

НАНОСТРУКТУРНЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ КОРОТКОИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© Т. А. Писарева, Е. В. Харанжевский, С. М. Решетников

Удмуртский государственный университет,
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1
E-mail: tatianaapisareva@gmail.com

Поступила в Редакцию 25 мая 2024 г.
После доработки 17 декабря 2024 г.
Принята к публикации 28 декабря 2024 г.

Рассматривается возможность использования короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки для получения углеродных наноструктур в качестве электродного материала суперконденсаторов. Представленная в работе технология короткоимпульсной лазерной обработки перспективна для изготовления нанодисперсных структур порошков и покрытий с широкими возможностями выбора комбинаций материалов. Короткоимпульсная лазерная обработка полиимидной пленки в среде аргона приводит к формированию мезопористостого нанокристаллического графита с sp^2 -гибридизацией и удельной поверхностью $\sim 1100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Функциональные характеристики синтезируемых материалов соответствуют требованиям, предъявляемым к электродному материалу суперконденсатора. Максимальная удельная емкость электродов на основе нанокристаллического графита составила $155 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Таким образом, метод короткоимпульсной лазерной обработки может быть использован для формирования пористого углеродного материала в качестве компонента материалов для электродов суперконденсаторов.

Ключевые слова: суперконденсатор; короткоимпульсное лазерное излучение; полиимид; наноструктурный углерод

DOI: 10.31857/S0044461824090081; EDN: YJLQTC

Суперконденсаторы, или электрохимические конденсаторы, представляют собой устройства накопления энергии, которые состоят из двух электродов, разделенных сепаратором и погруженных в электролит [1]. В качестве материала электрода наиболее часто используется активированный уголь [2, 3], который смешивают с пластификатором и полученную смесь наносят на алюминиевую фольгу. Авторами работ [4, 5] был предложен способ получения электродов суперконденсаторов на основе лазерно-индуцированного графена, образовавшегося на поверхности полиимидной пленки под действием излучения CO_2 -лазера.

Емкость электродного материала суперконденсаторов может быть увеличена при модифицировании материалов оксидами переходных металлов за счет окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхности и в объеме частиц оксидов. В работе [6] магнитным напылением Ru на многослойные углеродные нанотрубки в атмосфере Ar/O_2 на танталовую подложку были получены композиционные электродные материалы. Авторы показали, что пленка RuO_2 на поверхности нанотрубок состоит из мелких кристаллических зерен с емкостью $16.9 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$. В работе [7] были получены электроды на основе композиционных материалов,

содержащих многослойные углеродные нанотрубки и RuO_2 , TiO_2 , SnO_2 , их удельная емкость составила 138, 160 и 93 $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно [7].

Цель работы — получение нанокристаллического углеродного материала посредством использования короткоимпульсной лазерной обработки твердотельным лазером полиимидной пленки с добавлением рутенийсодержащих соединений.

Экспериментальная часть

В качестве материалов и реагентов использовали полиимидную пленку марки ПМ-1 толщиной 40 мкм, порошок RuCl_3OH (ООО «УралИнтех»), нафталин (х.ч., ООО «ХимМаркет»), полистирол (кат. № 32779-4, Sigma-Aldrich), политетрафторэтилен 60 мас%, диспергированный в воде (кат. № 665800, Sigma-Aldrich), этиловый спирт (х.ч., ООО «Кировский биохимический завод»). Для изготовления 1 М растворов нафталина и полистирола применяли ксилол (ос.ч., ООО «ХимМаркет»). В качестве сепаратора использовали ионопроницаемую мембрану на основе целлюлозы марки УФФК (ЗАО НТЦ «Владипор») с диаметром пор ~ 1 мкм. Все исходные материалы взвешивали на электронных аналитических весах Vibra (Shinko Denshi) AF-R220 CE с точностью 0.1 мг. Контроль толщины всех электродов осуществляли микрометром МРМ-25 (ООО НПП «ЧИЗ») с точностью 1 мкм.

Короткоимпульсную лазерную обработку полиимидной пленки производили в среде аргона (ос.ч., ООО «Технические газы») с использованием оптоволоконного иттербиевого лазера LDesigner F1 (ООО «АТЕКО Лазер») при следующих режимах: длина волны излучения 1.065 мкм; частота генерации импульсов 20, 40 и 100 кГц; мощность лазерного излучения 36 Вт; скорость сканирования луча лазера $100 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$; длительность импульса ~ 100 нс. При меньшей мощности лазерного излучения в полиимидной пленке не происходили процессы разрушения структуры. При мощности свыше 30 Вт происходит оптический пробой, лавинообразное поглощение лазерного излучения и деструкция полиимидной пленки с образованием углеродных наноструктур [8].

