

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 95–111
Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 95–111

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-95-111>, EDN: USBZSS

Научная статья
УДК 541.136

**ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
ДЛЯ ГИБРИДНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

А. С. Ковшутин, Е. В. Паньшин, М. М. Бурашникова✉

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83*

Ковшутин Алексей Сергеевич, студент Института химии, ww.moe.re@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-1800-9970>

Паньшин Егор Викторович, магистрант Института химии, akhzirtoayanvip@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-2912-6205>

Бурашникова Марина Михайловна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии, burashnikova_mm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>

Аннотация. Апробирована методика получения легированных азотом углеродных нанотрубок. В качестве источника азота использовался полианилин, химически синтезированный на поверхности нанотрубок с последующей карбонизацией. Исследованы электрохимические характеристики электродов на основе полученного углеродного материала для гибридных суперконденсаторов с кислотным электролитом. Показано, что легирование азотом углеродных нанотрубок повышает емкостных характеристик электродов.

Ключевые слова: гибридный суперконденсатор, углеродные нанотрубки, легирование азотом, емкость

Для цитирования: Ковшутин А. С., Паньшин Е. В., Бурашникова М. М. Получение и электрохимические свойства электродного материала на основе легированных азотом углеродных нанотрубок для гибридных суперконденсаторов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 95–111. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-95-111>, EDN: USBZSS

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Production and electrochemical properties of electrode material based on nitrogen-doped carbon nanotubes for hybrid supercapacitors

A. S. Kovshutin, E. V. Panshin, M. M. Burashnikova✉

*Saratov State University
83 Astrahanskaya St., Saratov 410012, Russia*

Aleksey S. Kovshutin, ww.moe.re@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-1800-9970>

Egor V. Panshin, akhzirtoayanvip@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-2912-6205>

Marina M. Burashnikova, burashnikova_mm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>

Abstract. A method for producing nitrogen-doped carbon nanotubes was tested. Polyaniline, chemically synthesized on the surface of nanotubes with subsequent carbonization, was used as a source of nitrogen. The electrochemical characteristics of the electrodes based on the obtained carbon material for the hybrid supercapacitors with the acidic electrolyte were studied. It was shown that nitrogen doping of carbon nanotubes increases the capacitive characteristics of the electrodes.

Keywords: hybrid supercapacitor, carbon nanotubes, nitrogen doping, capacity

For citation: Kovshutin A. S., Panshin E. V., Burashnikova M. M. Production and electrochemical properties of electrode material based on nitrogen-doped carbon nanotubes for hybrid supercapacitors. *Electrochemical*

Energetics, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 95–111 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-95-111>, EDN: USBZSS

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы (СК) и батарейные устройства как типичные современные устройства хранения энергии широко используются в нашей повседневной жизни, питая различные портативные электронные устройства и современные гибридные электромобили [1, 2]. К наиболее важным достоинствам суперконденсаторов можно отнести их возможность быстрой отдачи энергии. Высокая плотность мощности ($>10 \text{ кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$) означает, что такая система может работать при высоких плотностях тока, когда это требуется [3]. Суперконденсаторы являются одним из важнейших силовых устройств, которые могут быть полностью заряжены/разряжены за секунды. Следовательно, суперконденсаторы хорошо подходят для рекуперативного торможения и хранения энергии, получаемой от возобновляемых источников энергии [4, 5]. Суперконденсаторы обладают превосходной плотностью мощности, но ограниченной плотностью энергии по сравнению, например, с литиевыми батареями [6]. Самой большой проблемой для исследователей суперконденсаторов является повышение их удельной плотности энергии при сохранении их собственной высокой удельной плотности мощности.

Материал электродов является важным фактором, определяющим удельную емкость хорошую скорость и длительную стабильность циклирования [7, 8].

В асимметричных суперконденсаторах и гибридных устройствах в качестве одного из электродов используются углеродные материалы.

Углеродные материалы обладают рядом уникальных свойств, таких как большая площадь поверхности, малый вес, хорошая электропроводность, контролируемое распределение размеров пор и совместимость с други-

ми материалами. В качестве углеродных материалов для электродов используются активированный уголь, графен, карбидный углерод, пористый углерод, углеродные нанотрубки, а также модифицированные углеродные материалы путем прививки поверхностных функциональных групп и гетероатомного легирования.

Графен обладает уникальными свойствами, включая высокую теоретическую площадь поверхности ($2630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и высокую электропроводность в плоскости [9]. Графеновые листы можно синтезировать такими способами, как метод механического отслоения [10], отслоение графита в органических растворителях [11], эпитаксиальный рост и химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [12] отслоение и восстановление химически окисленного графита [13, 14].

Карбидные углероды (CDC) получили широкое применение в качестве электродных материалов из-за их высокой удельной площади поверхности, контролируемой пористости и высокой объемной емкости. CDC готовятся путем избирательного удаления неуглеродных атомов из соответствующих карбидов с галогенами в среде с повышенной температурой или путем термического/гидротермального разложения. Во время высокотемпературного хлорирования карбидов металлов может быть получено большое количество микропор, а распределение размеров пор полученных CDC может быть точно задано путем изменения температуры хлорирования и карбидного прекурсора [15].

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко изучались в качестве электродных материалов из-за уникальной открытой трубчатой сетчатой структуры, замечательных механических и электрических свойств. УНТ можно разделить на однослойные углеродные (ОСНТ) и многослойные углеродные (МСНТ) [16]. Их открытый туннель полезен

для перколяции электролита и облегчает диффузию ионов. Однако относительно небольшая удельная площадь поверхности (обычно $<500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) ограничивает плотность энергии суперконденсатора на основе УНТ [17].

Электроды на основе УНТ были синтезированы с помощью метода химического осаждения из паровой фазы. Например, Nahm с соавт. использовали УНТ для создания трехмерных гибридных наноструктурированных электродов для высокомоощных и высокоэнергетических двойнослойных суперконденсаторов, используя анодированный оксид алюминия в качестве шаблона химического осаждения из паровой фазы [18]. Li с соавт. изготовили гибкие и деформируемые электроды на основе губок УНТ с высокопористыми проводящими сетями с помощью метода химического осаждения из паровой фазы [19].

Гибридные гибкие электроды могут быть легко сформированы путем комбинации УНТ и графена [20]. Уникальные структуры УНТ и графена склонны образовывать гибкие электроды без добавления дополнительных токоъемников, проводящих добавок или связующих веществ.

Ряд подходов были использованы для изготовления гибридных пленок графен/УНТ, включая гидротермальную обработку, электрофоретическое осаждение, химическое осаждение из газовой фазы и т. д. [21, 22]. Гибридные электроды SWCNT/графен были подготовлены простой техникой литья для суперконденсатора с высокой плотностью энергии в ионной жидкости [23]. Du с соавт. создали трехмерные столбчатые вертикально выровненные структуры CNT/графен [24].

Комбинация одномерных УНТ и двумерных листов графена демонстрирует значительно улучшенную электропроводность, теплопроводность и механическую гибкость по сравнению с каждым из отдельных компонентов. Значительное улучшение свойств происходит за счет объединения выгодных свойств двух видов, что указывает на их перспективные применения для высокопроизводительных суперконденсаторов.

Углерод, полученный из пористого материала, считается одним из наиболее распространенных электродных материалов из-за их высокой удельной площади поверхности для накопления заряда [25]. Металлоорганические каркасы (MOF) используются в качестве подложки для синтеза пористого углерода с определенной структурой [26]. MOF являются типичными неорганическими-органическими гибридами, собранными кластерами переходных металлов и органическими молекулами с использованием методов паровой фазы. MOF термически разлагаются, поэтому чистые пористые углеродные сети могут быть получены путем прямой карбонизации без сложной последующей обработки, а текстура пор полученного пористого углерода определяется характеристиками пор MOF [27, 28].

Гетероатомно-легированные углеродные материалы привлекли огромное внимание из-за их широкого применения в устройствах преобразования и хранения энергии [29, 30]. Гетероатомное легирование чужеродными атомами является альтернативной стратегией для улучшения емкостного поведения углеродных материалов путем изменения электронных свойств и химии поверхности [31–33]. Дополнительное повышение емкости обусловлено протеканием фарадеевских реакций из-за эффектов легирования гетероатомами. Большое количество усилий было недавно направлено на синтез включения электроноакцепторных (таких как бор) и электронодонорных (таких как азот) гетероатомов в углеродные каркасы.

