

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО $ZnCl_2$ И $FeCl_3$

© С. И. Цыганова, О. Ю. Фетисова, Е. Н. Мазурова, О. П. Таран, Б. Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50/24
E-mail: light@icct.ru

Поступила в Редакцию 26 апреля 2022 г.

После доработки 13 мая 2022 г.

Принята к публикации 24 мая 2022 г.

Предложен способ утилизации отходов гидролизного лигнина, основанный на его модифицировании $ZnCl_2$ и $FeCl_3$ и последующей карбонизации при $800^\circ C$, изучены состав, строение, сорбционные и электрохимические свойства полученных пористых углеродных материалов. Установлено, что при карбонизации смесей гидролизного лигнина с хлоридами цинка и (или) железа происходит образование металлосодержащих углеродных композитов C/MeO. Добавка $ZnCl_2$ способствует формированию микропористой структуры композита, добавка $FeCl_3$ — образованию железосодержащих кристаллических фаз с высокой удельной емкостью. Модифицирование гидролизного лигнина смесью $ZnCl_2$ и $FeCl_3$ позволило получить пористый углеродный материал с наиболее высокой удельной поверхностью ($580 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), сорбционной емкостью по иоду ($694 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$) и кажущейся удельной емкостью ($782 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$). Полученные композиционные материалы имеют перспективы использования в качестве магнитных катализаторов, сорбентов и при создании суперконденсаторов.

Ключевые слова: гидролизный лигнин; модификация; $ZnCl_2$, $FeCl_3$ карбонизация; углеродный композит; строение; удельная электроемкость

DOI: 10.31857/S0044461822030082, EDN: DFGTIN

Разработка методов утилизации крупнотоннажно-го отхода — гидролизного лигнина с получением востребованных продуктов является весьма актуальной задачей. Одним из известных методов утилизации гидролизных лигнинов является синтез пористых углеродных материалов [1, 2]. Традиционным способом трансформации лигнина в пористый углеродный материал является процесс пиролиза. Анализируя методы приготовления углеродных сорбентов из лигнина, авторы работы [3] предлагают эффективный способ его химической активации такими реагентами, как NaOH или KOH. В работах [4–6] рассматриваются методы синтеза магнитовосприимчивых адсорбентов, преимуществом которых является возможность их отделения от очищенной фазы путем электромагнитной сепарации.

Известно, что при твердофазном пиролизе углеродсодержащих материалов используется каталитиче-

ская активация хлоридами цинка и железа. В работе [7] авторы отмечают, что модифицирование древесины осины хлоридом цинком и последующая карбонизация не только формирует пористую структуру материала, но и позволяет получить композиты ZnO/C, которые находят применение в качестве сорбентов и биосенсоров [8, 9]. Диспергированные в углеродной матрице частицы ZnO обеспечивают повышенную электрохимическую активность за счет лучшего транспорта электронов, а также большей доступности к пористой поверхности матрицы ионов электролита [10, 11]. Добавки железосодержащих солей в лигноцеллюлозное сырье могут придать получаемому углеродному материалу ферромагнитные свойства [12, 13]. Углеродные композиты могут использоваться при создании электрохимических ячеек. В работе [14] синтезирован нанокompозит, состоящий из ультрадисперсных частиц Fe_3O_4 (~10 нм), полностью по-

крытых аморфным углеродом и инкапсулированным графеноксидом.

Цель исследования — разработка метода синтеза пористых углеродных композитных материалов на основе смесей гидролизного лигнина, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, установление состава и строения полученных композитов, изучение их сорбционных и электрохимических свойств.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали гидролизный лигнин (ООО «Кировский биохимический завод») фракции 0.5–1.0 мм с зольностью 2.6 мас%. Модифицирование гидролизного лигнина (ГЛ) проводили путем пропитки водными растворами $ZnCl_2$ и (или) $FeCl_3$. В качестве исходных реагентов использованы $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ и $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ (оба — ч., ООО «АО РЕАХИМ»). Массовое соотношение ГЛ: $FeCl_3$ и ГЛ: $ZnCl_2$ составляло 1:1. Также был приготовлен образец методом последовательной пропитки лигнина двумя реагентами, в котором массовое соотношение ГЛ: $ZnCl_2$: $FeCl_3$ составляло 1.0:0.5:0.5. Полученные смеси высушивали при температуре 102–105°C в течение 2–3 сут.

Карбонизацию приготовленных образцов проводили на установке с горизонтальным проточным реактором в токе аргона (высший сорт, ОКП 21 1481, ОАО «Акрон»), подаваемого со скоростью 130 $см^3 \cdot мин^{-1}$. Нагрев проходил в программированном режиме со скоростью 10 град $\cdot мин^{-1}$ до температуры 800°C с выдержкой при конечной температуре 30 мин.

Содержание углерода и водорода в исходных и карбонизованных образцах определяли на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube («Лабораторное оборудование UED Group») сжиганием пробы в присутствии кислорода с последующим газодсорбционным разделением и детектированием продуктов сгорания при помощи детектора теплопроводности.

Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus с приставкой для энергодисперсионного микроанализа, предназначенного для измерений линейных размеров элементов микрорельефа и электронно-зондового рентгеноспектрального качественного и количественного микроанализа состава образца. Информацию о поверхности получали путем облучения образца узко сфокусированным электронным пучком. Наблюдения тонкой структуры поверхности образца проводили путем увеличения и отображения на экране информации, полученной в обратно-рассеянных и вторич-

ных электронах. Обработку результатов проводили, используя программу Quantax 70.

Сорбционную активность образцов определяли по сорбции иода* и по сорбции метиленового синего**. При определении сорбции иода образцы предварительно обрабатывали 0.2 М раствором соляной кислоты (х.ч., АО «ЛенРеактив») в течение 10–30 мин при температуре 100°C для удаления серы, отфильтровывали и промывали горячей дистиллированной водой, полученной с помощью дистиллятора Aqua 4 (ЗАО НПО «Техноком»). Высушивание образцов проводили при 110°C до постоянной массы.

Удельную поверхность полученных продуктов после водной отмывки определяли методом тепловой десорбции азота на анализаторе Газометр-1 (ОАО «Хроматограф»). Удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера по одной точке $P/P_0 = 0.2$. Термический анализ образцов проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch) при нагревании образцов до конечной температуры 800°C в токе гелия (ООО «Технология»), подаваемого со скоростью 40 $см^3 \cdot с^{-1}$. Идентификацию кристаллических фаз в твердом продукте определяли на основе анализа дифракционной картины, регистрируемой дифрактометром ДРОН-3 (НПП «Буревестник»).

Электрохимическое поведение твердых продуктов изучали методом циклической вольтамперометрии на потенциостате Р 30 SM (Elins). В качестве электролита использовали водный раствор 3 М КОН (х.ч., АО «ЛенРеактив»).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) карбонизованных образцов, полученных при температурах 800°C, регистрировали при скорости развертки 10 мВ с тремя циклами развертки в интервале потенциалов –250÷150 мВ.

Кажущуюся удельную емкость образца рассчитывали по формуле [15]

$$C_{уд} = \int_{U_0}^{U_1} IdU(mv\Delta U),$$

где $C_{уд}$ — удельная емкость, пересчитанная на массу образца ($Ф \cdot г^{-1}$); m — масса образца (г); v — скорость развертки потенциала ($В \cdot с^{-1}$); I — электрический ток (А); ΔU — интервал напряжений (В).

* ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый.

** ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.

Обсуждение результатов

Содержание С в исходном гидролизном лигнине составляет 60 мас%, О — 33 мас%, Н — 5.5%, атомное отношение Н/С — 1.06, О/С — 0.42. В процессе карбонизации лигнина доля углерода постепенно растет до 88% при 800°C, а О и Н падает до 0.9 и 8% соответственно.

По данным дифференциально-термического анализа выход конечного продукта при температуре нагрева до 800°C незначительно зависит от типа модификатора лигнина и составляет 40–45 мас% (рис. 1). Основное терморазложение гидролизного лигнина наблюдается при температуре 335°C, максимальная скорость термодеструкции составляет 3.3 %·мин⁻¹. Характер терморазложения заметно изменяется в присутствии ZnCl₂ и (или) FeCl₃. Так, на дифференциальных термогравиметрических кривых образца

ГЛ–FeCl₃ регистрируются пики потери массы как в низкотемпературной области (при 102, 240°C), так и в высокотемпературной (при 680°C), интенсивность которых меньше, чем в случае образца гидролизного лигнина. На дифференциальной термогравиметрической кривой смеси гидролизного лигнина с ZnCl₂ также присутствуют два низкотемпературных пика потери массы при 102 и 204°C и высокотемпературный пик при 563°C.

Таким образом, активация лигнина ZnCl₂ и (или) FeCl₃ изменяет его термохимические свойства. Наличие двух областей интенсивной потери массы — низко- и высокотемпературной может свидетельствовать об образовании в процессе карбонизации модифицированного лигнина соединений, температура разложения которых существенно различается.

Минимальное количество золы (рис. 2) содержится в исходном лигнине и составляет 2.5 мас%, а наи-