Технология получения порошкового материала короткоимпульсной лазерной обработкой включала следующие стадии:

- промывку полиимидной пленки дистиллированной водой (дистиллятор ДЭ-4М, ООО «Завод «ЭМО»), обезжиривание этиловым спиртом;

- фиксацию полиимидной пленки в герметичной рабочей камере, обеспечивающей пространство

с двух сторон пленки не менее 10 мм для удаления продуктов после лазерной обработки;

- обескислороживание рабочей камеры аргоном высокой чистоты в течение 2 мин;

- короткоимпульсную лазерную обработку оптоволоконным иттербиевым лазером.

Аналогичным образом получали порошковый материал, для формирования которого между двумя полиимидными пленками наносили тонкий слой 1 М раствора нафталина в ксилоле или 1 М раствор полистирола в ксилоле. Для получения раствора, содержащего рутений, использовали RuCl_3OH , который предварительно растворяли в 20%-ном этиловом спирте. В качестве исходного материала был выбран полиимид, поскольку он характеризуется высокой температурой деструкции (при длительном воздействии до 300°C , при кратковременном — 700°C). Нафталин и полистирол были использованы для образования аморфного углерода с высокой удельной поверхностью.

Были изготовлены следующие образцы: порошок, полученный из полиимидной пленки после короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения 20, 40 и 100 кГц; порошок, полученный из полиимидной пленки с добавлением RuCl_3OH , нафталина или полистирола после лазерной обработки при частоте излучения 100 кГц.

На основе полученных порошковых материалов формировали образцы электродов суперконденсатора с добавлением высокодисперсного порошка политетрафторэтилена 5 и 10 мас%. Синтезированный порошок углерода является гидрофобным, поэтому при формировании образцов электродов для лучшей смачиваемости к суспензии с порошком добавляли 1 мл смеси этилового спирта с дистиллированной водой в объемном соотношении 1:1. После перемешивания полученную суспензию выдерживали в печи при температуре 120°C с целью удаления воды. Образцы для электрохимических исследований представляли собой электроды в виде диска (диаметр 9.5 мм, масса 5.5 мг) из графитового тококоллектора (кат. № 1055560001, Millipore, Sigma-Aldrich, Supelco) с нанесенным на него синтезированным порошковым материалом с добавлением политетрафторэтилена. Перед электрохимическими исследованиями изготовленные электроды выдерживали в растворе электролита в течение 24 ч. В качестве электролита использовали 1 М раствор $\text{C}_4\text{H}_9\text{NBF}_4$ (кат. № 242144-25G, Sigma-Aldrich) в ацетонитриле (ос.ч., ООО «ХимМаркет»), который чаще всего применяется при производстве промышленных суперконденсаторов.

Пористость и удельную площадь поверхности сухих порошковых материалов определяли методом адсорбции смеси газов при температуре +196 (при адсорбции N₂) и 0°C (при адсорбции CO₂) на Quantachrome Autosorb-1. До измерения порошки подвергались отжигу в течение 5 ч при 110°C в условиях высокого вакуума 10⁻⁶ мбар. Для определения площади видимой поверхности $S_{уд}$ и объема микропор W_0 использовали приближение Брунауэра–Эммета–Теллера, среднюю ширину микропор L_0 и площадь поверхности микропор S_{mic} определяли по уравнению Дубинина–Радускевича. Общий объем пор рассматривался как объем N₂, адсорбированного при $P/P_0 = 0.95$. Для вычисления объема мезопор V_{meso} использовали метод Барретта–Джойнера–Халенды. Площадь $S_{уд}$ оценена из уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера по изотерме адсорбции N₂.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности образцов были получены на электронных спектрометрах ЭС-2401 (ЭЗНП, СССР) и SPECS (SPECS GmbH — Surface Analysis and Computer Technology) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора 15 эВ с использованием MgK_α-излучения ($h\nu = 1253.6$ эВ). Глубина слоя, который подвергался анализу, составлял 3–5 нм. Послойный анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии провели с помощью облучения поверхности ионами аргона Ar⁺ с энергией 0.9 кэВ и плотностью тока 12 мкА·см⁻². Скорость травления при используемых параметрах ионной пушки (энергия ионов, плотность тока) определяли экспериментально, измеряя толщину распыленного слоя методом атомно-силовой микроскопии. Измеренная таким образом скорость травления составила 1–1.2 нм·мин⁻¹. Для разделения оксидной и металлической компонент при разложении спектров элементов на составляющие использованы эталонные 2р-спектры чистых материалов. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обработаны с помощью пакета программ CasaXPS. В камере спектрометра поддерживался вакуум 10⁻⁶ Па. Разрешение по линии (ширина на половине высоты) Au^{4f}_{7/2} 1.2 эВ. В области средних концентраций относительная ошибка определения концентрации элементов составляла 5% от измеряемой величины. Точность энергии связи определяли шагом сканирования 0.1 эВ.