Бор (В) действует как акцептор электронов и участвует в углеродной решетке, заменяя углерод в тригональных узлах [34]. Даже незначительное легирование бором оказывает большое влияние на емкостные характеристики за счет изменения электронной структуры углеродного электрода. Материалы на основе графена, легированные бором, были разработаны с использованием высокотемпературных процессов с газофазными источниками бора или автоклавной обработкой в инертном газе в качестве перспективных материалов для электродов суперконденсаторов.

Однако их трудно производить массово [35]. В этом случае Нао с соавт. получили более эффективный восстановленный бором оксид графита с помощью процесса растворения в крупных масштабах [36]. В качестве источника бора использовался боран-тетрагидрофуран, и высокая удельная площадь поверхности $466 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ была достигнута с небольшими количествами компонентов бора. Характеристики электродов были протестированы в двух- и трехэлектродных ячейках и было продемонстрировано, что накопление энергии обусловлено адсорбцией ионов на поверхности материалов, а также электрохимическими окислительно-восстановительными реакциями. Было показано превосходное поведение суперконденсатора, включая высокие значения удельной емкости $200 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ и хорошую стабильность после 4500 циклов с низким удельным сопротивлением для движения ионов.

Легирование азотом (N) широко использовалось для улучшения электрохимической емкости углеродных материалов путем изменения поверхностной смачиваемости и электронной проводимости, а также за счет псевдоемкостного поведения [37–39]. N-легированный углерод может быть получен многими процессами с различными источниками азота, такими как аммиак [40], гидразин [41], органический амин [42] и C_3N_4 [43].

Значительно улучшенные удельные емкости и скоростные возможности были продемонстрированы благодаря их повышенной электропроводности. До сих пор были предложены эффективные подходы для введения N в углеродистую матрицу, включающие последующую обработку, легирование *in situ* и прямой пиролиз N-содержащих материалов.

В процедуре последующей обработки углеродная матрица обычно подвергается воздействию атмосферы аммиака при высокой температуре. Однако трудно контролировать высококонцентрированное и равномерное легирование азотом при использовании аммиака в качестве источника азота. Для решения этих проблем представляет большой интерес разработка новых источников азота и мето-

дов синтеза. Jeong с соавт. успешно добились легирования графена азотом посредством эффективной плазменной обработки [44]. С помощью плазменного процесса с физическим импульсом атомы азота заменяют существующие атомы углерода. Процесс плазменного восстановления создает большое количество дефектных участков, которые повышают эффективность легирования азотом на базисной плоскости графена. При этом возможны следующие конфигурации азота: пиррольный N, пиридиновый N и графитовый N. Управляемые локальные электронные структуры позволяют улучшить связывание с ионами в растворе. Электропроводность легированного графена значительно улучшается за счет образования связей углерод-азот. Емкость таких электродов достигает $280 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. N-легированный углерод во время процедуры легирования *in situ* готовится путем включения азотсодержащих соединений в углеродные каркасы с последующей карбонизацией [45].

Прямая карбонизация возникла как простая процедура включения N в sp_2 -решетку углерода. Сырье для пиролиза можно разделить на полимеры, ионную жидкость, природные материалы и биоматериалы. С помощью этого метода N можно сохранить в относительно большом количестве, регулируя температуру карбонизации [46, 47].

Пористые органические полимеры, содержащие азот, стали универсальными веществами из-за их высокосшитых структур [48]. Нао с соавт. разработали новый богатый азотом углеродный материал, полученный из терефталонитрила [49].

Ионные жидкости были представлены как привлекательные прекурсоры для синтеза гетероатомных легированных углеродистых материалов посредством прямой карбонизации благодаря отличной растворимости и отличными характеристиками термической стабильности [50]. Jin с соавт. использовали ионную жидкость и оксид графита для синтеза микропористых углеродных листов, легированных N [51].

Прямая карбонизация устойчивых возобновляемых ресурсов была разработана как эффективная стратегия для изготовления N-легированных устройств хранения энергии из-за низкой стоимости и экологичности. Успешные примеры были зарегистрированы с точки зрения возобновляемых биологических ресурсов, предоставляемых природой [52]. Например, микроорганизмы и белки являются обогащенной N биомассой в нашей повседневной жизни. Они были приняты в качестве прекурсоров для крупномасштабного производства N-легированных материалов с высокой концентрацией азота [53].

Углеродные наноматериалы, легированные серой (S), редко исследовались для суперконденсаторов. Chen с соавт. изготовили пористые структуры графена, легированные S, путем прямого отжига, где дибензилдисульфид использовался в качестве источника S [54]. Parveen с соавт. получили графен, легированный S, с помощью экономичного и простого однореакторного электрохимического метода, в котором тиосульфат натрия служил источником S [55]. Атомы S вводятся в структуру с помощью ковалентных связей, и синергетический эффект, возникающий в результате легирования серой, усиливает электрохимическую активность материалов на основе графена.

Модификация поверхности углерода путем прививки функциональных групп оказывает влияние на емкостные характеристики электродов на основе таких материалов. Химия поверхности углерода обычно модифицируется кислородными или азотистыми поверхностными группами для изменения гидрофобных/гидрофильных свойств, такими как C=O, -OH, -NH₂ и т. д. Присутствие функциональных групп улучшает свойства материалов на основе углерода по трем аспектам.

Во-первых, это возможность более эффективно создавать композитные структуры. Lai с соавт. подтвердили, что химия поверхности графена важна для роста полианилина [56]. Кроме того, характеристики поверхности имеют решающее значение для улучшения электрохимических характеристик по-

лученных композитов. Композиты, модифицированные амином, демонстрируют наибольшее увеличение емкости.

Во-вторых, поверхностные функциональные группы создают улучшенную гидрофильность, что обеспечивает хорошую доступность электролита в углеродный электрод и, таким образом, влияет на электрохимические свойства. Гидрофильная углеродная нанотрубка была разработана путем модификации сульфонатными группами и применена в качестве электродных материалов в твердотельном суперконденсаторе [57]. Гидрофильная поверхность обеспечивает хорошее сродство к электролиту и однородную диспергируемость в воде. Следовательно, однородный и плотный электрод демонстрирует высокую объемную емкость и превосходную стабильность циклирования из-за низкого сопротивления переносу ионов.

В-третьих, удельная емкость и плотность энергии могут быть улучшены из-за эффективного сосуществования двойнослойной и фарадеевской емкостей. Например, SWCNT, привитые карбоксильными группами, были разработаны в качестве электродных материалов с максимальной удельной емкостью $146.1 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ [58]. Трехмерный функционализированный многослойный графен был разработан с контролируемыми поверхностными кислородными группами, которые демонстрируют высокую удельную емкость $508 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$, самую высокую плотность энергии $66 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ и хорошую стабильность с сохранением 94% после 10000 циклов в водном электролите [59].

В заключение можно сказать, что для решения проблемы повышения плотности энергии суперконденсаторов с электродом на основе углеродных материалов было предложено использование углеродов с регулируемой пористостью, легирование гетероатомами и прививку поверхностными группами.

Целью данной работы явилось получение и исследование электрохимических свойств легированных азотом нанотрубок в качестве электродного материала для гибридных суперконденсаторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования

Объектами исследования являлись электроды на основе углеродных нанотрубок (УНТ) (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск, РФ) (контрольный вариант) и легированных азотом углеродных нанотрубок (варианты 1, 2, 3), отличающихся различным количеством вводимого анилин гидрохлорида (ХЧ, Sigma-Aldrich, Великобритания) при синтезе электродного материала.

Методика получения легированных азотом углеродных нанотрубок

Была проведена апробация методики легирования азотом углеродных нанотрубок.

В качестве азотсодержащего сырья использовался анилин гидрохлорид.

Методика синтеза электродного материала включала в себя следующие этапы:

1 – получение водной суспензии смеси анилина гидрохлорида C_6H_8ClN и УНТ путем обработки в ультразвуковой ванне (Codyson, Китай) при частоте 22 кГц в течение 30 мин; соотношение компонентов представлено в табл. 1;

2 – добавление в полученную суспензию раствора аммония надсернистого $(NH_4)_2S_2O_8$ в количестве 12 мл ($C = 0.08$ моль/л) по каплям на ледяной бане с постоянным перемешиванием; на этом этапе происходит синтез полианилина (ПАНИ) на поверхности УНТ;

3 – фильтрация и промывка водой полученного материала;

4 – сушка в течение 20 ч при температуре 85°C в сушильном шкафу (ZeamilHoryzont, SPT 200 VacuumDrier, Польша);

5 – двухэтапный отжиг в трубчатой печи, оснащённой программируемым терморегулятором ТРМ251 (ООО «Производственное Объединение ОВЕН», Россия) с хромель-алюмелевой термопарой в инертной атмосфере аргона при 400°C в течение 2 ч с целью стабилизации поверхностного слоя покрытия

УНТ, затем при 700°C, 1 ч – процесс карбонизации.

