натрия и калия, а также являющимся безопасным для использования его в накопителях энергии. Металлизированное титаном волокно типа Бусофит представлено на рис. 13. Титан покрыл всю поверхность нити Бусофита и толщина покрытия составила ~2,5 мкм. Пленка титана состояла из слоев проводящего титана, а также оксидной диэлектрической пленки.

Для формирования туннельно-тонкого диэлектрика на высокопористой матрице перспективно использовать полититанаты калия. Обработка металлизированного титаном волокна типа Бусофит в кислотных и щелочных растворах позволила получить покрытие с высокой диэлектрической проницаемостью (боле 10<sup>6</sup>) [87]. Поверхность пленки титана после обработки состояла как из слоев проводящего титана и оксидной диэлектрической пленки, так и пористого слоя тетратитаната калия (рис. 14). Таким образом, на данном этапе электродный материал являлся углеродной матрицей с высокой удельной поверхностью с туннельно-тонким слоем диэлектрика, имеющим высокую диэлектрической проницаемость.

На втором этапе для проработки более глубоких слоев и формирования нужной наноструктуры, использовалась электроимпульсная технология, которая позволяет одновременно формировать наночастицы и позиционировать их на поверхность углеродной матрицы. На электро-



Рис. 12. Углеродное волокно типа Бусофит Fig. 12. Carbon fiber of the Busofit type



Рис. 13. Металлизированное титаном волокно (a) типа Бусфоит и отдельно взятая нить (б) Fig. 13. Titanium metallized fiber (a) of the Busofit type and a separate thread (б)

дный модуль, изготовленного из необходимого для получения наночастиц материала, крепится оснастка из ABS-пластика, на которую закрепляется обрабатываемый материал Бусофит (рис. 15). Система заполняется дистиллированной водой





Рис. 14. Модифицированная поверхность пленки титана, состоящая из слоев проводящего титана, оксидной диэлектрической пленки и пористого слоя тетратитаната калия (а) и дифрактограмма гибридной модифицированной ткани Бусофит (б)

Fig. 14. Modified surface of titanium film consisting of layers of conductive titanium, oxide dielectric film, and porous layer of potassium tetratitanate (a) and diffraction patterns of hybrid modified fabric Busofit (6) и между электродами подаются мощные импульсы электрического тока, которые вызывают эрозию электродов и образование наночастиц диспергируемого материала, который осаждается на материал. С помощью электроимпульсной технологии получилось нанести тонкопленочное покрытие на пористый углеродный материал Бусофит, а также получить покрытие с высокой удельной поверхностью. Были нанесены наночастицы серебра, магния, цинка, алюминия и титана (рис. 16). Такой пористый углеродный материал, металлизированный титаном и наночастицами, является гибкой матрицей, на основе которой можно создать слой с высокой диэлектрической проницаемостью, что также обеспечивает разработанная тонкопленочная нанотехнология. Также разработанная технология позволяет работать с высокопористыми материалами и осаждать наночастицы вглубь такого материала [88—94].

На основе изготовленного электродного материала были изготовлены ячейки гибридных конденсаторов. Удельная энергоемкость изготовленных гибридных конденсатов, металлизированных только титаном составила ~21 Вт · ч/кг с рабочим напряжением 4,5 В на полимерном электролите. Гибридные конденсаторы со слоем тетратитаната калия показали их устойчивую работу при 6 В. Нанесение наночастиц серебра по электроимпульсной технологии на поверхность металлизированного титаном электродного материала позволило снизить на 70 % внутреннее сопротивление ячеек и увеличить удельную энергоемкость на 32 %. Таким образом, параметры разработанного гибридного конденсатора превышают параметры существующих суперконденсаторов, удельная энергоемкость которых составляет 5—10 Вт · ч/кг и рабочее напряжение 4,5 В, и показывают пер-



Рис. 16. Сформированные наноструктуры из наночастиц серебро (*a*), магния (*б*), цинка (*в*), алюминия (*г*) на нитях углеродного волокна Бусофит по тонкопленочной нанотехнологии

Fig. 16. Formed nanostructures from (*a*) silver, (*b*) magnesium, (*b*) zinc, and (*μ*) aluminum nanoparticles on Busofit carbon fiber threads using thin–film nanotechnology



Рис. 17. Зависимость теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с туннельнотонким диэлектриком при добавлении химически активного материала LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>

Fig. 17. Dependence of theoretical specific energy capacities of hybrid capacitors with a tunnel-thin dielectric with the addition of chemically active LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> material

спективу создания электродных материалов на основе токопроводящей высокопористой углеродной матрицы с туннельно-тонким слоем диэлектрика, изготовленной по разработанной тонкопленочной нанотехнологии.

