

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

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

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

ре 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 МРИ-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 в себя 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 N_2) и 0°C (при адсорбции CO_2) 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 $S_{\text{уд}}$ 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–Радушкевича. Общий объем пор рассматривался как объем N_2 , 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 N_2 .

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 $12 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. 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 $1\text{--}1.2 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$. Для разделения оксидной и металлической компонент при разложении спектров элементов на составляющие использованы эталонные $2p$ -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) $Au4f_{7/2}$ 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 $6 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ 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 $1100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (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.

Наблюдала 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, необходимые 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 хлопьеподобной 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 при-

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	добавка	площадь поверхности по методу Брунауэра-Эммета-Теллера S _{удл} , м ² ·г ⁻¹	объем микропор V 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 V ₀ , см ³ ·г ⁻¹	площадь микропор S _{mic} , м ² ·г ⁻¹	ширина пор L ₀ , нм
20 кГц	Без добавок	1096	0.1	5.79	2.07	0.52 для пор меньше 40.1 нм в диаметре	4.49	—	—	—
40 кГц	Без добавок	145	0.23	4.4	1.42	0.62 для пор меньше 37.7 нм в диаметре	5.91	—	—	—
100 кГц	Без добавок	145	0.24	3.94	1.3	0.66 для пор меньше 38.2 нм в диаметре	6.6	—	—	—
100 кГц	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 кГц	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 кГц	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.

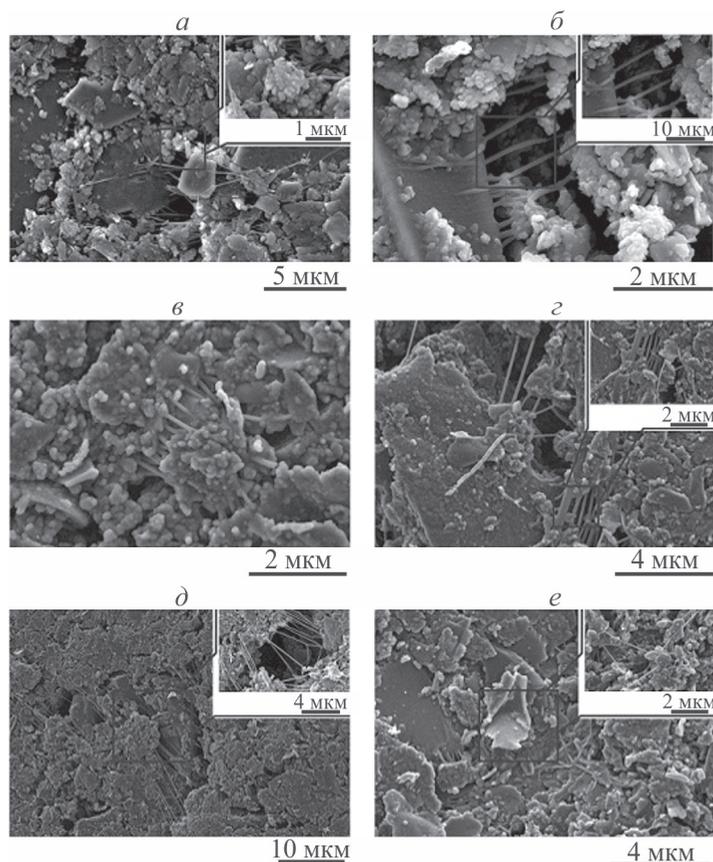


Рис. 1. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, поверхности углеродного материала из полиимидной пленки после короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): *a* — 20, *б* — 40, *в-е* — 100.

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

водит к «сглаживанию» поверхности частиц и их агломерации (рис. 1 *з, д*).

Спектр комбинационного рассеивания 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 плотноупакованных 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 раз-

порядоченности 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 некоторыми 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 $289\text{--}290\text{ эВ}$, который может быть связан как с взаимодействием C—F, так и с отражением особенностей электронной структуры углеродной пленки. В составе электродного материала