Таблица 1 / Table 1

Соотношения исходных реагентов для получения жидкой суспензии

Ratios of the initial reagents for obtaining a liquid suspension

№ варианта	$(C_6H_5NH_2HCl)$, г	УНТ, г	H_2O , мл
1	0.09	0.21	15.00
2	0.18		
3	0.27		

Методика приготовления электродов

Для приготовления электродной активной массы использовались УНТ (контрольный вариант) и легированные азотом УНТ (варианты 1, 2, 3). В качестве связующего использовался поливинилиденфторид марки Ф2М (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», РФ), растворитель диметилформамид (хч, ЗАО «База № 1 Хиимреактивов», РФ).

Приготовление активной массы осуществлялось путем смешивания углеродного материала и поливинилиденфторида в сухом виде с последующим добавлением растворителя. Содержание связующего составляло 10%. Для получения однородной консистенции смеси ее выдерживали в ультразвуковой ванне при 22 кГц в течение 5 мин до полной гомогенизации.

В качестве токоотвода для нанесения активной массы использовалась сетка (Anping County Bolin Metal Wire Mesh Co.,Ltd, Китай; чистота Grade 1, сетка 100 mesh). Режимы предварительной обработки токоотводов представлены в табл. 2.

Углеродную смесь равномерным слоем наносили на обработанную поверхность подложки. Полученные электроды помещали в сушильный шкаф, нагревали до 60°C в течение 1 ч и охлаждали. Данную операцию повторяли несколько раз до получения постоянного веса, по которому определяли массу нанесенного углеродного материала. Взвешивания проводились на аналитических весах первого класса точности WAS 220/C/2

(Radwag, Польша). Масса активной массы после сушки находилась в пределах $0.010 \pm \pm 0.001$ г. Площадь электродов S составляла 1×2 см².

Таблица 2 / Table 2

Операции предварительной обработки подложек
Substrate pre-treatment operations

Материал подложки	Наименование операции предварительной обработки	Состав раствора, режим обработки
Титан	Химическое обезжиривание	Na ₃ PO ₄ 30–50 г/л Na ₂ CO ₃ 35–40 г/л $t = 20\text{--}25$ °C; $\tau = 10\text{--}15$ мин
	Травление	HCl 15–25 г/л HF 10–15 г/л $t = 20\text{--}25$ °C; $\tau = 1\text{--}2$ мин
	Формирование гидридной пленки	H ₂ SO ₄ 1360–1390 г/л $t = 20\text{--}25$ °C; $\tau = 90$ мин

*Методика электрохимических измерений
вольтамперметрическим
и гальваностатическим методами*

Циклические потенциодинамические поляризационные кривые с линейной разверткой потенциала и гальваностатические кривые заряда-разряда снимались с использованием электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT302N (ECOCHEMIE BV, Нидерланды).

Электрохимические исследования проводились в растворе серной кислоты (марка осч, $d = 1.28$ г/см³) при комнатной температуре (22 ± 1 °C) с использованием негерметичной стандартной стеклянной трехэлектродной ячейки. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод ($E = 0.201$ В относительно стандартного водородного электрода).

Непосредственно перед измерением образцы выдерживались в электролите в течение 2 мин до установления стационарного потенциала. Для каждого электрода цикличе-

ские вольтамперные кривые снимались при скоростях сканирования потенциала 5, 10, 15, 20 и 25 мВ/с в течение трех циклов в интервале потенциалов от 0 до 1 В для кислотного электролита.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали емкость ячейки C (Ф/г) по формуле

$$C = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{vm_C(E_2 - E_1)}, \quad (1)$$

где i – ток в прямоугольной области, А; E_1 и E_2 – пределы рабочих потенциалов, В; v – скорость развертки (изменение напряжения со временем $\frac{dU}{dt}$), при которой записана циклическая кривая, В/с; m_C – масса углерода в активной массе электрода, г.

Гальваностатические кривые снимались при токах 2, 5, 10 и 20 мА в диапазоне потенциалов 0–1 В для кислотного электролита.

Расчет ёмкости электрода C (Ф/г) при различных рабочих токах проводили по формуле

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m_C \cdot \Delta U}, \quad (2)$$

где I – ток заряда-разряда, А; Δt – время разряда, с; m_C – масса углерода в активной массе углеродного электрода, г; ΔU – изменение напряжения при разряде, В.

Метод СЭМ и энергодисперсионный анализ

Изучение морфологии углеродных материалов проводилось в лаборатории диагностики наноматериалов и структур Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания). Разрешающая способность микроскопа достигает 5 нм, а чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10 мм², что позволяет анализировать химические элементы от бе-

риллия до плутония. Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

Метод ИК-спектроскопии

ИК-спектры снимались с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», РФ).

Методика определения структурных характеристик

Образец исследуемого вещества предварительно дегазировался под вакуумом при температуре 200⁰С в течение двух часов. Затем снималась изотерма адсорбции на быстродействующем анализаторе сорбции газов QuantachromeNOVA (Quantachrome Instruments, США), совмещенном с персональным компьютером со специальным программным обеспечением. В качестве абсорбата использовался азот. Для определения распределения пор по размерам использовался метод Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Для измерения площади поверхности твердых материалов использовался метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) (Brunauer–Emmet–Teller).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация углеродного материала

Электронная микроскопия

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения исходных УНТ и легированных азотом УНТ (вариант 3).

Изучение морфологии поверхности легированных азотом УНТ методом СЭМ показало, что не происходит разрушение структуры углеродных нанотрубок, т. е. легированная азотом углеродная оболочка находится на поверхности углеродных нанотрубок.

ИК-спектроскопия

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходных УНТ, легированных азотом УНТ (вариант 3) и синтезированного полианилина.

Основные полосы ПАНИ характеризуются волновыми числами 1585, 1497, 1374 см⁻¹. Значение волнового числа 1585 см⁻¹ соответствует валентному колебанию хиноидного кольца, 1497 см⁻¹ – валентному колебанию ароматического кольца, 1374 см⁻¹ – валентному колебанию связи С–N в хиноидном кольце, 1300 см⁻¹ – валентному колебанию связи С–N вторичного ароматического амина, а при 1150 см⁻¹ имеют место плоскостные деформационные колебания связи С–Н для Q=NH⁺–B (Q – хиноидное кольцо, B – бензольное кольцо).

В ИК-спектрах нанотрубок, легированных азотом, колебаний в данной области поглощения полос не наблюдается, что говорит о разложении полианилина в процессе карбонизации. Можно предположить, что имеет место внедрение азота в структуру УНТ.

Энергодисперсионный элементный анализ

Для изучения элементного состава полученных электродных материалов был применен метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Данные представлены в табл. 3. Результаты элементного анализа УНТ подтвердили, что легированные образцы содержат в своем составе азот.

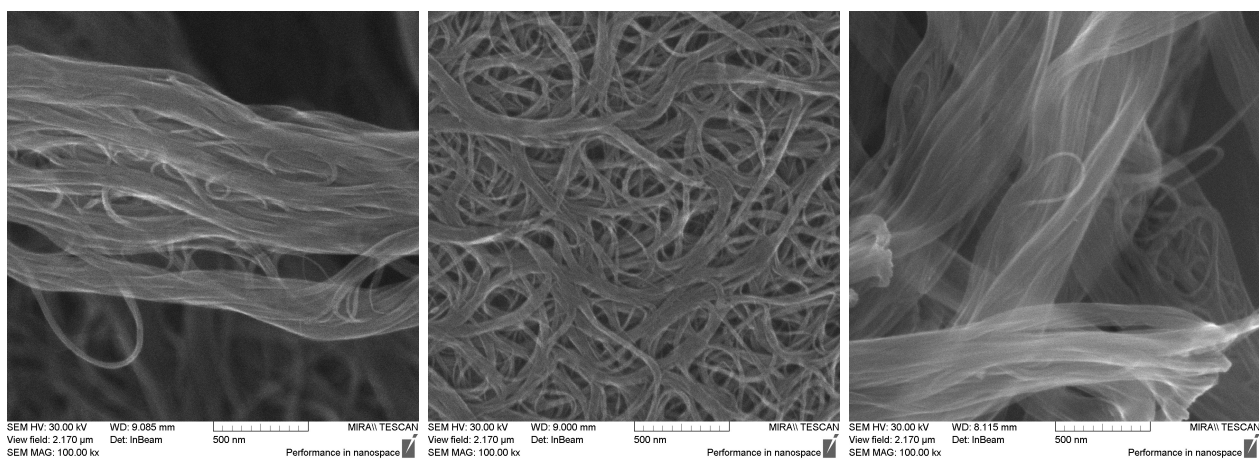
Пористая структура

Распределение пор по размерам для УНТ и легированных азотом УНТ (вариант 3) приведено в табл. 4.