Достижение удельной энергоемкости свыше 350 Вт · ч/кг возможно при добавлении в такой электродный материал химически активного материала. Ячейки с такими электродными материалами являются гибридными конденсаторами, в которых энергия накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания химических реакций. По разработанной математической модели были рассчитано, что при добавлении химически активного материала LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> в разработанный электродный материал с туннельно-тонким диэлектриком (диэлектрической проницаемостью 10<sup>2</sup>) теоретическая удельная энергоемкость таких гибридных конденсаторов составит ~600 Вт · ч/кг на полимерном электролите (рис. 17), что во многом превышает параметры литиевых химических источников тока.

#### Заключение

 Принципиально новым направлением развития накопителей электрической энергии являются гибридные конденсаторы, в которых накопление электрической энергии происходит в ДЭС и за счет протекания электрохимических процессов.

2. Синтезированы пористые МУНК на основе ZIF-67 с частичным замещением кобальта марганцем.

3. Показано, что электроды на основе МУНК с частичным замещением кобальта на марганец имеют более высокую удельную емкость, чем материалы без марганца. Увеличение содержания марганца приводит к росту как удельной емкости, так и плотности энергии.

4. Удельная емкость электродов из активного материала на основе МНК с увеличением содержания марганца возрастает от 100 Ф/г до 298 Φ/г при плотности тока 0,25 А/г. Плотность энергии и плотность мощности электродов также увеличиваются, достигая значения 15 Вт · ч/кг и 172,3 Вт/кг при содержании марганца в МОГ 20 %.

5. Увеличение температуры пиролиза электродов суперконденсаторов с активным материалом из МУНК ZIF-Co/Mn приводит к увеличению их удельной емкости, плотности энергии и плотности мощности. При пиролизе при 600 °C достигнута максимальная удельная емкость 320 Ф/г, плотность энергии 16,65 Вт · ч/кг и плотность мощности 192,5 Вт/кг.

6. Кардинальное увеличение удельной энергоемкости конденсаторной структуры свыше 300 Вт · ч/кг может быть достигнуто за счет внедрения новых перспективных электродных материалов на основе токопроводящей углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью с туннельно– тонким слоем диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью и наноструктурированной химически активным материалом.

7. Создание перспективного электродного материала для гибридных конденсаторов на основе высокопористого материала возможно только по разработанной тонкопленочной нанотехнологии, которая обеспечивает нанесение функциональных и вспомогательных наноструктур на поверхность углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью (более 1000 м<sup>2</sup>/г), а также формировать наночастицы материалов и позиционировать их на поверхность углеродной матрицы и создавать электродные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (более 10<sup>5</sup>) ДЭС.

#### Библиографический список / References

1. Козадеров О.А. Современные химические источники тока. СПб.: Лань; 2017. 132 с.

Kozaderov O.A. Modern chemical current sources. St. Petersburg: Lan'; 2017. 132 p. (In Russ.)

2. Choi J.U., Voronina N., Sun Y.–K., Myung S.–T. Recent progress and perspective of advanced high–energy co–less Ni–rich cathodes for Li–ion batteries: Yesterday, today, and tomorrow. Advanced Energy Materials. 2020; 10(42): 2002027. https://doi.org/10.1002/aenm.202002027

3. Кицюк Е.П. Исследование и разработка процессовформирования наноструктурированных электродов электрохимических устройств накопления энергии. Дисс. канд. техн. наук. М.; 2017. 166 с. Kitsyuk E.P. Research and development of processes for the formation of nanostructured electrodes for electrochemical energy storage devices. Diss. Cand. Sci. (Eng.). Moscow; 2017. 166 p. (In Russ.)

4. Reitz C., Breitung B., Schneider A., Wang D., Von L.M., Leichtwei T., Janek J., Hahn H., Brezesinski T. Hierarchical carbon with high nitrogen doping level: a versatile anode and cathode host material for long–life lithium– ion and lithium–sulfur batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016; 8(16): 10274—10282. https://doi.org/10.1021/ acsami.5b12361

5. Zhan F., Wang H., He Q., Xu W., Chen J., Ren X., Wang H., Liu Sh., Han M., Yamauchi Y., Chen L. Metal-organic frameworks and their derivatives for metal-ion (Li, Na, K and Zn) hybrid capacitors. *Chemical Science*. 2022; 13(41): 11981—12015. https://doi.org/10.1039/D2SC04012C

6. Itoi H., Matsuura M., Tanabe Y., Kondo Sh., Usami T., Ohzawa Y. High utilization efficiencies of alkylbenzokynones hybridized inside the pores of activated carbon for electrochemical capacitor electrodes. *RSC Advances*. 2023; 13(4): 2587—2599. https://doi.org/10.1039/D2RA06634C

7. Wang Sh., Yang C., Li X., Jia H., Jia H., Liu Sh., Liu X., Minari T., Sun Q. Polymer-based dielectrics with high permittivity and low dielectric loss for flexible electronics. *Journal of Materials Chemistry C*. 2022; 10(16): 6196—6221. https://doi.org/10.1039/D2TC00193D

8. Ren X., Meng N., Ventura L., Goutianos St., Barbieri E., Zhang H., Yan H., Reece M., Bilotti E. Ultra-high energy density integrated polymer dielectric capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2022; 10(18): 10171—10180. https://doi.org/10.1039/D1TA09045C

9. Yang K., Hu L., Wang Y., Xia J., Sun M., Zhang Y., Goua Ch., Jia Ch. Redox–active sodium 3,4–dihydroxy anthraquinone–2–sulfonate anchored on reduced graphene oxide for high–performance Zn–ion hybrid capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2022; 10(23): 12532—12543. https://doi.org/10.1039/D2TA02630A

 Корнилов Д.Ю. Оксид графена — новый электродный наноматериал для химических источников тока. Дисс. д-ра техн. наук. М.; 2020. 256 с.