Электронно-микроскопические исследования морфологических и размерных параметров частиц порошков и поверхности электродов получены на сканирующем электронном микроскопе FEI Inspect S50 (FEI Company) в интервале увеличений 300–10 000.

Микроанализ химического состава проводили с помощью энергодисперсионного микроанализатора.

Суммарную удельную емкость электродов (C_{cv}) определяли по циклическим вольт-амперным характеристикам при различных скоростях измерения потенциала с использованием потенциостата VMP3 Bio-Logic SA (Bio-Logic SAS). Для измерения характеристик электродов и приближения к условиям, в которых работает суперконденсатор, была изготовлена электрохимическая ячейка с небольшой рабочей площадью электрода, чтобы уменьшить сопротивление электролита [8].

Хронопотенциометрию образцов осуществляли при плотности тока от 0.125 до 6 А·г⁻¹ в диапазоне напряжений от 0 до 2.5 В в электрохимической ячейке. Удельную емкость образцов (C_{cp}) по хронопотенциометрическим характеристикам вычисляли по формуле

$$C_{cp} = \frac{I_d \Delta t}{m_e \Delta U}, \quad (1)$$

где I_d — ток разряда (А); Δt — время заряда или разряда (с); m_e — масса электрода (г); ΔU — интервал напряжений, в котором происходит заряд/разряд (В).

Эквивалентное последовательное сопротивление (ESR) рассчитывали по скачку напряжения при скачке тока в начале заряда суперконденсатора:

$$ESR = \frac{\Delta U_R}{I}, \quad (2)$$

где I — ток заряда (А), ΔU_R — скачок напряжения (В).

Обсуждение результатов

Короткоимпульсная лазерная обработка полиимидной пленки в среде аргона позволяет получить углеродный материал с удельной площадью поверхности от 50 до 1100 м²·г⁻¹ (см. таблицу). Образцы являются мелкодисперсным и пористым материалом, объем пор уменьшается с ростом частоты генерации лазерного излучения. У синтезируемого порошкового материала большая часть пор меньше 6 нм, и все образцы представляют собой порошок с макропорами, объем которых достаточно низок.

Наблюдали уменьшение площади поверхности порошка и среднего размера пор порошков, полученных короткоимпульсной лазерной обработкой полиимидной пленки с добавлением нафталина и полистирола, что связано с изменением скорости процесса образования углерода. У синтезированных порошковых материалов отсутствуют макро- и микропоры, необ-

Характеристики углеродных материалов, полученных короткоимпульсной лазерной обработкой полиимидной пленки в режимах с различной частотой генерации лазерного излучения

Режим обработки образца		N ₂ -Адсорбция					CO ₂ -Адсорбция			
частота лазерного излучения, кГц	добавка	площадь поверхности по методу Брунауэра-Эммета-Теллера $S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹	объем микропор W_0 , см ³ ·г ⁻¹	ширина пор L_0 , нм	объем мезопор по методу Барретта-Джойнера-Халенды V_{meso} , см ³ ·г ⁻¹	суммарный объем пор $V_{0.95}$, см ³ ·г ⁻¹	собственная энергия E_0 , кДж·моль ⁻¹	объем микропор W_0 , см ³ ·г ⁻¹	площадь микропор S_{mic} , м ² ·г ⁻¹	ширина пор L_0 , нм
20	Без добавок	1096	0.1	5.79	2.07	0.52 для пор меньше 40.1 нм в диаметре	4.49	—	—	—
40	Без добавок	145	0.23	4.4	1.42	0.62 для пор меньше 37.7 нм в диаметре	5.91	—	—	—
100	Без добавок	145	0.24	3.94	1.3	0.66 для пор меньше 38.2 нм в диаметре	6.6	—	—	—
100	RuCl ₃ OH	65	0.1	3	0.71	0.31 для пор меньше 39.8 нм в диаметре	8.68	0.03	84	1.35
100	Нафталин	48	0.09	3.03	0.4	0.24 для пор меньше 37.9 нм в диаметре	8.58	0.03	84	2.53
100	Полистирол	60	0.1	1.72	0.62	0.28 для пор меньше 37.02 нм в диаметре	7.58	0.02	50	2.3

Примечание. «—» — определение не проводили.