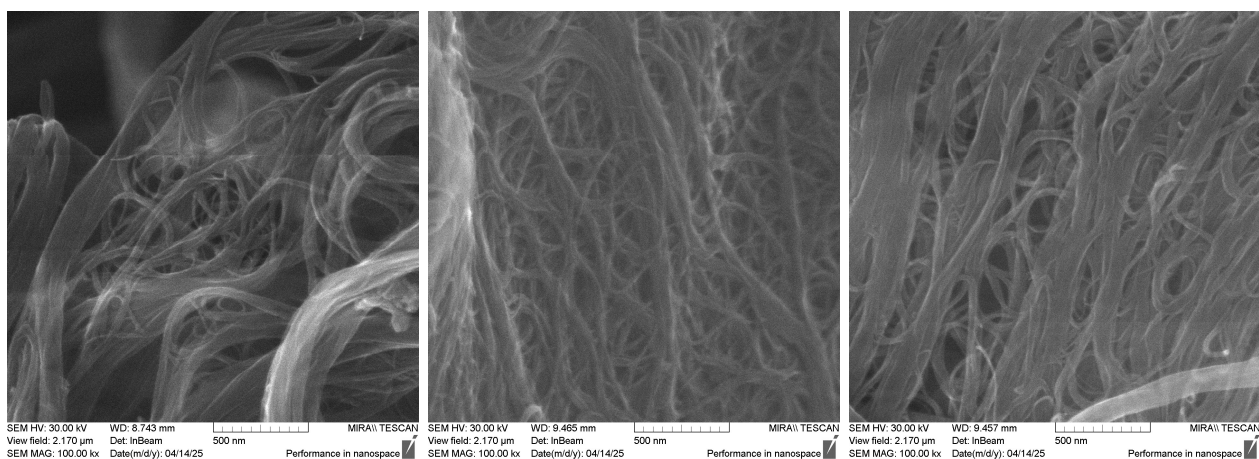
Из представленных данных видно, что у варианта 3 наблюдается увеличение доли микропор, которые как раз отвечают за формирование эффективной двойнослойной емкости.

Сравнительное изучение емкостных характеристик электродов на основе УНТ и легированных азотом УНТ

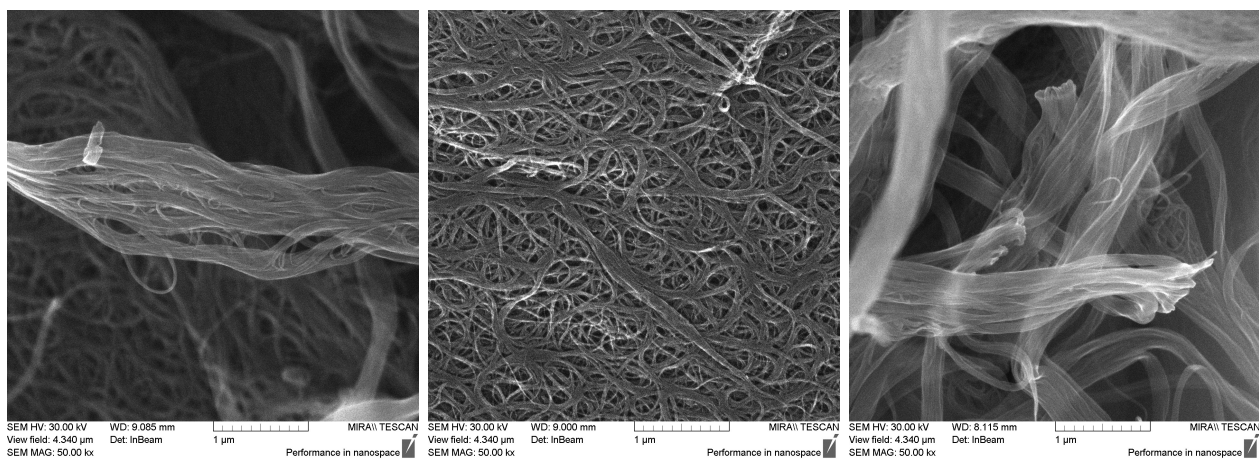
На рис. 3 представлены вольт-фарадные циклические кривые при различных скоростях развертки потенциала для исследуемых электродов контрольного и вариантов 1, 2, 3.



a/a – исходные УНТ



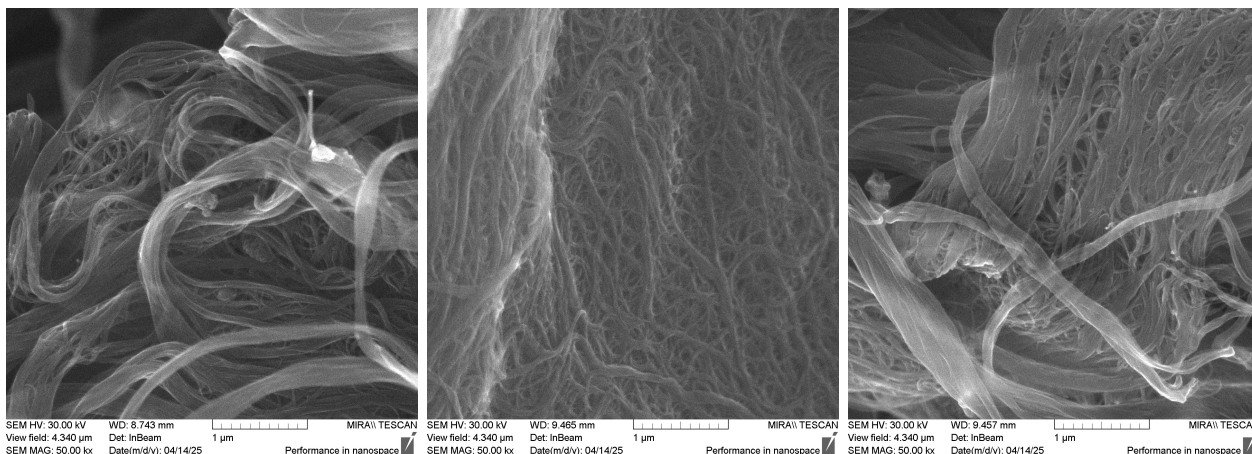
б/б – легированные азотом УНТ (вариант 3)



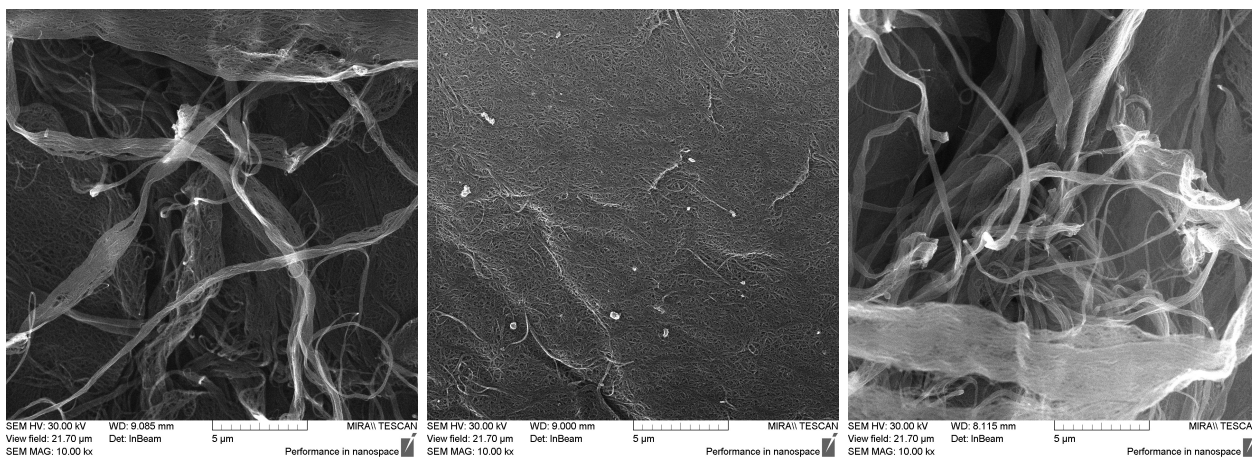
в/с

Рис. 1 СЭМ микрофотографии УНТ (а, в, д) и легированных азотом УНТ (вариант 3) (б, г, е) при различных увеличениях