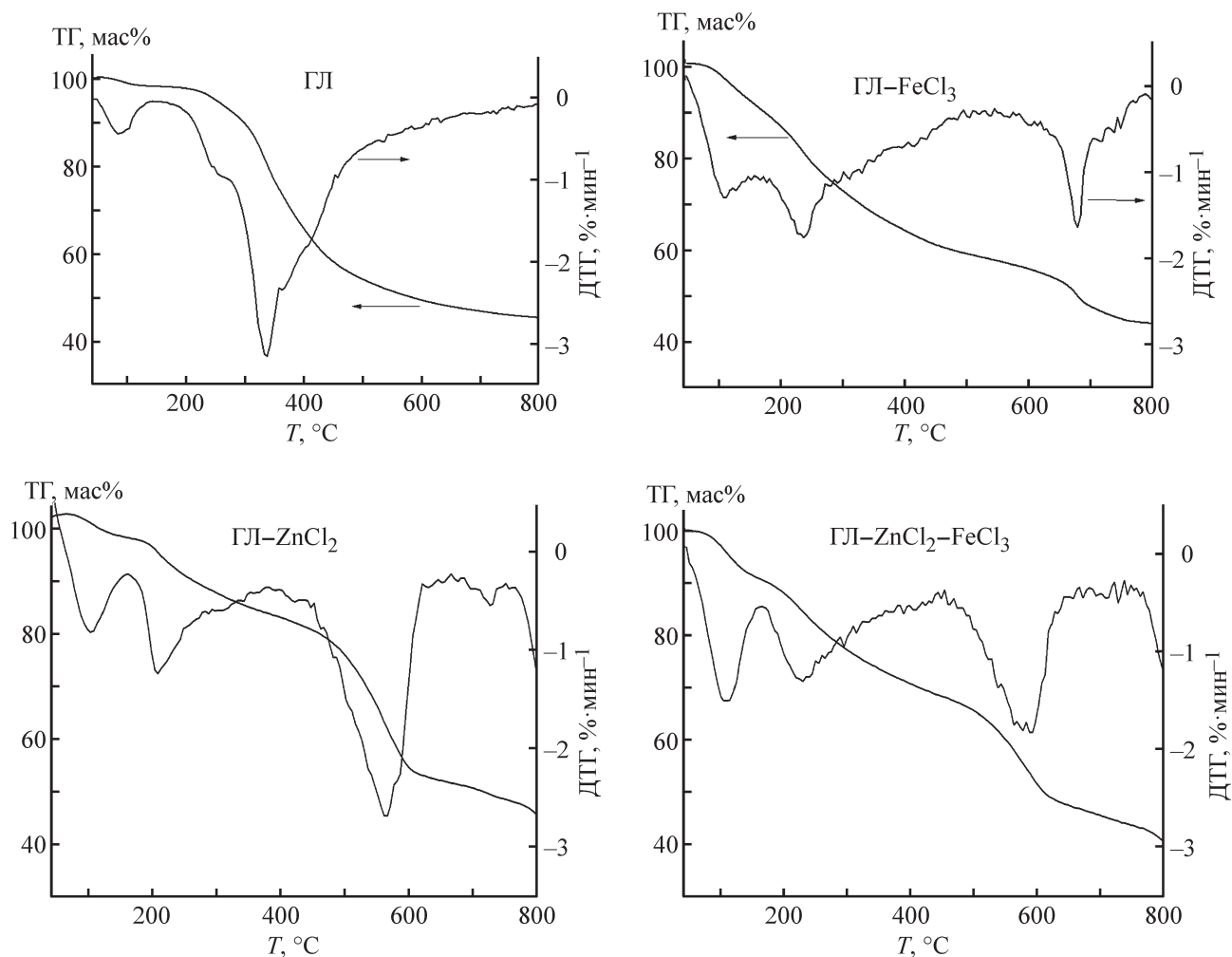


Рис. 1. Термогравиметрические (ТГ) и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые образцов исходного и модифицированного ZnCl₂ и (или) FeCl₃ гидролизного лигнина (ГЛ).

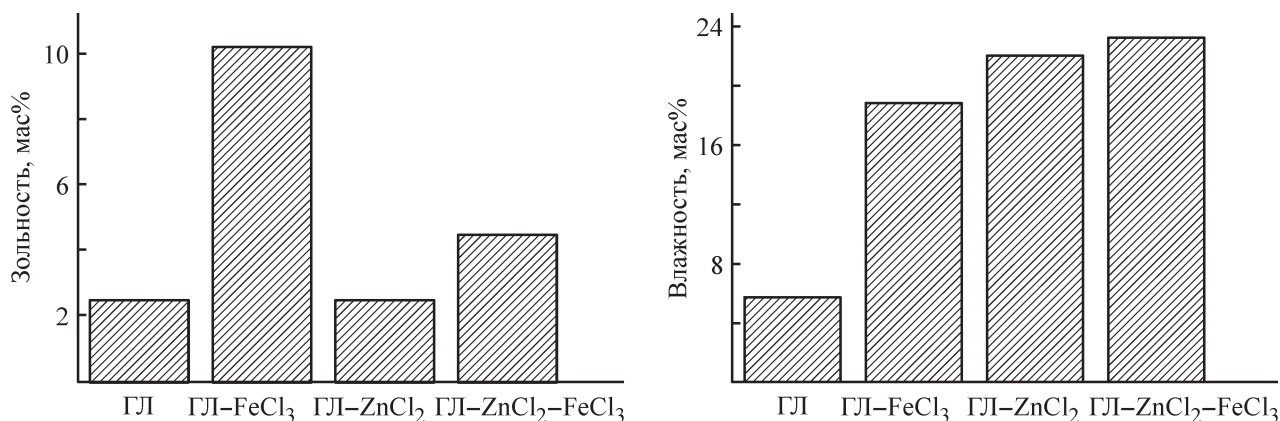


Рис. 2. Зольность и влажность образцов исходного (ГЛ) и модифицированного ZnCl₂ (ГЛ-ZnCl₂), FeCl₃ (ГЛ-FeCl₃) и смесью ZnCl₂ и FeCl₃ (ГЛ-ZnCl₂-FeCl₃) гидролизного лигнина.