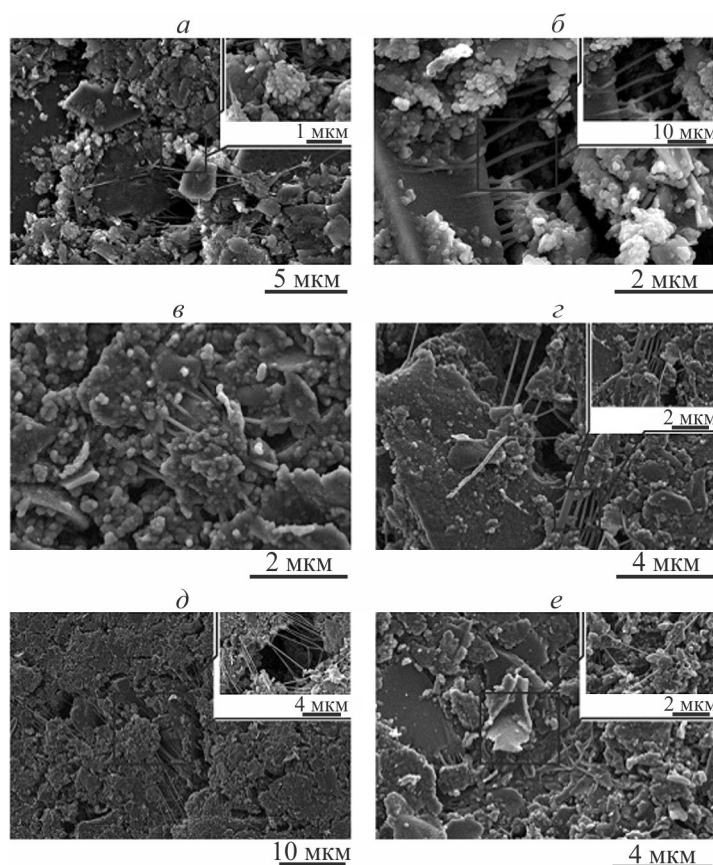


Рис. 1. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, поверхности углеродного материала из полиимидной пленки после короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): *a* — 20, *б* — 40, *в–е* — 100.

Обработка выполнена в присутствии добавок: *з* — нафталина, *д* — полистирола, *е* — RuCl_3OH .

ходимые для обеспечения эффективного переноса заряда. Для создания пористой структуры необходимо провести дополнительную обработку полученного углеродного материала, позволяющую формировать макро- и микропоры в структуре.

Под действием лазерного излучения происходит деструкция полиимидной пленки с образованием порошкового углеродного материала с развитой хлопье-подобной структурой с нитевидными включениями (рис. 1). Увеличение частоты генерации импульсов лазерного излучения приводит к увеличению дисперсности порошкового материала. Добавление тонкого слоя 1 М раствора нафталина или полистирола в ксилоле между пластинами полиимидной пленки перед короткоимпульсной лазерной обработкой приводит к «сглаживанию» поверхности частиц и их агрегации (рис. 1 *з, д*).

Спектр комбинационного рассеяния света образцов (рис. 2) содержит 3 хорошо различимых пика в области 1350 , 1600 и 2700 см^{-1} и соответствует нанокристаллическому графиту (nc-G) [9]. Наличие

дополнительных линий первого порядка в области 1355 см^{-1} (D1), около 1620 см^{-1} (D2), а также нескольких слабых пиков в районе $1400\text{--}1500$ (D3) и $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (D4) в спектре графита указывает на неоднородности структуры (дефекты плотно-упакованных плоскостей графита) и малый размер кристаллитов [10].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности образцов на основе порошков, полученных из полиимидной пленки, отличаются от спектра высокоориентированного пиролитического графита и являются многокомпонентным (рис. 3). Пик с $E_{\text{св}} = 284.6\text{ эВ}$ соответствует связи C—C с sp^2 -гибридизацией, характерной для графитоподобных структур. Наличие пика 285.8 эВ свидетельствует о разупорядоченности структуры электрода и может быть связано с наличием C—C-связи с sp^3 -гибридизацией валентных электронов. Пик 289 эВ соответствует связи C—F. В спектре графита основная компонента 284.5 эВ соответствует связи C—C с sp^2 -гибридизацией. Вторая компонента спектра связана с некоторы-