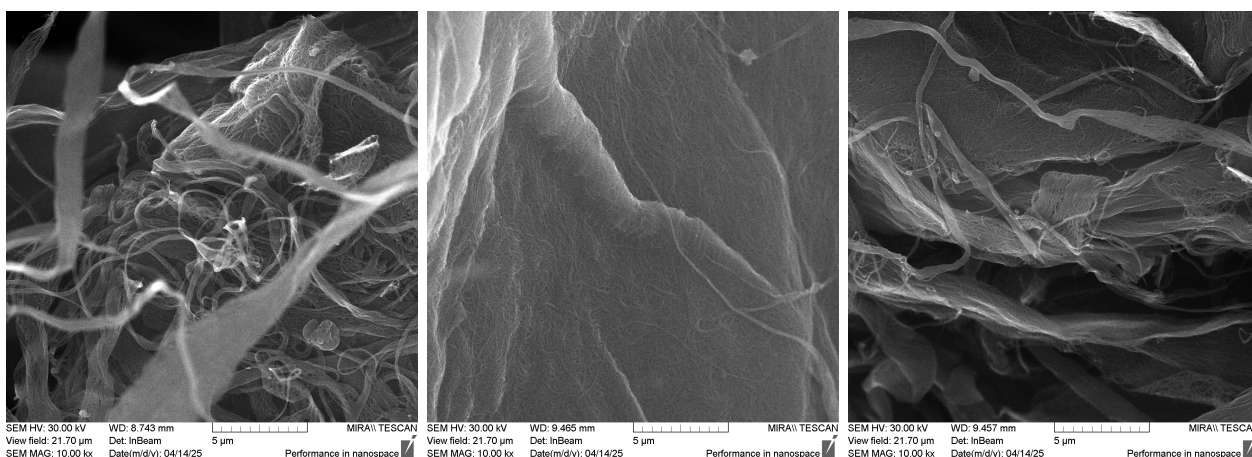
Fig. 1. SEM micrographs of CNTs (a, c, e) and nitrogen-doped CNTs (variant 3) (b, d, f) at different magnifications



e/d



d/e



e/f

Окончание рис. 1
Continuation of Fig. 1

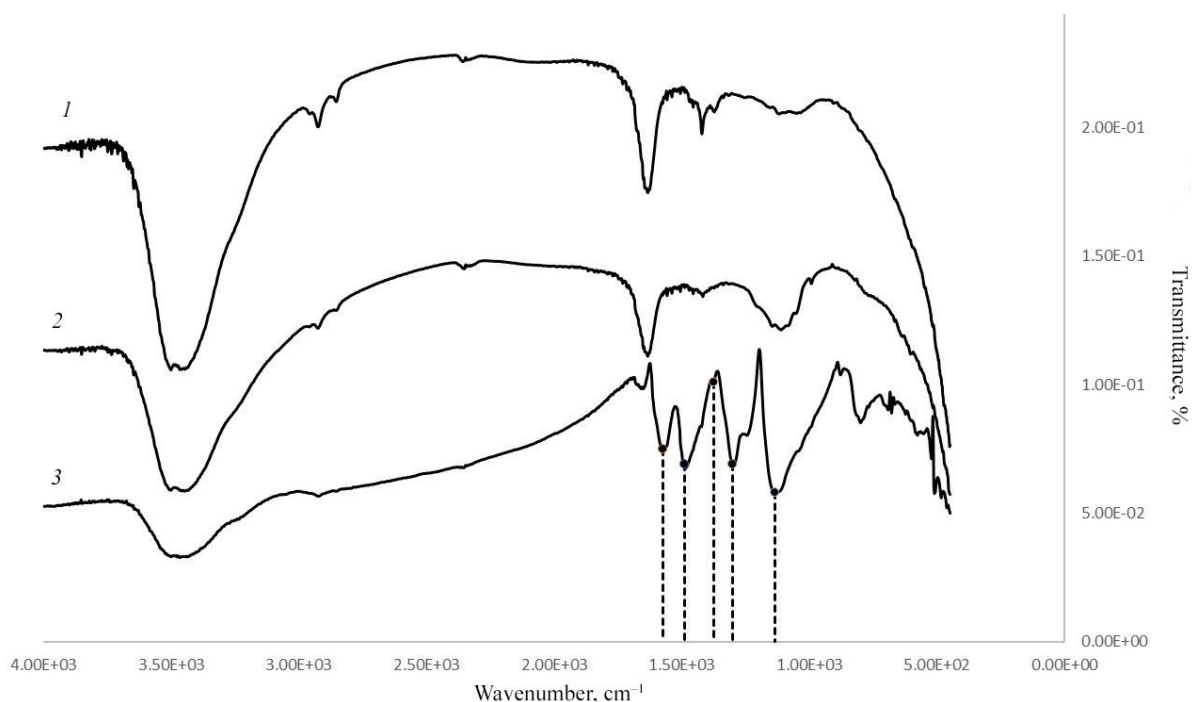


Рис. 2. ИК спектры: 1 – УНТ, 2 – легированные азотом УНТ, 3 – полианилин

Fig. 2. IR spectra: 1 – CNT, 2 – nitrogen-doped CNT, 3 – polyaniline

Таблица 3 / Table 3

Результаты элементного анализа углеродных нанотрубок

The results of the elemental analysis of carbon nanotubes

№ варианта	Содержание элементов, мас.%								
	C	N	O	Al	Si	S	Cl	Fe	Cu
Контрольный вариант	96.83	–	2.08	0.13	0.05	0.04	0.14	0.25	0.11
Вариант 3	95.02	0.94	2.75	0.52	0.05	0.11	0.08	0.16	0.22

Таблица 4 / Table 4

Структурные характеристики образцов УНТ и легированные азотом УНТ

The structural characteristics of CNT and nitrogen-doped CNT samples

Образец	Диапазон пор, Å					
	15–20	20–30	30–40	40–60	60–100	100–500
	Распределение пор по размерам, %					
Контрольный вариант	36	34	17	0.5	0	12
Вариант 3	45	38	16	0	0	0

Вид кривых имеет практически прямоугольную форму, что говорит о двойнослойной природе емкости электродов. Некоторое возрастание тока вблизи потенциала 1 В свидетельствуют о начале электролиза воды с выделением кислорода при указанном потенциале.

Из приведенных кривых были рассчитаны емкости электродов (табл. 5) в соответствии с формулой (1).

Из представленных данных видно, что легирование УНТ азотом повышает емкость электродов: для контрольного варианта эта величина составляет порядка 60 Ф/г, для ва-