большее количество золы (10.2 мас%) — в образце ГЛ-FeCl₃. Высокая влагоемкость образцов модифицированных лигнинов связана с гигроскопичностью используемых солей. Максимальное значение влажности (23 мас%) характерно для образца ГЛ-ZnCl₂-FeCl₃.

Исследование зольной составляющей образцов методом электронной микроскопии показывает, что модифицирующие добавки влияют не только на состав золы, но и на ее морфологию (рис. 3). Зола исходного лигнина представляет собой рыхлую, неоднородную массу, содержащую в основном O, C, Na, Ca и Si. Зола в виде крупных хаотически расположенных частиц, полученная из ГЛ-ZnCl₂, содержит микроэлементы Zn, O, Ca, Cl, C, Na и др.

Поверхность золы образца ГЛ-FeCl₃ представляет собой сросшиеся тетраэдрической формы кристаллиты различных размеров, содержащие в основном железо (68 мас%). Зола образца ГЛ-ZnCl₂-FeCl₃ характеризуется аморфной обогащенной железом поверхностью, при этом цинк в ней не обнаружен, что свидетельствует либо о его удалении с летучими продуктами в процессе сжигания образца, либо о его инкапсулировании железом.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 4) показывают, что образцы исходного и карбонизованного гидролизного лигнина содержат как аморфный, так и кристаллический углерод, а зола — трудноидентифицируемые кристаллические фазы. Исходный образец ГЛ-FeCl₃ содержит в основном немагнитный тетрагональный акаганеит типа FeO(OH) (34-1266) и β-FeO(OH,Cl) (13-157); его зола — гексагональный гематит Fe₂O₃ (79-7) и кубический маггемит Fe₂O₃ (39-1346). Карбонизованный образец ГЛ-ZnCl₂ содер-

жит аморфный и кристаллический углерод, а также ZnO; его зола содержит наряду с ZnO кристаллические фазы KCl, NaCl и SiO₂. В образце ГЛ-ZnCl₂-FeCl₃ присутствуют аморфный и кристаллический углерод, акаганеит моноклинный Fe₈(O,OH)₁₆Cl_{1.3} (42-1315) и тетрагональный FeO(OH) (34-1266). Для этого материала характерно намагничивание при взаимодействии с постоянным магнитом, что обусловлено присутствием кристаллической фазы Fe₈(O,OH)₁₆Cl_{1.3}. Зола этого образца содержит гексагональный гематит Fe₂O₃ (72-469) и орторомбический магнетит Fe₃O₄ (75-1609).

Таким образом, продукт карбонизации железосодержащего лигнина представляет собой композиционный материал, проявляющий магнитные свойства.

Полученные образцы тестировали на сорбционную активность по иоду и метиленовому синему. По величине сорбции иода можно судить о наличии в образце микропор диаметром 0.6–1.5 нм, а по сорбции метиленового синего — мезопор диаметром 1.5–50.0 нм [16]. Величина удельной поверхности, определенная при $P/P_0 = 0.2$, характеризует в основном микропористую структуру образца. Полученные результаты (рис. 5) свидетельствуют о значительном увеличении микропористого пространства в модифицированных продуктах. Величины пористости по метиленовому синему относительно невысоки, наибольшая величина (55 мг·г⁻¹) характерна для продукта, полученного из ГЛ-ZnCl₂. Сорбционная активность по иоду модифицированных продуктов возрастает в 4–7 раз относительно карбонизованного исходного лигнина, причем наибольшие величины характерны для продуктов, полученных из смесей с добавкой