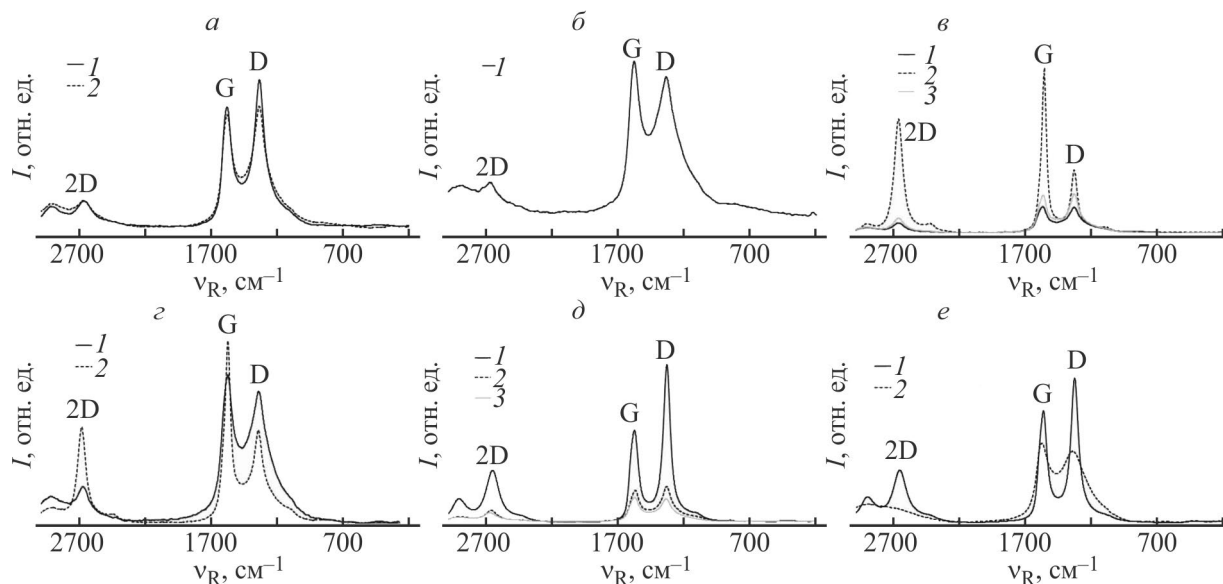


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света образца, полученного из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): а — 20, б — 40, в — 100. Обработка выполнена в присутствии добавок: г — RuCl_3OH , д — нафталина, е — полистирола.

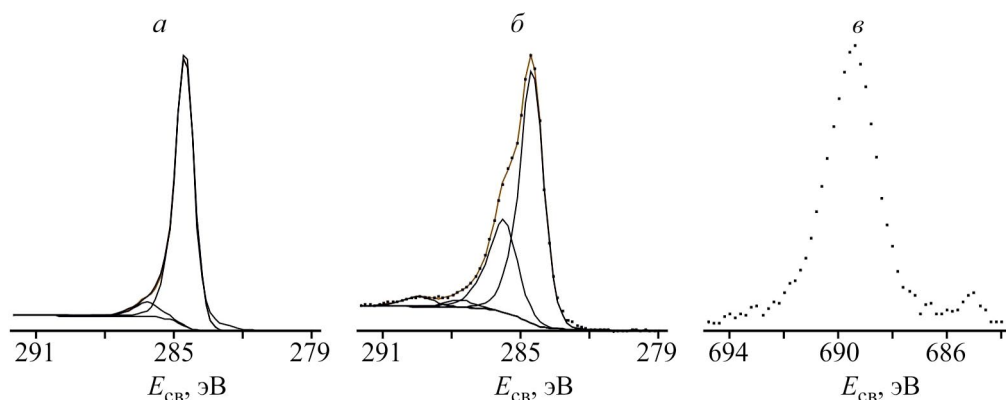


Рис. 3. Спектр C1s высокоориентированного графита (а), спектр C1s образца, полученного из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения 40 кГц (б), спектр F1s (в).

ми нарушениями идеальной структуры (дефектами, деформациями и другими нарушениями в графеновых плоскостях).

Сателлит в спектре C1s углеродной пленки также является двухкомпонентным с энергиями связи 305 и 312 эВ, в то время как в сателлите спектра C1s графита многокомпонентность не наблюдается, и спектр содержит только один сильно размытый максимум при 312 эВ (рис. 4). В общем спектре образца материала, полученного на основе углеродного порошка с добавлением пластификатора политетрафторэтилена, наиболее явно виден пик на 289–290 эВ, который может быть связан как с взаимодействием C—F , так и с отражением особенностей электронной структуры

углеродной пленки. В составе электродного материала содержится фтор, который входит в пластификатор политетрафторэтилен (рис. 4, б).

Таким образом, можно предположить, что при короткоимпульсной лазерной обработке полиимидной пленки под действием лазерного излучения происходит нагрев до температуры, приводящей к деструкции материала с образованием хлопьевидного нанокристаллического графита.