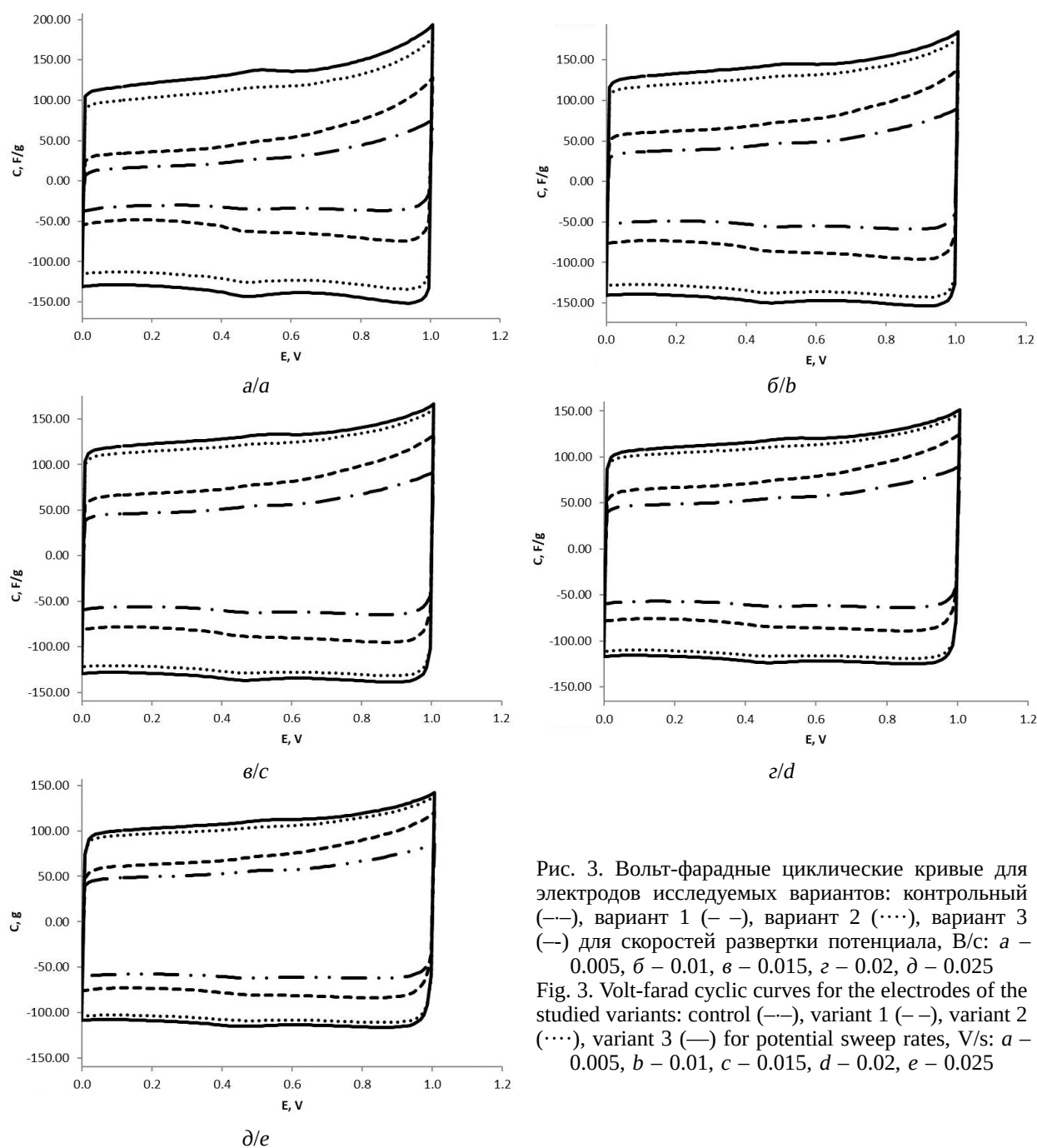


Рис. 3. Вольт-фарадные циклические кривые для электродов исследуемых вариантов: контрольный (—), вариант 1 (---), вариант 2 (····), вариант 3 (— · —) для скоростей развертки потенциала, В/с: а – 0.005, б – 0.01, в – 0.015, г – 0.02, д – 0.025

Fig. 3. Volt-farad cyclic curves for the electrodes of the studied variants: control (—), variant 1 (---), variant 2 (····), variant 3 (— · —) for potential sweep rates, V/s: a – 0.005, b – 0.01, c – 0.015, d – 0.02, e – 0.025

рианта 1 – 80 Ф/г, для вариантов 2 и 3 значение удельной емкости достигает величины 120–135 Ф/г.

На рис. 4 приведены заряд-разрядные кривые для электродов при различных токах для исследуемых электродов контрольного варианта и вариантов 1, 2, 3.

Форма гальваностатических кривых характеризуется симметричной треугольной

формой, что характерно для идеальной двойнослойной емкости.

Удельные емкости электродов, рассчитанные из гальваностатических кривых по формуле (2), представлены в табл. 6.

Данные гальваностатических исследований коррелируют со значениями, полученными методом вольтамперометрии. Легирование азотом УНТ приводит к повышению

Таблица 5 / Table 5

Значения разрядной и зарядной удельной емкости электродов контрольного и вариантов 1, 2, 3 в зависимости от скорости развертки потенциала

The values of discharge and charge specific capacity of electrodes of control, 1, 2 and 3 variants options depending on the potential sweep rate

№ варианта	Скорость развертки потенциала v , В/с									
	0.005		0.01		0.015		0.02		0.025	
	Емкость электродов, Ф/г									
	Q_+	Q	Q_+	Q	Q_+	Q	Q_+	Q	Q_+	Q
Контрольный	31 ± 8	33 ± 10	51 ± 13	54 ± 14	58 ± 13	60 ± 13	59 ± 11	61 ± 11	59 ± 10	60 ± 10
Вариант 1	67 ± 9	71 ± 10	91 ± 10	95 ± 10	84 ± 15	87 ± 14	81 ± 12	83 ± 12	77 ± 11	78 ± 11
Вариант 2	121 ± 17	122 ± 19	130 ± 20	136 ± 20	127 ± 16	127 ± 17	116 ± 14	116 ± 14	108 ± 12	108 ± 12
Вариант 3	120 ± 11	123 ± 11	134 ± 16	135 ± 15	126 ± 11	127 ± 10	115 ± 9	115 ± 9	107 ± 8	107 ± 8

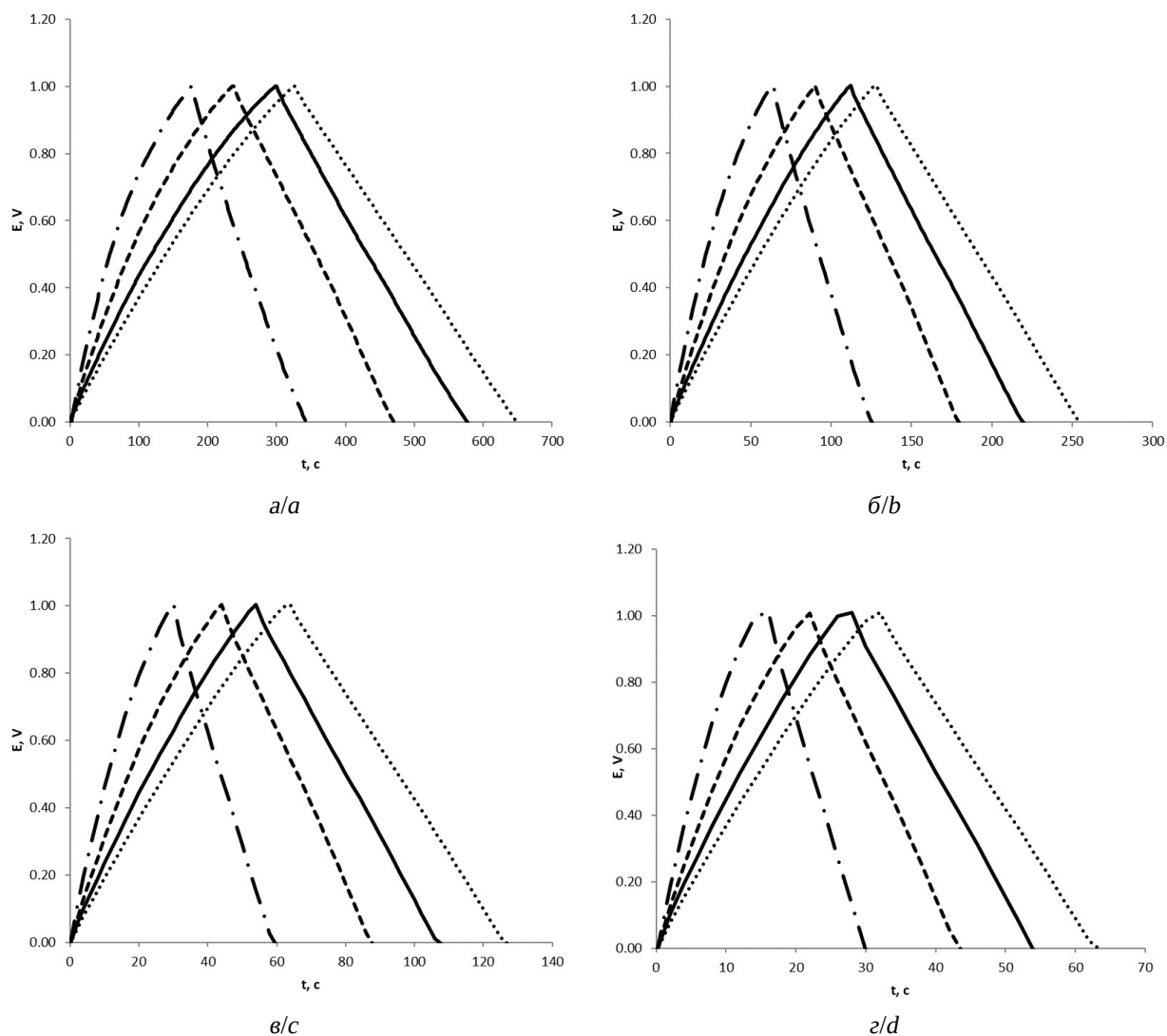


Рис. 4. Гальваностатические кривые электродов для различных образцов: контрольный (—), вариант 1 (---), вариант 2 (····) и вариант 3 (— · —) и различных токах, А: 0.002 (а), 0.005 (б), 0.01 (в), 0.02 (г)