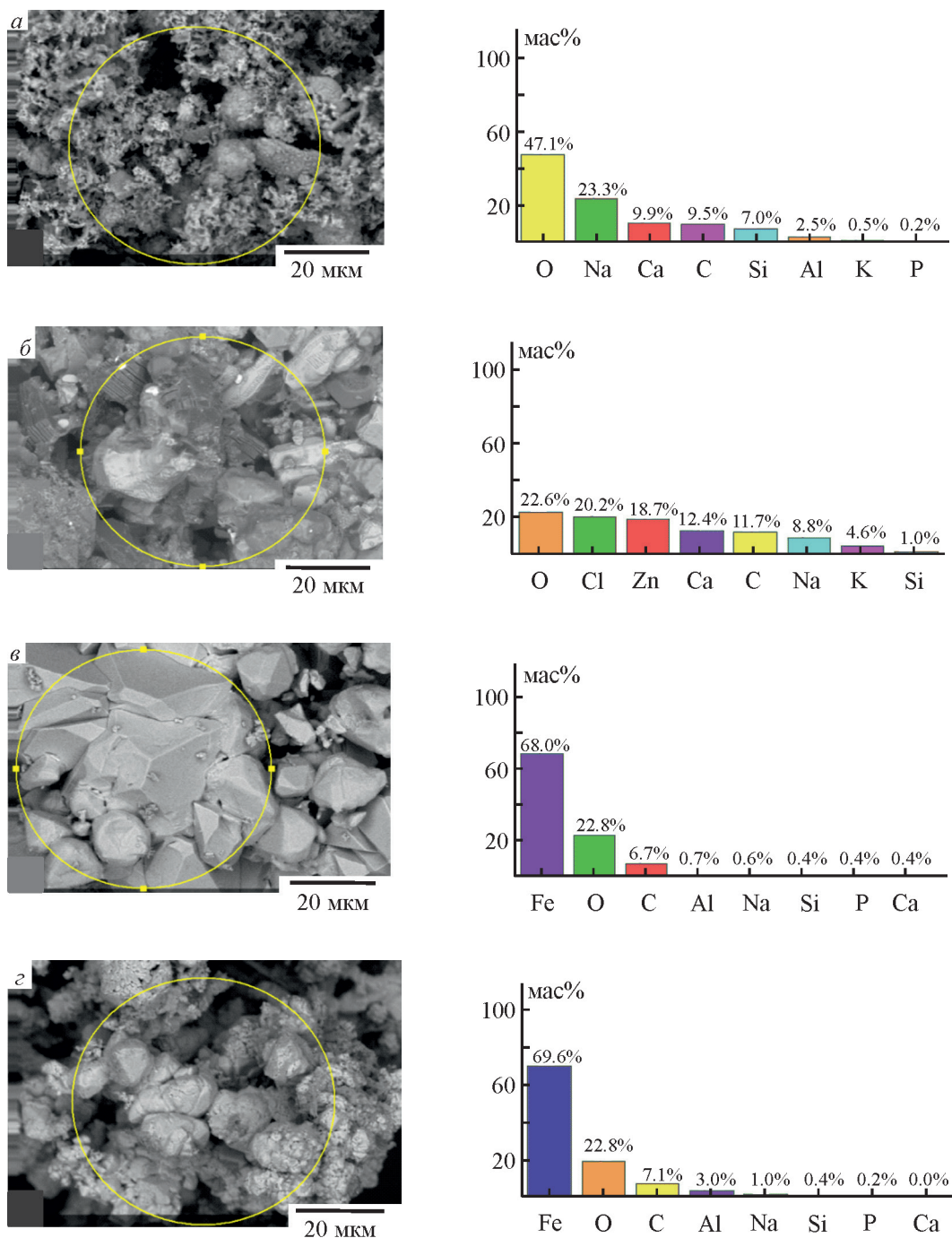


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры золы.

a — гидролизный лигнин, *б* — смесь гидролизного лигнина с ZnCl₂, *в* — смесь гидролизного лигнина с FeCl₃, *г* — смесь гидролизного лигнина с ZnCl₂ и FeCl₃ (круги на изображениях показывают участок, для которого проведен элементный анализ).

ZnCl₂. Подобная закономерность характерна и для удельной поверхности образцов, т. е. химическая модификация заметно влияет на формирование микропористой структуры материала.

Таким образом, химическая активация лигнина ZnCl₂ и FeCl₃ приводит к образованию MeO/C композитов с достаточно высокой микропористостью.