Для электродов на основе синтезированного нанокристаллического углерода характерна прямоугольная форма вольт-амперных кривых, которая искажается с увеличением скорости сканирования развертки потенциала [1]. Такое поведение указывает

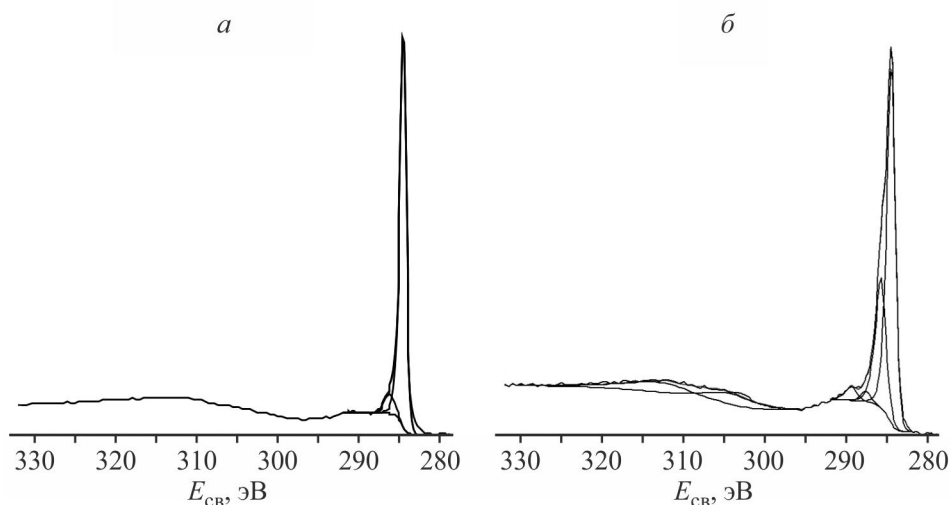


Рис. 4. Сателлит спектра C1s графита (а), спектр C1s материала на основе порошка, полученного из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения 40 кГц (б).

на ухудшение эффективности суперконденсатора при высоких скоростях заряда/разряда. Вольт-амперные кривые при скорости сканирования развертки потенциала ниже $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ имеют симметричную форму и близки к идеальному суперконденсатору. При высоких скоростях сканирования вольт-амперные кривые имеют линзообразную форму, что указывает на ухудшение емкостных характеристик. C_{CV} уменьшается при увеличении скорости развертки потенциала (рис. 5, а), так как при низких скоростях сканирования ионы адсорбируются на всей поверхности пористых электродов, в то время как часть внутренней поверхности микропор при высоких скоростях сканирования недоступна вследствие диффузии ионов [11]. В результате удельная емкость образцов, полученных из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения 20 и 100 кГц, при увеличении скорости сканирования с 5 до $400 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ снижается с 155 до $12 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ и с 40 до $6 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно, что, вероятно, связано с мезопористостью синтезированных материалов (рис. 5, а).

Сохранение емкости при высоком токе нагрузки составляет 10–20% от максимального значения (рис. 5, б). Наилучшие свойства имеет порошок нанокристаллического графита, полученный в режиме с частотой излучения 20 кГц ($ESR = 0.4 \text{ Ом}$ и $C_{SP} = 20 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$). Хронопонциометрические кривые имеют типичную треугольную форму практически

при всех значениях плотности тока, следовательно, электродный материал ведет себя как идеальный суперконденсатор. При плотности тока свыше $4 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ форма кривой отклоняется от идеальной [1], что связано с ограничением диффузии ионов в мезопоры синтезированного нанокристаллического графита и свидетельствует о снижении емкости при высоких скоростях заряда/разряда.

Высокие значения ESR от 0.4 до 13 Ом для разных порошков нанокристаллического графита можно объяснить высокой дисперсностью синтезированного порошка и отсутствием необходимой макропористости материала. Диаметр пор оказывает большое влияние на емкостные характеристики [12, 13], а ESR обратно пропорционально пористости слоя, т. е. объему электролита внутри пористой структуры. Поэтому уменьшение диаметра пор приводит к значительному увеличению сопротивления и уменьшению емкости.

Большие значения действительной $Re(Z)$ и мнимой $Im(Z)$ частей импеданса свидетельствуют о большом сопротивлении электролита в порах и отсутствии макро- и микропор, которые необходимы для обеспечения эффективного транспорта заряда в электроде суперконденсатора (рис. 6). Поэтому синтезированный нанокристаллический графит, полученный короткоимпульсной лазерной обработкой полиимидной пленки, необходимо активировать с целью формирования требуемой пористой структуры.