Fig. 4. Galvanostatic curves of electrodes for different samples: control variant (—), variant 1 (---), variant 2 (····) and variant 3 (— · —) and different currents, A: 0.002 (a), 0.005 (b), 0.01 (c), 0.02 (d)

Таблица 6 / Table 6

Значения разрядной и зарядной удельной емкости электродов исследуемых вариантов в зависимости от тока заряда-разряда

The values of discharge and charge specific capacity of the electrodes of the studied variants depending on the charge-discharge current

№ варианта	Ток I , мА							
	2		5		10		20	
	Емкость электродов, Ф/г							
	Q_+	Q	Q_+	Q	Q_+	Q	Q_+	Q
Контрольный	33 ± 3	32 ± 4	30 ± 4	30 ± 4	29 ± 4	29 ± 4	29 ± 4	29 ± 4
Вариант 1	45 ± 3	44 ± 4	43 ± 4	43 ± 4	42 ± 4	42 ± 4	41 ± 4	41 ± 4
Вариант 2	65 ± 1	62 ± 4	62 ± 3	61 ± 4	61 ± 4	60 ± 4	60 ± 4	60 ± 5
Вариант 3	63 ± 1	63 ± 2	62 ± 2	62 ± 2	61 ± 2	61 ± 2	61 ± 2	60 ± 2

емкости электродов на их основе. Для контрольного варианта значение удельной емкости составляет порядка 30 Ф/г, для варианта 1 – 40 Ф/г, для вариантов 2, 3 – порядка 60 Ф/г.

Влияние значения тока заряда-разряда на удельную емкость электродов представлена на рис. 5. Из полученных данных следует, что увеличение тока практически не влияет на емкость электродов.

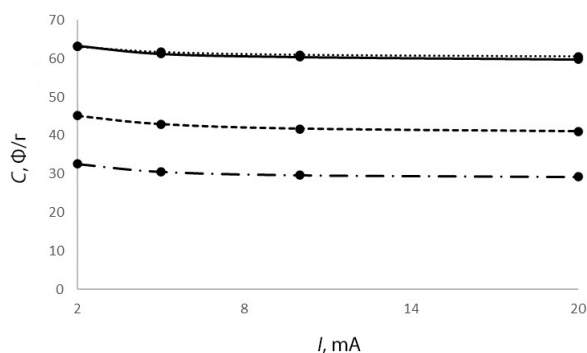


Рис. 5. Влияние тока заряда на удельную емкость электродов: контрольный вариант (---), вариант 1 (— · —), вариант 2 (—), вариант 3 (····)

Fig. 5. Effect of charging current on the specific capacity of electrodes: control variant (---), variant 1 (— · —), variant 2 (—), variant 3 (····)

ВЫВОДЫ

Разработана методика легирования азотом углеродных нанотрубок (УНТ) путем карбонизации УНТ, покрытых полианилином, который синтезирован методом химической полимеризации анилина на поверхности УНТ.

Элементный анализ, проведенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, показал наличие азота в полученном углеродном материале.

Изучение морфологии поверхности легированных азотом УНТ методом СЭМ показало, что не происходит разрушение структуры углеродных нанотрубок, т. е. легированная азотом углеродная оболочка находится на поверхности углеродных нанотрубок.

Электрохимические свойства электродов на основе легированных азотом УНТ были исследованы циклическим вольтамперометрическим и гальваностатическим методами. Было показано, что использование легированных азотом нанотрубок приводит к увеличению емкости электродов с 60 до 120 Ф·г⁻¹ по сравнению с контрольным вариантом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Goodenough J. B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries. *Acc. Chem. Res.*, 2012, vol. 46, pp. 1053–1061. <https://doi.org/10.1021/ar2002705>

2. Naoi K., Naoi W., Aoyagi S., Miyamoto J., Kamino T. New generation “Nanohybrid Supercapacitor”. *Acc. Chem. Res.*, 2013, vol. 46, pp. 1075–1083. <https://doi.org/10.1021/ar200308h>

3. Kovalenko I., Zdyrko B., Magasinski A., Hertzberg B., Milicev Z., Burtovyy R., Luzinov I., Yushin G. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science*, 2011, vol. 333, pp. 75–79. <https://doi.org/10.1126/science.1209150>
4. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6)
5. Miller J. R., Burke A. F. Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications. *Electrochem. Soc. Interf.*, 2008, vol. 17, pp. 53–57.
6. Huang X., Yu H., Chen J., Lu Z., Yazami R., Hng H. H. Ultrahigh rate capabilities of lithium-ion batteries from 3d ordered hierarchically porous electrodes with entrapped active nanoparticles conformation. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 1296–1303.
7. Liu C., Li F., Ma L. P., Cheng H. M. Advanced materials for energy storage. *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, pp. E28–E62. <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>
8. Chaudhuri R. G., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem. Rev.*, 2012, vol. 112, pp. 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>
9. Zhu J., Yang D., Yin Z., Yan Q., Zhang H. Graphene and graphene-based materials for energy storage applications. *Small*, 2014, vol. 10, pp. 3480–3498. <https://doi.org/10.1002/smll.201303202>
10. Zhang Y. B., Small J. P., Pontius W. V., Kim P. Fabrication and electric field dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, art. 073104. <https://doi.org/10.1063/1.1862334>
11. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z., De S., McGovern I. T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y. K., Boland J. J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A. C., Coleman J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, vol. 3, pp. 563–568. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
12. Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y. P., Pei S. S. Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 93, art. 113103. <https://doi.org/10.1063/1.2982585>
13. Peng L., Xu Z., Liu Z., Wei Y., Sun H., Li Z., Zhao X., Gao C. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, art. 5716. <https://doi.org/10.1038/ncomms6716>
14. Becerril H. A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R. M., Bao Z., Chen Y. Valuation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, 2008, vol. 2, pp. 463–470. <https://doi.org/10.1021/nn700375n>
15. Presser V., Heon M., Gogotsi Y. Carbide-derived carbons – from porous networks to nanotubes and graphene. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, vol. 21, pp. 810–833. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002094>
16. Zhang L. L., Zhao X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, pp. 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/B813846J>
17. Lu W., Hartman R., Qu L., Dai L. Nanocomposite electrodes for high-performance supercapacitors. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, vol. 2, pp. 655–660. <https://doi.org/10.1021/jz200104n>
18. Hahm M. G., Leela Mohana Reddy A., Cole D. P., Rivera M., Vento J. A., Nam J., Jung H. Y., Kim Y. L., Narayanan N. T., Hashim D. P., Galande C., Jung Y. J., Bundy M., Karna S., Ajayan P. M., Vajtai R. Carbon nanotube-nanocup hybrid structures for high power supercapacitor applications. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, pp. 5616–5621. <https://doi.org/10.1021/nl3027372>
19. Li P., Kong C., Shang Y., Shi E., Yu Y., Qian W., Wei F., Wei J., Wang K., Zhu H., Cao A., Wu D. Highly deformation-tolerant carbon nanotube sponges as supercapacitor electrodes. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 8472–8479. <https://doi.org/10.1039/C3NR01932B>
20. Zheng Y., Li D., Ahmed Z., Park J., Zhou C., Yang C. Y. Carbon nanotube-on-graphene heterostructures. *Journal of Electronic Materials*, 2020, vol. 49, pp. 6806–6816. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08446-7>
21. You B., Wang L., Yao L., Yang J. Three dimensional n-doped graphene–CNT networks for supercapacitor. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, pp. 5016–5018. <https://doi.org/10.1039/C3CC41949E>
22. Wang S., Dryfe R. A. W. Graphene oxide-assisted deposition of carbon nanotubes on carbon cloth as advanced binder-free electrodes for flexible supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 5279–5283. <https://doi.org/10.1039/C3TA10436B>
23. Jha N., Ramesh P., Bekyarova E., Itkis M. E., Haddon R. C. High energy density supercapacitor based on a hybrid carbon nanotube–reduced graphite oxide architecture. *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, pp. 438–444. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100697>
24. Du F., Yu D., Dai L., Ganguli S., Varshney V., Roy A. K. Preparation of tunable 3d pillared carbon nanotubegraphene networks for high-performance capacitance. *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, pp. 4810–4816. <https://doi.org/10.1021/cm2021214>
25. Chmiola J., Largeot C., Taberna P. L., Simon P., Gogotsi Y. Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, vol. 47, pp. 3392–3395. <https://doi.org/10.1002/anie.200704894>
26. Morozan A., Jaouen F. Metal organic frameworks for electrochemical applications. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 9269–9290. <https://doi.org/10.1039/C2EE22989G>
27. Betard A., Fischer R. A. Metal-organic framework thin films: From fundamentals to applications. *Chem. Rev.*, 2012, vol. 112, pp. 1055–1083. <https://doi.org/10.1021/cr200167v>
28. Chen Y. Z., Wang C., Wu Z. Y., Xiong Y., Xu Q., Yu S. H., Jiang H. L. From bimetallic metal-

organic framework to porous carbon: High surface area and multicomponent active dopants for excellent electrocatalysis. *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 5010–5016. <https://doi.org/10.1002/adma.201502315>