Kornilov D.Yu. Graphene oxide — a new electrode nanomaterial for chemical current sources. Diss. Dr. Sci. (Eng.). Moscow; 2020. 256 p. (In Russ.)

11. Громов Д.Г., Галперин В.А., Лебедев Е.А., Кицюк Е.П. Развитие электрохимических накопителей электрической энергии на основе наноструктур. В кн.: Нанотехнологии в электронике. Под ред. Ю.Ф. Чаплыгина. М.: Техносфера; 2015. С. 347—373.

Gromov D.G., Galperin V.A., Lebedev E.A., Kitsyuk E.P. Development of electrochemical storage devices of electric energy based on nanostructures. In: Chaplygin Yu.F. (ed.). *Nanotechnology in electronics*. Moscow: Tekhnosfera; 2015. P. 347—373. (In Russ.)

12. Shao H., Wu Y.–Ch., Lin Z., Taberna P.–L., Simon P. Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage. *Chemical Society Reviews*. 2020; 49(10): 3005—3039. https://doi.org/10.1039/D0CS00059K

13. Velasco A., Kyoung Ryu Yu., Boscá Mojena A., Ladrón-de-Guevara A., Hunt E., Zuo J., Pedrós J., Calle F., Martinez J. Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to microsupercapacitors. *Sustainable Energy & Fuels*. 2021; 5(4): 1235—1254. https://doi.org/10.1039/ D0SE01849J

14. Elinson V.M., Shchur P. A. Antiadhesion fluorocarbon coatings with induced surface charge for protection against biodegradation. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High–Techno Processes*. 2023; 27(4): 33—38. https://doi.org/10.1615/HighT-empMatProc.v27.i4.40

15. Thomas K.M. Adsorption and desorption of hydrogen on metal-organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials. *Dalton Transactions*. 2009; 9(9): 1487—1505. https://doi. org/10.1039/b815583f

16. Al–Thabaiti S.A., Mostafa M.M.M., Ahmed A.I., Salama R.S. Synthesis of copper/chromium metal organic frameworks–Derivatives as an advanced electrode material for high–performance supercapacitors. *Ceramics International.* 2023; 49(3): 5119—5129. https://doi.org/10.1016/j. ceramint.2022.10.029

17. Ryu U.J., Jee S., Rao P.Ch., Shin J., Ko Ch., Yoon M., Park K.S., Choi K.M. Recent advances in process engineering and upcoming applications of metal–organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021; 426: 213544. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213544

18. Lou W., Wang L., Dong Sh., Zhenzhu cao, Sun J., Zhang Y. A facility synthesis of bismuth–iron bimetal MOF composite silver vanadate applied to visible light photocatalysis. *Optical Materials.* 2022; 126: 112168. https://doi. org/10.1016/j.optmat.2022.112168

19. Sundriyal S., Kaur H., Bhardwaj S., Mishra S., Kim K.–H., Deep A. Metal–organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018; 369(2011): 15—38. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.018

20. Moghadam P.Z., Li A., Liu X.–W., Bueno–Perez R., Wang Sh.–D., Wiggin S., Wood P.A., Fairen–Jimenez D. Targeted classification of metal–organic frameworks in the Cambridge structural database (CSD). *Chemical Science*. 2020; 11(19): 8373—8387. https://doi.org/10.1039/ D0SC01297A

21. Chhetri K., Adhikari A., Kunwar J., Acharya D., Bhattarai R.M., Mok Y.S., Adhikari A., Yadav A., Kim H.Y. Recent research trends on zeolitic imidazolate framework–8 and zeolitic imidazolate framework–67–based hybrid nanocomposites for supercapacitor application. *International Journal of Energy Research*. 2023; 2023: 8885207. https://doi. org/10.1155/2023/8885207

22. Tan Y.X., Wang F., Zhang J. Design and synthesis of multifunctional metal–organic zeolites. *Chemical Society Reviews*. 2018; 47(6): 2130—2144. https://doi.org/10.1039/C7CS00782E

23. Ding M., Flaig R.W., Jiang H.–L., Yaghi O.M. Carbon capture and conversion using metal–organic frameworks and MOF–based materials. *Chemical Society Reviews*. 2019; 48(10): 2783—2828. https://doi.org/10.1039/C8CS00829A