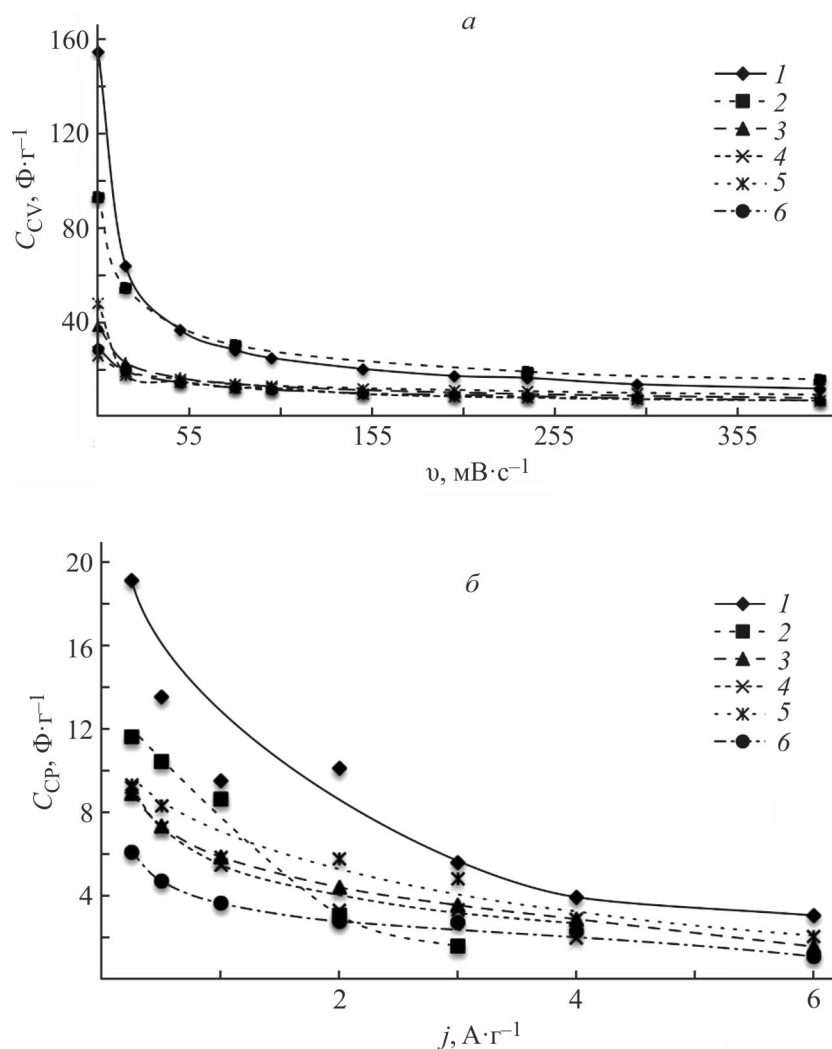


Рис. 5. Зависимость удельной емкости образцов от скорости сканирования потенциала в диапазоне потенциалов от 0 до 2.5 В (а), плотности тока (б).

Электролит: 1 М $\text{C}_4\text{H}_9\text{-4NBF}_4$ в ацетонитриле.

Образец: углеродный материал, полученный из полиимидной пленки после короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): 1 — 20, 2 — 40, 3–6 — 100. Обработка выполнена в присутствии добавок: 4 — RuCl_3OH , 5 — нафталина, 6 — полистирола.

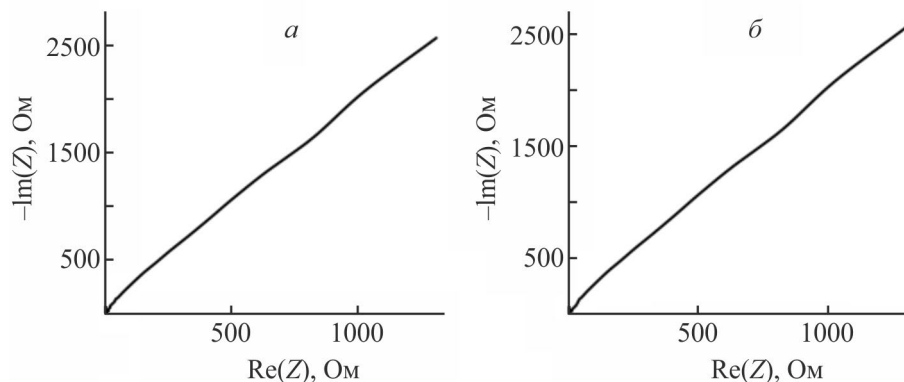


Рис. 6. График Найквиста для электродов из порошка нанокристаллического графита, полученного из полиимидной пленки после короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): а — 20, б — 100.