29. Chen L. F., Zhang X. D., Liang H. W., Kong M., Guan Q. F., Chen P., Wu Z. Y., Yu S. H. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. *Acs Nano*, 2012, vol. 6, pp. 7092–7102. <https://doi.org/10.1021/nn302147s>

30. You B., Yin P., An L. Multifunctional electroactive heteroatom-doped carbon aerogels. *Small*, 2014, vol. 10, pp. 4352–4361. <https://doi.org/10.1002/smll.201401192>

31. Titirici M., White R. J., Brun N., Budarin V. L., Su D. S., Monte F., Clark J. H., MacLachlan M. J. Sustainable carbon materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, pp. 250–290. <https://doi.org/10.1039/C4CS00232F>

32. Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, pp. 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>

33. Zhao J., Lai H., Lyu Z., Jiang Y., Xie K., Wang X., Wu Q., Yang L., In Z., Ma Y., Liu J., Hu Z. Hydrophilic hierarchical nitrogen-doped carbon nanocages for ultrahigh supercapacitive performance. *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 3541–3545. <https://doi.org/10.1002/adma.201500945>

34. Wang D. W., Li F., Chen Z. G., Lu G. Q., Cheng H. M. Synthesis and electrochemical property of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor. *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 7195–7200.

35. Martins Miwa T. B., da Silva R. H., Fazzio A. J. R. Electronic and transport properties of boron-doped graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, vol. 98, art. 196803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.196803>

36. Han J., Zhang L. L., Lee S., Oh J., Lee K. S., Potts J. R., Ji J., Zhao X., Ruoff R. S., Park S. Generation of b-doped graphene nanoplatelets using a solution process and their supercapacitor applications. *Acs Nano*, 2013, vol. 7, pp. 19–26. <https://doi.org/10.1021/nn3034309>

37. Chen L., Huang Z., Liang H., Gao H., Yu S. Three-Dimensional Heteroatom-Doped Carbon Nanofiber Networks Derived from Bacterial Cellulose for Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, pp. 5104–5111. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400590>

38. Li B., Dai F., Xiao Q., Yang L., Shen J., Zhang C., Cai M. Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 9, pp. 102–106.

39. Deng Y., Xie Y., Zou K., Ji X. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 1144–1173. <https://doi.org/10.1039/C5TA08620E>

40. Cao B., Zhang B., Jiang X., Zhang Y., Pan C. Direct synthesis of high concentration n-doped coiled car-

bon nanofibers from amine flames and its electrochemical properties. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 7868–7873. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.016>

41. Qiu Y., Zhang X., Yang S. High performance supercapacitors based on highlyconductive nitrogen-doped graphene sheets. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, pp. 12554–12558. <https://doi.org/10.1039/C1CP21148J>

42. Chen P., Yang J. J., Li S. S., Wang Z., Xiao T. Y., Qian Y. H., Yu S. H. Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor. *Nano Energy*, 2013, vol. 2, pp. 249–256.

43. Wen Z., Wang X., Mao S., Bo Z., Kim H., Cui S., Lu G., Feng X., Chen J. Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor. *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, pp. 5610–5616. <https://doi.org/10.1002/adma.201201920>

44. Jeong H. M., Lee J. W., Shin W. H., Choi Y. J., Shin H. J., Kang J. K., Choi J. W. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, pp. 2472–2477. <https://doi.org/10.1021/nl2009058>

45. Wei J., Zhou D., Sun Z., Deng Y., Xia Y., Zhao D. A controllable synthesis of rich nitrogen-doped ordered mesoporous carbon for CO₂ capture and supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, pp. 2322–2328. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202764>

46. Lin T., Chen I. W., Liu F., Yang C., Bi H., Xu F., Huang F. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage. *Science*, 2015, vol. 350, pp. 1508–1513. <https://doi.org/10.1126/science.aab3798>

47. Zhang S., Tsuzuki S., Ueno K., Dokko K., Watanabe M. Upper limit of nitrogen content in carbon materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, pp. 1302–1306. <https://doi.org/10.1002/anie.201410234>

48. Long C., Qi D., Wei T., Yan J., Jiang L., Fan Z. Nitrogen-doped carbon networks for high energy density supercapacitors derived from polyaniline coated bacterial cellulose. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, pp. 3953–3961. <https://doi.org/10.1002/adfm.201304269>

49. Hao L., Luo B., Li X., Jin M., Fang Y., Tang Z., Jia Y., Liang M., Thomas A., Yang J., Zhi L. Terephthalonitrile-derived nitrogen-rich networks for high performance supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 9747–9751. <https://doi.org/10.1039/C2EE22814A>

50. Guo D., Mi J., Hao G., Dong W., Xiong G., Li W., Lu A. Ionic liquid C₁₆mimBF₄ assisted synthesis of poly(benzoxazine-co-resol)-based hierarchically porous carbons with superior performance in supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, pp. 652–659. <https://doi.org/10.1039/C2EE23127A>

51. Jin Z. Y., Lu A. H., Xu Y. Y., Zhang J. T., Li W. C. Ionic liquid-assisted synthesis of microporous carbon nanosheets for use in high rate and long cycle life supercapacitors. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 3700–3705. <https://doi.org/10.1002/adma.201306273>

52. Zhu H., Yin J., Wang X., Wang H., Yang X. Microorganism-derived heteroatom-doped carbon materials for oxygen reduction and supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, pp. 1305–1312. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201643>

53. Li Z., Xu Z., Tan X., Wang H., Holt C. M. B., Stephenson T., Olsen B. C., Mitlin D. Mesoporous nitrogen-rich carbons derived from protein for ultra-high capacity battery anodes and supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, pp. 871–878. <https://doi.org/10.1039/C2EE23599D>

54. Chen X., Chen X., Xu X., Yang Z., Liu Z., Zhang L., Xu X., Chenand Y., Huang S. Sulfur-doped porous reduced graphene oxide hollow nanosphere frameworks as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction and as supercapacitor electrode materials. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, pp. 13740–13747. <https://doi.org/10.1039/C4NR04783D>

55. Parveen N., Ansari M. O., Ansaria S. A., Cho M. H. Simultaneous sulfur doping and exfoliation of graphene from graphite using an electrochemical method for supercapacitor electrode materials. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 233–240. <https://doi.org/10.1039/C5TA07963B>

56. Lai L., Yang H., Wang L., Teh B. K., Zhong J., Chou H., Chen L., Chen W., Shen Z., Ruoff R. S., Lin J. Preparation of supercapacitor electrodes through selection of graphene surface functionalities. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, pp. 5941–5951. <https://doi.org/10.1021/nn3008096>

57. Assresahegn B. D., Belanger D. Multifunctional carbon for electrochemical double-layer capacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, vol. 25, pp. 6775–6785. <https://doi.org/10.1002/adfm.201503738>

58. Shen J., Liu A., Tu Y., Foo G., Yeo C., Chan-Park M. B., Jiang R., Chen Y. How carboxylic groups improve the performance of single-walled carbon nanotube electrochemical capacitors? *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 4220–4229. <https://doi.org/10.1039/C1EE01479J>

59. Tian W., Gao Q., Tan Y., Zhang Y., Xu J., Li Z., Yang K., Zhu L., Liu Z. Three-dimensional functionalized graphenes with systematical control over the interconnected pores and surface functional groups for high energy performance supercapacitors. *Carbon*, 2015, vol. 85, pp. 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.01.001>

Поступила в редакцию 19.05.2025; одобрена после рецензирования 26.05.2025;
принята к публикации 09.06.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 19.05.2025; approved after reviewing 26.05.2025;
accepted for publication 09.06.2025; published 30.06.2025