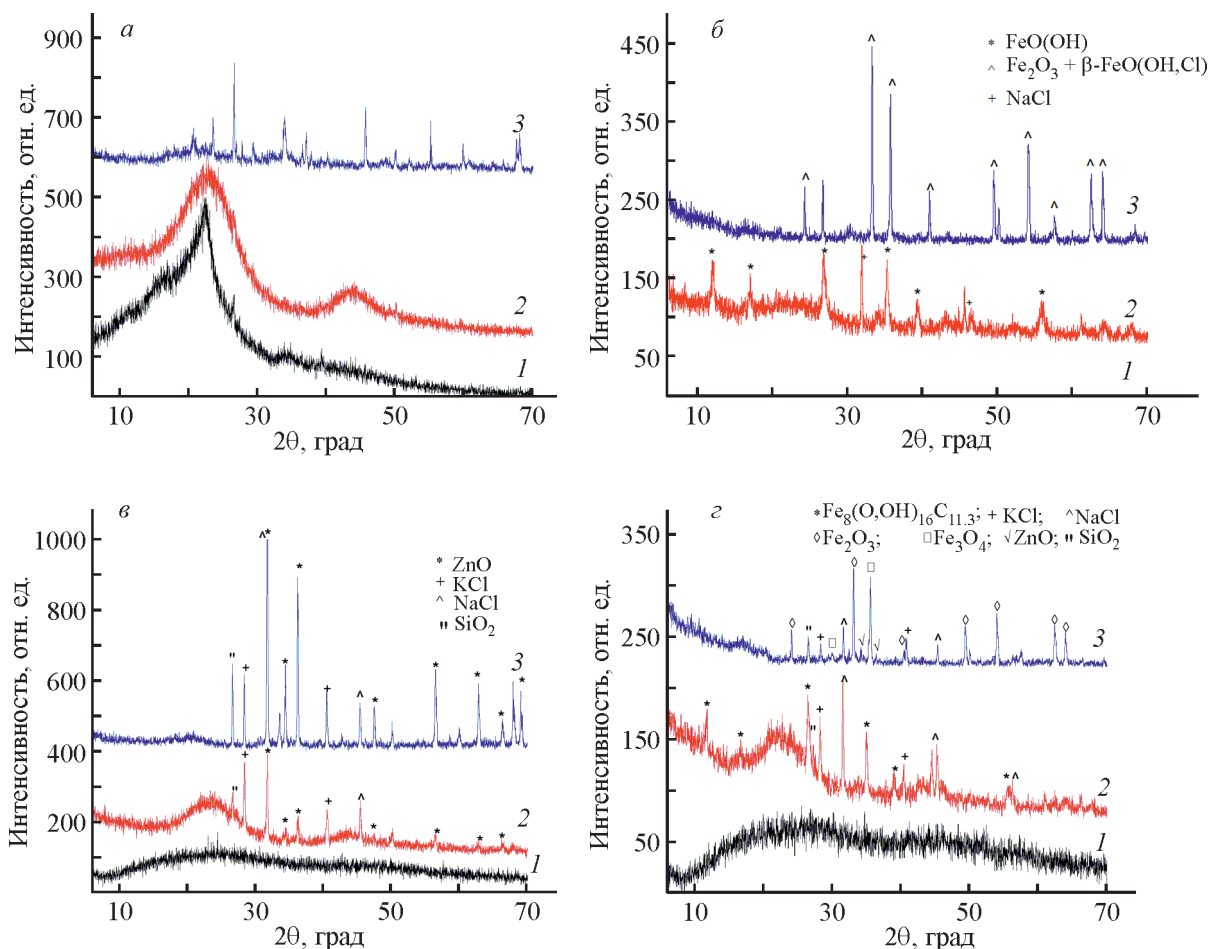


Рис. 4. Дифрактограммы образцов.

a — гидролизный лигнин, *б* — смесь гидролизного лигнина с $ZnCl_2$, *в* — смесь гидролизного лигнина с $FeCl_3$, *з* — смесь гидролизного лигнина с $ZnCl_2$ и $FeCl_3$ (1 — исходный, 2 — карбонизованный при $800^\circ C$, 3 — зола).

Высокопористые углеродные материалы, модифицированные наноразмерными частицами оксидов/гидроксидов переходных металлов, могут быть использованы в качестве электродов при создании суперконденсаторов. Они накапливают электрическую энергию как за счет двойного электрического слоя, так и за счет быстропротекающих на электродах фарадеевских процессов [17].

Циклические вольт-амперные кривые образцов на основе гидролизного лигнина имеют псевдосимметричную форму, типичную для двухслойных конденсаторов (рис. 6). Углеродные материалы, полученные на основе модифицированного гидролизного лигнина, демонстрируют увеличение накопления заряда. Кажущаяся удельная емкость образцов, полученных из ГЛ, ГЛ- $ZnCl_2$, ГЛ- $FeCl_3$ и ГЛ- $ZnCl_2$ - $FeCl_3$, достаточно высока: 201, 281, 388 и $782 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ соответ-

ственно. Для сравнения отметим, что электроды, полученные из целлюлозы, характеризуются удельной емкостью не выше $170 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ [18].

Наибольшая кажущаяся удельная емкость характерна для образца, полученного модификацией лигнина смесью $ZnCl_2$ и $FeCl_3$. Совместная модификация может не только способствовать развитию микропористости, что повышает доступ электролита к поверхности, но и изменять количественный и качественный состав кислородсодержащих поверхностных групп образца. Известно, что свой вклад в величину удельной емкости вносят поверхностные кислородсодержащие группы [18–20]. Можно предположить, что на удельную емкость полученных образцов влияет не только величина удельной поверхности материала, но и состав, содержание неорганической составляющей в углеродной матрице.