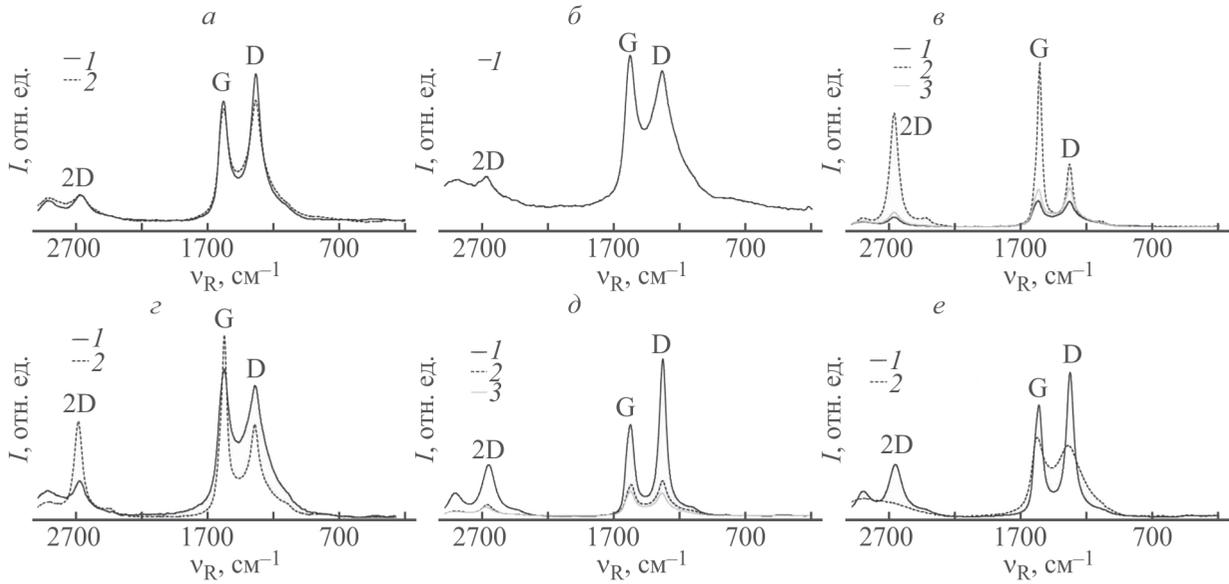


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света образца, полученного из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): *a* — 20, *б* — 40, *в-е* — 100. Обработка выполнена в присутствии добавок: *з* — RuCl_3OH ; *д* — нафталина; *е* — полистирола.

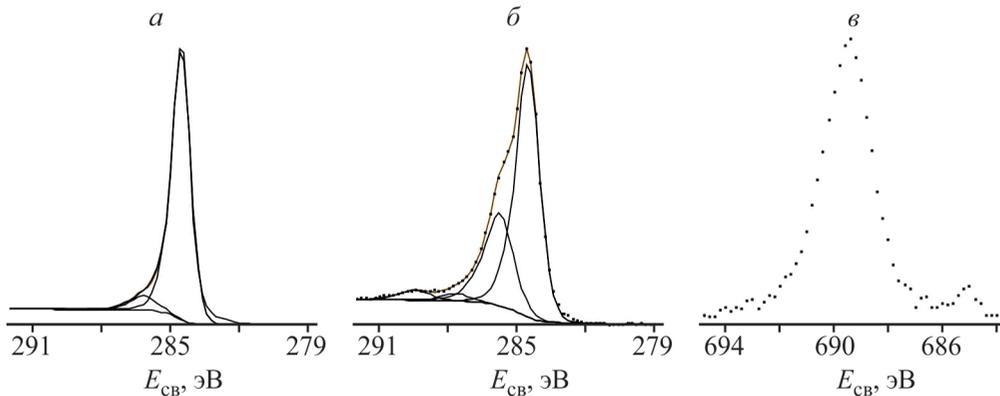


Рис. 3. Спектр $\text{C}1s$ высокоориентированного графита (*a*), спектр $\text{C}1s$ образца, полученного из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения 40 кГц (*б*), спектр $\text{F}1s$ (*в*).

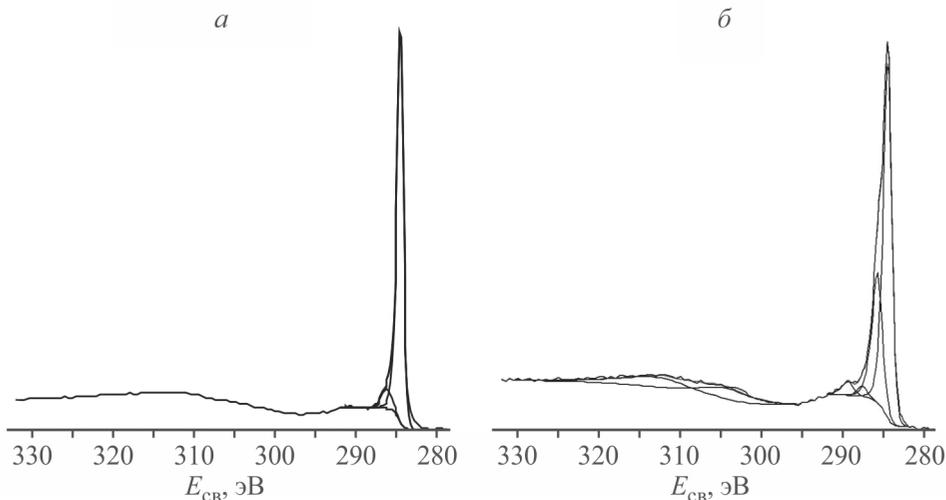


Рис. 4. Сателлит спектра $\text{C}1s$ графита (*a*), спектр $\text{C}1s$ материала на основе порошка, полученного из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения 40 кГц (*б*).