24. Phan A., Doonan Ch.J., Uribe–Romo F., Knobler C.B., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Accounts of Chemical Research*. 2009; 43(1): 58—67. https://doi.org/10.1021/ar900116g

25. Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O'Keeffe M., Yaghi O.M. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to  $CO_2$  capture. *Science*. 2008; 319(5865): 939—943. https:// doi.org/10.1126/science.1152516

26. Yao Y., Zhao X., Chang G., Yang X., Chen B. Hierarchically porous metal–organic frameworks: synthetic strategies and applications. *Small Structures*. 2023; 4(1): 2200187. https://doi.org/10.1002/sstr.202200187 27. Shi L., Wang T., Huabin Zh., Chang K., Ye J. Electrostatic self–assembly of nanosized carbon nitride nanosheet onto a zirconium metal–organic framework for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Advanced Functional Materials*. 2015; 25(33): 5360—5367. https://doi.org/10.1002/adfm.201502253

28. Qian J., Sun F., Qin L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Materials Letters*. 2012; 82: 220—223. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077

29. Song G., Shi Y., Jiang Sh., Pang H. Recent progress in MOF–derived porous materials as electrodes for high– performance lithium–ion batteries. *Advanced Functional Materials*. 2023; 33(42): 2303121. https://doi.org/10.1002/ adfm.202303121

30. Ramachandran R., Zhao Ch., Luo D., Wang K., Wang F. Morphology–dependent electrochemical properties of cobalt–based metal organic frameworks for supercapacitor electrode materials. *Electrochimica Acta*. 2018; 267: 170—180. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.074

31. Zhang H., Wang J., Sun Y., Zhang X., Yang H., Lin B. Wire spherical-shaped Co-MOF electrode materials for high-performance all-solid-state flexible asymmetric supercapacitor device. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 879: 160423. https://doi.org/10.1016/j. jallcom.2021.160423

32. Wang C., Li X., Yang W., Xu Y., Pang H. Solvent regulation strategy of Co–MOF–74 microflower for supercapacitors. *Chinese Chemical Letters*. 2021; 32(9): 2909–2913. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.04.017

33. Jiao Y., Pei J., Yan Ch., Chen D., Hu Y., Chen G. Layered nickel metal–organic framework for high performance alkaline battery–supercapacitor hybrid devices. *Journal of Materials Chemistry A.* 2016; 4(34): 13344—13351. https://doi. org/10.1039/C6TA05384J

34. Yan Y., Gu P., Zheng Sh., Zheng M., Pang H., Xue H. Facile synthesis of an accordion–like Ni–MOF superstructure for high–performance flexible supercapacitors. *Journal* of Materials Chemistry A. 2016; 4(48): 19078—19085. https:// doi.org/10.1039/C6TA08331E

35. Du P., Dong Y., Liu Ch., Wei W., Liu D., Liu P. Fabrication of hierarchical porous nickel based metal-organic framework (Ni–MOF) constructed with nanosheets as novel pseudo-capacitive material for asymmetric supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018; 518: 57—68. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.010

36. Shen W., Guo X., Pang H. Effect of solvothermal temperature on morphology and supercapacitor performance of Ni–MOF. *Molecules*. 2022; 27(23): 8226. https://doi.org/10.3390/molecules27238226

37. Xu X., Yang J., Hong Y., Wang J. Nitrate precursor driven high performance Ni/Co–MOF nanosheets for supercapacitors. *ACS Applied Nano Materials*. 2022; 5(6): 8382—8392. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c01488

38. Lu X.F., Xia B.Y., Zang Sh.-Q., Lou X.W. Metalorganic frameworks based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020; 59(12): 4634—4650. https://doi.org/10.1002/ anie.201910309

39. Yang B., Li B., Xiang Z. Advanced MOF-based electrode materials for supercapacitors and electrocatalytic oxygen reduction. *Nano Research*. 2023; 16(1): 1338—1361. https://doi.org/10.1007/s12274-022-4682-y

40. Hosseinian A., Amjad A.H., Hosseinzadeh–Khanmiri R., Ghorbani–Kalhor E., Babazadeh M., Vessally E. Nanocomposite of ZIF-67 metal-organic framework with reduced graphene oxide nanosheets for high-performance supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017; 28: 18040—18048. https://doi. org/10.1007/s10854-017-7747-z

41. Ramachandran R., Xuan W.L., Zhao C.H., Leng X.H., Sun D.Z., Luo D., Wang F. Enhanced electrochemical properties of cerium metal–organic framework based composite electrodes for high–performance supercapacitor application. *RSC Advances*. 2018; 8(7): 3462—3469. https://doi.org/10.1039/C7RA12789H

42. Ibrahim I., Zheng Sh., Foo Ch.Y., Ming H.N., Lim H. Hierarchical nickel–based metal–organic framework/graphene oxide incorporated graphene nanoplatelet electrode with exceptional cycling stability for coin cell and pouch cell supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 2021; 43: 103304. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103304