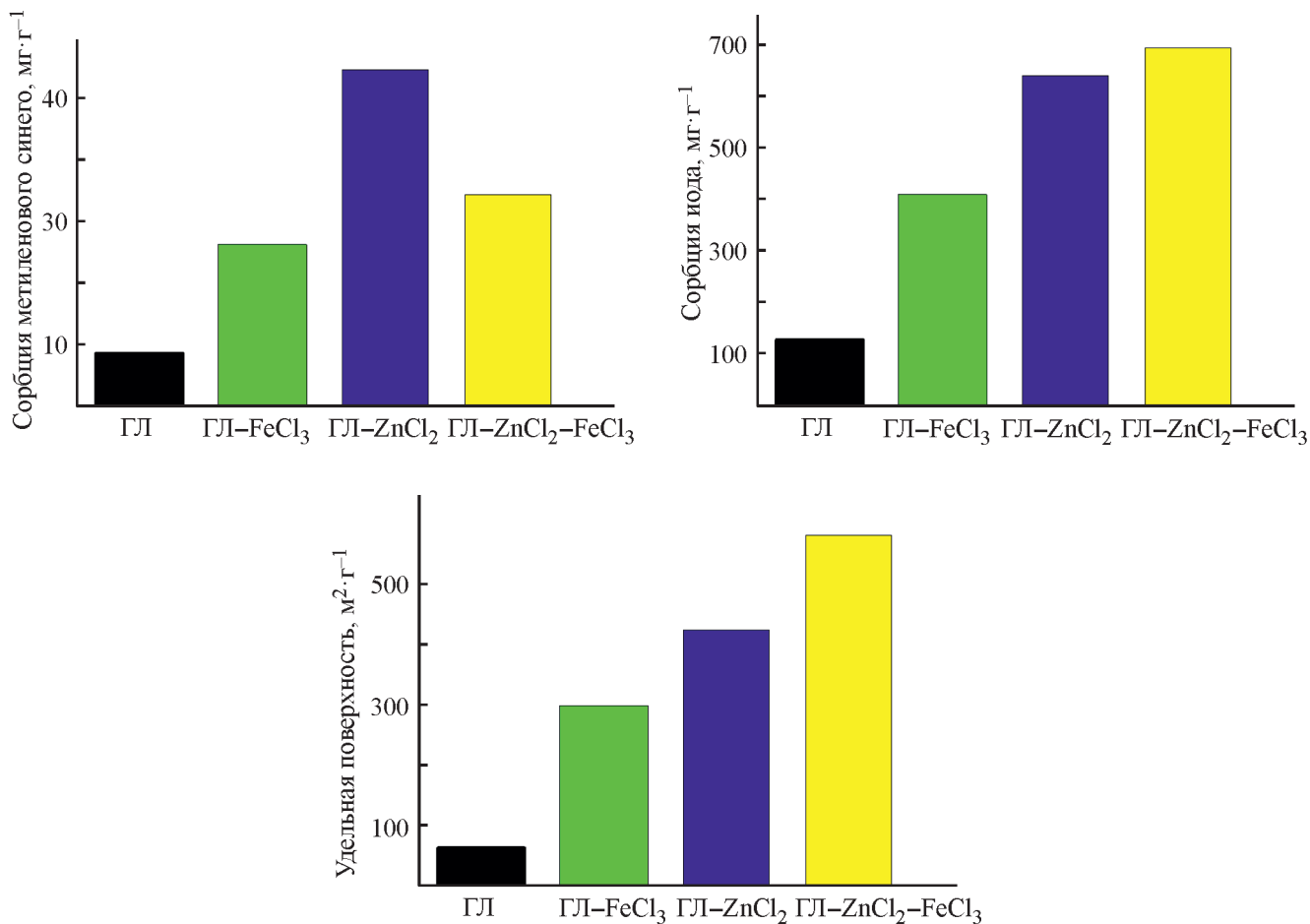


Рис. 5. Сорбционная емкость по метиленовому синему и иоду и удельная поверхность карбонизованных образцов исходного (ГЛ) и модифицированного ZnCl₂ (ГЛ-ZnCl₂), FeCl₃ (ГЛ-FeCl₃) и смесью ZnCl₂ и FeCl₃ (ГЛ-ZnCl₂-FeCl₃) гидролизного лигнина.

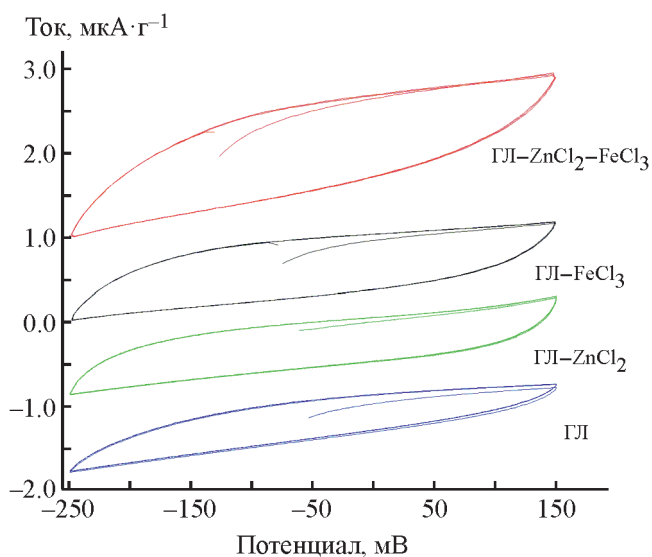


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы образцов исходного и модифицированного лигнина, карбонизованных при температуре 800°C (электролит 3 М КОН, скорость развертки 10 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$).