ла 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 деградации 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 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

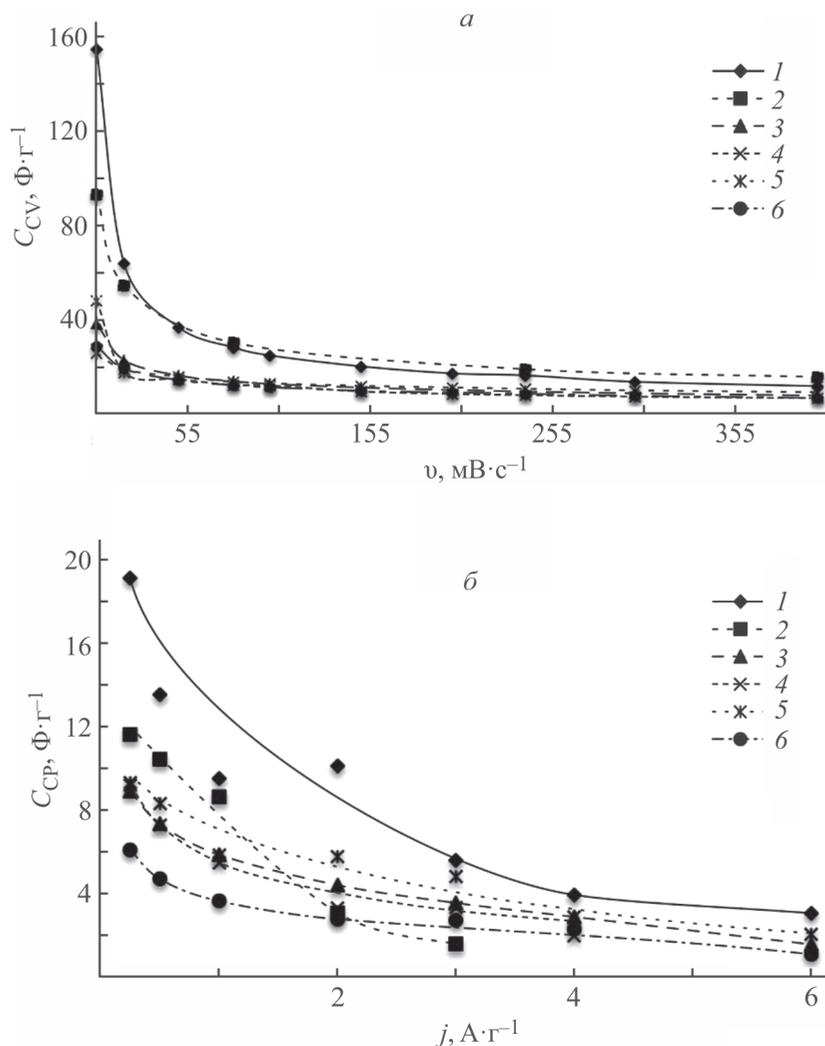


Рис. 5. Зависимость удельной емкости образцов от скорости сканирования потенциала в диапазоне потенциалов от 0 до 2.5 В (а), плотности тока (б).

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

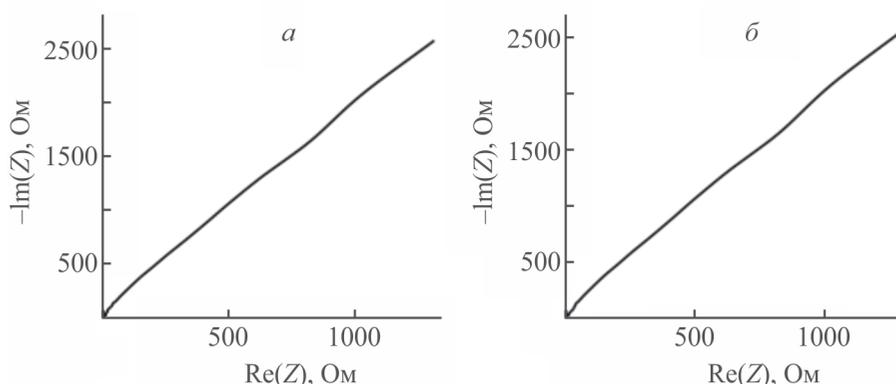


Рис. 6. График Найквиста для электродов из порошка нанокристаллического графита, полученного из полиимидной пленки после короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): *a* — 20, *б* — 100.

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, *a*).

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 ($\text{ESR} = 0.4 \text{ Ом}$ и $C_{\text{СР}} = 20 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$). 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 $\text{Re}(Z)$ и мнимой $\text{Im}(Z)$ 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.

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., Atamanjuk 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/acsnano.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/smll.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>].