Выводы

Короткоимпульсная лазерная обработка полиимидной пленки в среде аргона приводит к формированию мезопористостого нанокристаллического графита с sp^2 -гибридизацией, удельной поверхностью $\sim 1100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и порами менее 6 нм. Функциональные характеристики мезопористостого нанокристаллического графита показали перспективность использования синтезируемых материалов в качестве электродного материала суперконденсатора. Максимальная удельная емкость для электродов на основе синтезированного материала составила $155 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Таким образом, короткоимпульсная лазерная обработка может быть использована для формирования пористого углеродного материала электродов суперконденсатора.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Писарева Татьяна Александровна, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8381-2674>

Харанжевский Евгений Викторович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1525-2169>

Решетников Сергей Максимович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3072-2341>

Список литературы

- [1] Burke A. Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology // J. Power Sources. 2000. V. 9. N 1. P. 37–50. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7)
- [2] Янилкин И. В., Саметов А. А., Школьников Е. И. Влияние количества связующего фторопласта Ф4 в угольных электродах на характеристики суперконденсаторов // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 2. С. 336–344 [Yanilkin I. V., Sametov A. A., Shkol'nikov E. I. Effect of the amount of f4 fluoroplastic binder in carbon electrodes on characteristics of supercapacitors // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 2. P. 335–342. <https://doi.org/10.1134/S107042721502024X>].
- [3] Янилкин И. В., Саметов А. А., Атаманюк И. Н., Вольперт А., Добеле Г. В., Журилова М. А., Григоренко А. А., Колокольников В. Н., Вервикишко Д. Е., Школьников Е. И. Пористая структура и электрическая емкость углей из древесины в водном и органическом электролите // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 7. С. 1066–1076 [Yanilkin I. V., Sametov A. A., Atamanyuk I. N., Volpert A., Dobelev G. V., Zhurilova M. A., Grigorenko A. A., Kolokol'nikov V. N., Vervikishko D. E., Shkolnikov E. I. Porous structure and electrical capacitance of charcoals in aqueous and organic electrolytes // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 7. P. 1157–1167. <https://doi.org/10.1134/S1070427215070095>].
- [4] Peng Zh., Ye R., Mann J. A., Zakhidov D., Li Y., Smalley P. R., Lin J., Tour J. M. Flexible Boron-doped laser-induced graphene microsupercapacitors // ACS Nano. 2015. V. 9. N 6. P. 5868–5875. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b00436>
- [5] Peng Zh., Lin J., Ye R., Samuel E. L. G., Tour J. M. Flexible and stackable laser-induced graphene supercapacitors // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. N 5. P. 3414–3419. <https://doi.org/10.1021/am509065d>
- [6] Ye J.-S., Cui H. F., Liu X., Lim T. M., Zhang W.-D., Sheu F.-Sh. Preparation and characterization of aligned carbon nanotube–ruthenium oxide nanocomposites for supercapacitors // Small. 2005. V. 1. N 5. P. 560–565. <https://doi.org/10.1002/sml.200400137>
- [7] Reddy A. L. M., Ramaprabhu S. Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. N 21. P. 7727–7734. <https://doi.org/10.1021/jp069006m>
- [8] Писарева Т. А., Харанжевский Е. В., Решетников С. М. Синтез нанокристаллического графита для электродов суперконденсаторов методом короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки // ЖПХ. 2016. V. 89. № 6. С. 736–743 [Pisareva T. A., Kharanzhevskii E. V., Reshetnikov S. M. Synthesis of nanocrystalline graphite for supercapacitor electrodes by short-pulse laser processing of a polyimide film // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 6. P. 897–903. <https://doi.org/10.1134/S1070427216060082>].
- [9] Donnet C., Erdemir A. Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications. Springer, 2008. P. 672.
- [10] Филиппов М. М. Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Часть 1. Основные направления использования // Тр. Карельского науч. центра РАН. 2014. № 1. С. 115–134. <https://elibrary.ru/rxwolv>
- [11] Zapata-Benabith Z., Carrasco-Marin F., Vicente J., Moreno-Castilla C. Carbon xerogel microspheres and monoliths from resorcinol-formaldehyde mixtures with varying dilution ratios: Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitances // Langmuir. 2013. V. 29. N 20. P. 6166–6173. <https://doi.org/10.1021/la4007422>
- [12] Чирков Ю. Г., Ростокин В. И. Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного суперконденсатора: гальваностатика, определение эффективных коэффициентов, расчет габаритных

- характеристик // Электрохимия. 2014. V. 50. № 1. С. 16–31.
<https://doi.org/10.7868/S0424857014010034>
[Chirkov Yu. G., Rostokin V. I. Computer simulation of active layers in double-layer supercapacitors: Galvanostatics, determination of effective coefficients, and calculation of overall characteristics // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. N 1. P. 13–26.
<https://doi.org/10.1134/S1023193514010030>].
- [13] Чирков Ю. Г., Ростокин В. И. Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного суперконденсатора: оптимизация режимов заряда и структуры активного слоя, расчет габаритных характеристик // Электрохимия. 2014. V. 50. № 3. С. 235–250.
<https://doi.org/10.7868/S0424857014030037>
[Chirkov Yu. G., Rostokin V. I. Computer simulation of active layers in the electric double layer supercapacitor: Optimization of active layer charging modes and structure, calculation of overall characteristics // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. N 1. P. 208–222.
<https://doi.org/10.1134/S1023193514030033>].
-