43. Chen T., Shen T., Wang Y., Yu Z., Zhang W., Zhang Y., Ouyang Z., Cai Q., Yaxiong J., Wang Sh. In situ synthesis of Ni–BTC metal–organic framework@ graphene oxide composites for high–performance supercapacitor electrodes. *ACS Omega*. 2023; 8(12): 10888—10898. https:// doi.org/10.1021/acsomega.2c07187

44. Shao L., Wang , Ma Zh., Ji Zh., Wang X., Song D., Liu Y., Wang N. A high-capacitance flexible solid-state supercapacitor based on polyaniline and metal-organic framework (UiO-66) composites. *Journal of Power Sources.* 2018; 379: 350—361. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.028

45. Ramandi S., Entezari M.H. Design of new, efficient, and suitable electrode material through interconnection of ZIF–67 by polyaniline nanotube on graphene flakes for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2022; 538: 231588. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231588

46. Hussain I., Iqbal S., Hussain T., Cheung W.L., Khan Sh.Ah., Zhou J., Ahmad M., Khan Sh.A., Lamiel Ch., Imran M., Alfantazi A., Zhang K. Zn–Co–MOF on solution– free CuO nanowires for flexible hybrid energy storage devices. *Materials Today Physics*. 2022; 23(2): 100655. https:// doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100655

47. Wang L., Jia D., Yue L., Zheng K., Zhang A., Jia Q., Liu J. In situ fabrication of a uniform Co–MOF shell coordinated with CoNiO<sub>2</sub> to enhance the energy storage capability of NiCo–LDH via vapor–phase growth. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020; 12(42): 47526—47538. https:// doi.org/10.1021/acsami.0c12759

48. Shi X., Deng T., Zhu G. Vertically oriented Ni– MOF@ Co(OH)<sub>2</sub> flakes towards enhanced hybrid supercapacitior performance. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021; 593: 214—221. https://doi.org/10.1016/j. jcis.2021.02.096

49. Lu J., Duan H., Zhang Yi., Zhang G., Chen Z., Song Y., Zhu R., Pang H. Directional growth of conductive metal–organic framework nanoarrays along [001] on metal hydroxides for aqueous asymmetric supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022; 14(22): 25878—25885. https://doi.org/10.1021/acsami.2c02268

50. Tang X., Li N., Pang H. Metal–organic frameworks–derived metal phosphides for electrochemistry application. *Green Energy & Environment*. 2022; 7(4): 636—661. https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.08.003

51. Zhao J., Liu N., Sun Y., Xu Q., Pan J. Nitrogenmodified spherical porous carbon derived from aluminumbased metal–organic frameworks as activation–free materials for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 2023; 73: 109070. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109070

52. Dai Y.Y., Liu C.L., Bai Y., Kong Q.Q., Pang H. Framework materials for supercapacitors. *Nanotechnology Reviews*. 2022; 11(1): 1005—1046. https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0042

53. Xu S.J., Dong A.R., Hu Y., Yang Z., Huang S.M., Qian J.J. Multidimensional MOF–derived carbon nanomaterials for multifunctional applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2023; 11: 9721—9747. https://doi.org/10.1039/ D3TA00239J

54. Cao Z., Momen R., Tao Sh., Xiong D., Song Z., Xiao X., Deng W., Hou H., Yaşar S., Altin S., Bulut F., Zou G., Ji X. Metal–organic framework materials for electrochemical supercapacitors. *Nano–Micro Letters*. 2022; 14(1): 181. https://doi.org/10.1007/s40820-022-00910-9

55. Kim M., Xin R., Earnshaw J., Tang J., Hill J.P., Ashok A., Nanjundan A.K., Kim J., Young Ch., Sugahara Y., Na J., Yamauchi Y. MOF–derived nanoporous carbons with diverse tunable nanoarchitectures. *Nature Protocols*. 2022; 17(12): 2990—3027. https://doi.org/10.1038/s41596-022-00718-2

56. Zhang L.Y., Wang R., Chai W.C., Ma M.Y., Li L.K. Controllable preparation of a N-doped hierarchical porous carbon framework derived from ZIF-8 for highly efficient capacitive deionization. ACS Applied Materials & Interfaces. 2023; 15(41): 48800—48809. https://doi.org/10.1021/acsami.3c10043

57. Marpaung F., Kim M., Khan J.H., Yamauchi Y., Hossain Sh. Metal–organic framework (MOF)–derived nanoporous carbon materials. *Chemistry–An Asian Journal*. 2019; 14(9): 1331–1343.

58. Salunkhe R.R., Kaneti Y.V., Kim J., Kim J.H., Yamauchi Y. Nanoarchitectures for metal-organic framework-derived nanoporous carbons toward supercapacitor applications. *Accounts of Chemical Research*. 2016; 49(12): 2796—2806. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00460

59. Rajak R., Kumar R., Naz Sh., Saraf M., Shaikh M.M. Recent highlights and future prospects on mixed-metal MOFs as emerging supercapacitor candidates. *Dalton Transactions*. 2020; 49(34): 11792—11818. https://doi. org/10.1039/D0DT01676D

60. Kumar N., Wani T.A., Pathak P.K., Bera A., Salunkhe R.R. Multifunctional nanoarchitectured porous carbon for solar steam generation and supercapacitor applications. *Sustainable Energy & Fuels*. 2022; 6(7): 1762—1769. https://doi.org/10.1039/D2SE00092J

61. Li Q., Dai Zh., Wu J., Liu W., Di T., Jiang R., Zheng X., Wang W., Ji X., Li P., Xu Zh., Qu X., Xu Zh., Zhou J. Fabrication of ordered macro-microporous singlecrystalline MOF and its derivative carbon material for supercapacitor. *Advanced Energy Materials*. 2020; 10(33): 1903750. https://doi.org/10.1002/aenm.201903750

62. Huang J., Hao F., Xiaohua Zh., Chen J. N-doped porous carbon sheets derived from ZIF-8: preparation and their electrochemical capacitive properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018; 810: 86—94. https://doi. org/10.1016/j.jelechem.2017.12.078

63. Gu Y., Miao L., Yin Y., Liu M., Gan L., Li L. Highly N/O co-doped ultramicroporous carbons derived from nonporous metal-organic framework for high performance supercapacitors. *Chinese Chemical Letters*. 2021; 32(4): 1491—1496. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.09.029

64. Li H., Xu X., Liu Y., Hao Y., Xu Zh. Fluorophore molecule loaded in Tb–MOF for dual–channel fluorescence

chemosensor for consecutive visual detection of bacterial spores and dichromate anion. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023; 944(19): 169138. https://doi.org/10.1016/j. jallcom.2023.169138

65. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su Ch.–Y. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews*. 2014; 43(16): 6011—6061. https://doi.org/10.1039/ C4CS00094C

66. Hu C., Xu J., Lu Zh.–F., Cao Ch., Wang Y. Core-shell structured ZIF–7@ ZIF–67 with high electrochemical performance for all-solid-state asymmetric supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021; 46(63): 32149—32160. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.225

67. Ma J., Li J., Guo R., Xu H., Shi F., Dang L., Liu Z., Sun J., Lei Zh. Direct growth of flake–like metal–organic framework on textile carbon cloth as high–performance supercapacitor electrode. *Journal of Power Sources*. 2019; 428: 124—130. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.101

68. Guan C., Zhao W., Hu Y., Lai Zh., Li X., Sun Sh., Zhang H., Cheetham T., Wang J. Cobalt oxide and N-doped carbon nanosheets derived from a single two-dimensional metal-organic framework precursor and their application in flexible asymmetric supercapacitors. *Nanoscale Horizons*. 2017; 2(2): 99—105. https://doi.org/10.1039/C6NH00224B

69. Kozhitov L.V. Kostiaeva A.V., Kozlov V., Bulatov M.F. Formation of FeNi<sub>3</sub>/C nanocomposite from Fe and Ni salts and polyacrylonitrile under IR-heating. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2012; 7(4): 419—422. https://doi.org/10.1166/jno.2012.1322

70. Zaporotskova I., Muratov D., Kozhitov L., Popkova A., Boroznina N., Boroznin S., Vasilev A., Tarala V., Korovin E. Nanocomposites based on pyrolyzed polyacrylonitrile doped with FeCoCr/C transition metal alloy nanoparticles: synthesis, structure, and electromagnetic properties. *Polymers*. 2023; 15(17): 3596. https://doi.org/10.3390/ polym15173596

71. Lee H.C., Kim Y.A., Kim B.–H. Electrochemical activity of triple–layered boron–containing carbon nanofibers with hollow channels in supercapacitors. *Carbon.* 2022; 196: 78—84. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.04.061

72. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Yakushko E.V., Vasilev A., Popkova A.V., Tarala V., Korovin E. Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoAl/C nanocomposites. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(3): 99—108. https://doi.org/10.3897/j.moem.7.3.77105

73. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Korovushkin V.V., Korovin E., Popkova A.V., Novotortsev V. Synthesis, structure and electromagnetic properties of nanocomposites with three–component FeCoNi nanoparticles. *Russian Physics Journal.* 2019; 61(1): 1788—1797. https://doi.org/10.1007/ s11182-019-01602-5

74. Chang C., Li M., Wang H., Wang Sh., Liu X., Liu H.-K., Li L. A novel fabrication strategy for doped hierarchical porous biomass-derived carbon with high microporosity for ultrahigh-capacitance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019; 7(34): 19939—19949. https://doi.org/10.1039/C9TA06210F

75. Yue Z., Dunya H., Ashuri M., Kucuk K., Aryal Sh., Antonov St., Alabbad B., Segre C.U., Mandal B. Synthesis of a very high specific surface area active carbon and its electrical double-layer capacitor properties in organic electrolytes. *ChemEngineering*. 2020; 4(3): 43. https://doi. org/10.3390/chemengineering4030043

76. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Zaporotskova I.V., Popkova A.V., Tarala V.A., Korovin E.Yu., Zorin A.V. Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoCu/C nanocomposites. *Modern Electronic Materials*. 2023; 9(1): 15—24. https://doi.org/10.3897/j.moem.9.1.104721

77. Das S.K., Bhunia K., Mallick A., Pradhan A., Pradhan D., Bhaumik A. A new electrochemically responsive 2D  $\pi$ -conjugated covalent organic framework as a high performance supercapacitor. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018; 266: 109—116. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.026

78. Roy A., Mondal S., Halder A., Banerjee A., Ghoshal D., Paul A., Malik S. Benzimidazole linked arylimide based covalent organic framework as gas adsorbing and electrode materials for supercapacitor application. *European Polymer Journal*. 2017; 93: 448—457. https://doi. org/10.1016/j.eurpolymj.2017.06.028

79. Das S.K., Pradhan L., Jena B.K., Basu S. Polymer derived honeycomb-like carbon nanostructures for high capacitive supercapacitor application. *Carbon*. 2023; 201: 49—59. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.09.004

80. Khan I.A., Badshah A., Khan S.I., Zhao D., Nadeem M. Soft-template carbonization approach of MOF-5 to mesoporous carbon nanospheres as excellent electrode materials for supercapacitor. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017; 253: 169—176. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.049

81. Zhao Y., Zhao Zh., Wei M., Jiang X., Li H., Gao J., Linxi H. Preparation of Si-doped and cross linked carbon nanofibers via electrospinning and their supercapacitive properties. *Progress in Natural Science: Materials International.* 2018; 28(3): 337—344. https://doi.org/10.1016/j. pnsc.2018.04.013

82. Bhosale R., Bhosale Sn., Kumbhar Pr.D., Narale D.K., Ghaware R., Jambhale Ch.L., Kolekar S. Design and development of a porous nanorod-based nickel-metal-organic framework (Ni-MOF) for high-performance supercapacitor application. *New Journal of Chemistry*. 2023; 47(14): 6749—6758. https://doi.org/10.1039/D3NJ00456B

83. Xue B., Li K., Guo Y., Lu J., Gu Sh., Zhang L. Construction of zeolitic imidazolate frameworks–derived  $Ni_xCo_{3-x}O_4$ /reduced graphene oxides/Ni foam for enhanced energy storage performance. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019; 557(6): 112–123. https://doi.org/10.1016/j. jcis.2019.09.005

84. Iqbal R., Sultan M.Q., Hussain S., Hamza M., Tariq A., Akbar M.B., Ma Y., Zhi L. The different roles of cobalt and manganese in metal–organic frameworks for supercapacitors. *Advanced Materials Technologies*. 2021; 6(3): 2000941. https://doi.org/10.1002/admt.202000941

85. Uke S.J., Akhare V.P., Bambole D.R., Bodade A.B., Chaudhari G.N. Recent advancements in the cobalt oxides, manganese oxides, and their composite as an electrode material for supercapacitor: a review. *Frontiers in Materials*. 2017; 4: 21. https://doi.org/10.3389/fmats.2017.00021

86. Слепцов В.В., Гоффман В.Г., Дителева А.О., Ревенок Т.В., Дителева Е.О. Физическая модель электродного материала для гибридных конденсаторов. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023; 59(2): 149— 154. https://doi.org/10.31857/S0044185623700171

Sleptsov V.V., Goffman V.G., Diteleva A.O., Revenok T.V., Diteleva E.O. Physical model of electrode material for hybrid capacitors. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2023; 59(2): 149—154. (In Russ.). https://doi.org/10.31857/S0044185623700171

87. Гоффман В.Г., Слепцов В.В., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Севрюгин А.В., Викулова М.А., Байняшев А.М., Макарова А.Д., Зо Лвин Ч. Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном. Электрохимическая энергетика. 2020; 20(1): 20—32. https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32

Goffman V.G., Sleptsov V.V., Gorokhovsky A.V., Gorshkov N.V., Kovyneva N.N., Sevryugin A.V., Vikulova M.A., Bainyashev A.M., Makarova A.D., Zaw Lwin K. Energy storage with titanium modified busopytic electrodes. *Elektrokhimicheskaya energetica = Electrochemical Energetics*. 2020; 20(1): 20—32. (In Russ.). https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32

88. Sleptsov V.V., Diteleva A.O., Kukushkin D.Yu., Tsyrkov R.A., Diteleva E.O. Vacuum as a continuum medium forming energy inhomogeneities with a high energy density in the liquid phase. *Modern Electronic Materials*. 2022; 8(2): 73—78. https://doi.org/10.3897/j.moem.8.2.97508

89. Пат. (РФ) № 2756189 С1. Дителева А.О., Кукушкин Д.Ю., Савкин А.В., Слепцов В.В. Установка для электроимпульсного управляемого получения наночастиц токопроводящих материалов. Заявл.: 19.12.2019; опубл.: 28.09.2021.

Pat. (RU) No 2756189 C1. Diteleva A.O., Kukushkin D. Yu., Savkin A.V., Sleptsov V.V. Unit for electric pulse controlled production of nanoparticles of current–conductive materials. Appl.: 19.12.2019; publ.: 28.09.2021.

90. Diteleva A., Sleptsov V., Savilkin S., Matsykin S., Granko A. Hybrid capacitor based on carbon matrix for intelligent electric energy storage and transportation system. *Journal of Physics Conference Series*. 2021; 1925(1): 012083. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1925/1/012083

91. Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю., Куликов С.Н., Дителева А.О., Цырков Р.А. Тонкопленочные технологии в создании электродных материалов для перспективных источников тока. Вестник машиностроения. 2021; (9): 63—66. https://doi.org/10.36652/0042-4633-2021-9-63-66

Sleptsov V.V., Kukushkin D.Yu., Kulikov S.N., Diteleva A.O., Tsyrkov R.A. Thin-film technologies in the creation of electrode materials for promising current sources. *Vestnik mashinostreniya*. 2021; (9): 63—66. (In Russ.). https://doi. org/10.36652/0042-4633-2021-9-63-66

92. Пат. (РФ) № 191063 U1. Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю., Дителева А.О., Щур П.А. Химический источник тока с тонкопленочным токосборником. Заявл.: 06.03.2019; опубл. 23.07.2019.

Pat. (RU) No 191063 U1. Sleptsov V.V., Kukushkin D.Y., Diteleva A.O., Shchur P.A. Chemical current source with thin–film current collector. Appl.: 06.03.2019; publ.: 23.07.2019.

93. Пат. (РФ) № 2696479 С1. Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю., Дителева А.О., Щур П.А. Способ изготовления электродов химического источника тока. Заявл.: 08.10.2018; опубл.: 02.08.2019.

Pat. (RU) No 2696479 C1. Sleptsov V.V., Kukushkin D.Y., Diteleva A.O., Shchur P.A. Method of making electrodes of a chemical current source. Appl.: 08.10.2018; publ.: 02.08.2019.

94. Пат. (РФ) № 209747 U1. Кукушкин Д.Ю., Цырков Р.А., Слепцов В.В., Дителева А.О., Осипов В.В., Савилкин С.Б. Устройство для модификации поверхности материалов наночастицами металлов. Заявл.: 15.12.2021; опубл.: 22.03.2022.

Pat. (RU) No 209747 U1. Kukushkin D.Yu., Tsyrkov R.A., Sleptsov V.V., Diteleva A.O., Osipov V.V., Savilkin S.B. Device for modifying the surface of materials with metal nanoparticles. Appl.: 15.12.2021; publ.: 22.03.2022.

#### Информация об авторах / Information about the authors

Муратов Дмитрий Геннадиевич — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Российская Федерация; доцент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-4865-288X; e-mail: muratov@ips.ac.ru

Слепцов Владимир Владимирович — доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1171-336X; e-mail: 08fraktal@inbox.ru

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-4973-1328; e-mail: kozitov@misis.ru

Запороцкова Ирина Владимировна — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9486-2482; e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Попкова Алёна Васильевна — канд. тех. наук, старший научный сотрудник, АО «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4657-9305; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

**Дителева Анна Олеговна** — старший преподаватель, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0819-6517; e-mail: anna. diteleva@mail.ru

Кукушкин Дмитрий Юрьевич — канд. техн. наук, доцент, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6968-1495; e-mail: Skyline34@nxt.ru

Цырков Роман Александрович — ассистент, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникации и нанотехнологии; Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация

Зорин Артём Викторович — аспирант, кафедра технологий материалов электроники, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: m1602075@edu.misis.ru **Dmitriy G. Muratov** — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation; Associate Professor, National University of Science and Technology "MISIS", 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4865-288X; e-mail: muratov@ips.ac.ru

Vladimir V. Sleptsov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology, Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-1171-336X; e-mail: 08fraktal@inbox.ru

Lev V. Kozhitov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National University of Science and Technology "MISIS", 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4973-1328; e-mail: kozitov@misis.ru

Irina V. Zaporotskova — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies, Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9486-2482; e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Alena V. Popkova — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, JSC "Research Institute NPO "LUCH", 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation; ORCID: https://orcid. org/0000-0003-4657-9305; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Anna O. Diteleva — Senior Lecturer, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology, Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0819-6517; e-mail: anna.diteleva@mail.ru

**Dmitry Yu. Kukushkin** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology, Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6968-1495; e-mail: Skyline34@nxt.ru

**Roman A. Tsyrkov** — Assistant, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology; Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation

Artem V. Zorin — Postgraduate Student, National University of Science and Technology "MISIS", 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: m1602075@edu.misis.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024; поступила после доработки 09.08.2024; принята к публикации 26.08.2024 Received 7 May 2024; Revised 9 August 2024; Accepted 26 August 2024

\* \* \*