Выводы

Показана возможность создания магнитовосприимчивых пористых материалов на основе гидролизного лигнина, характеризующихся высокой удельной емкостью.

Исследование состава и структуры приготовленных смесей гидролизного лигнина с ZnCl₂ и (или) FeCl₃ с последующей карбонизацией до 800°C выявило особенности влияния модификаторов на пористость и электрохимические свойства конечного продукта, который представляет собой композиционный материал MeO/C. Отмечается, что термолиз смеси ZnCl₂ с лигнином способствует наибольшему раскрытию пористой микроструктуры, а смеси FeCl₃ с лигнином приводит к заметному увеличению зольной составляющей, состоящей из кристаллических фаз гидроксида и оксида железа(III). Выявлены наилучшие структурные, электрохимические и магнитные характеристики композита, полученного из смеси лигнина с двумя реагентами (ZnCl₂ и FeCl₃),

имеющего максимальную сорбционную емкость по иоду $694 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, удельную поверхность $583 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и кажущуюся удельную емкость $782 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ведущим инженерам Г. Н. Бондаренко и Г. П. Скворцовой за помощь в проведении химического анализа и идентификации фазового состава исследуемых материалов.

Авторы выражают благодарность за предоставление научного оборудования Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и Краевого фонда науки (грант № 20-43-242904) в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287-2021-0017.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

С. И. Цыганова — проведение экспериментальной работы (приготовление, карбонизация образцов, электрохимические измерения); О. Ю. Фетисова — проведение дифференциально-термического анализа, написание статьи; Е. В. Мазурова — изучение образцов на сканирующем электронном микроскопе; О. П. Таран — постановка задачи исследования; Б. Н. Кузнецов — анализ и обсуждение результатов исследования в целом.

Информация об авторах

Цыганова Светлана Ивановна, к.х.н., с.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1815-8450>

Фетисова Ольга Юрьевна, к.х.н., с.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8883-7248>

Мазурова Елена Валентиновна, н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4449-9646>

Таран Оксана Павловна, д.х.н., профессор Сибирского федерального университета, директор Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9452-5902>

Кузнецов Борис Николаевич, д.х.н., проф., заведующий лабораторией, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6309-6482>

Список литературы

- [1] Симонова В. В., Шендрюк Т. Г., Кузнецов Б. Н. Методы утилизации технических лигнинов // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2010. Т. 4. № 3. С. 340–354.
- [2] Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects // Bioresource Tech. 2019. V. 271. P. 449–461.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>
- [3] Чистяков А. В., Цодиков М. В. Методы синтеза углеродных сорбентов (обзор) // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 949–967.
<https://doi.org/10.1134/S0044461818070058>
[Chistyakova A. V., Tsodikova M. V. Methods for preparing carbon sorbents from lignin (Review) // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 7. P. 1090–1105.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218070054>].
- [4] Цыганова С. И., Романченко А. С., Фетисова О. Ю., Бондаренко Г. Н., Скворцова Г. П., Королькова И. В., Таран О. П. Приготовление и структурно-электрохимическая характеристика углеродсодержащего материала на основе коры осины, модифицированной хлоридами цинка и железа // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 5. С. 662–668.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820050072>
[Tsyganova S. I., Romanchenko A. S., Fetisova O. Yu., Bondarenko G. N., Skvortsova G. P., Korol'kova I. V., Taran O. P. Preparation and structural and electrochemical characteristics of a carbon-containing material based on aspen bark modified with zinc and iron chlorides // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 5. P. 672–678.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220050079>].
- [5] Neolaka Y. A. B., Lawa Y., Naat J., Riwo A. A. P., Darmokoesoemo H., Widyaningrum B. A., Iqbal M., Kusuma H. S. Evaluation of magnetic material $\text{IP@GO-Fe}_3\text{O}_4$ based on Kesambi wood (*Schleichera oleosa*) as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions // Reactive & Functional Polymers. 2021. V. 166. ID 105000.
<https://doi.org/10.1002/wer.1383>

- [6] Soliman E. M., Ahmed S. A., Fadl A. A. Microwave-enforced green synthesis of novel magnetic nano composite adsorbents based on functionalization of wood sawdust for fast removal of calcium hardness from water samples // *Water Environ. Res.* 2020. V. 92. N 12. P. 2112–2128. <https://doi.org/10.1002/wer.1383>
- [7] Цыганова С. И., Романченко А. С., Бондаренко Г. Н., Фетисова О. Ю. Синтез углеродсодержащего композита на основе древесины осины и его структурные, электрохимические свойства // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 2. С. 285–892 [Tsyganova S. I., Romanchenko A. S., Bondarenko G. N., Fetisova O. Yu. Synthesis of a carbon-containing composite based on aspen wood and its structural and electrochemical properties // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 2. P. 330–336. <https://doi.org/10.1134/S1070427218020258>].
- [8] Erabee I. K., Ahsan A., Zularisam A. W., Idrus S., Daud N. N. N., Arunkumar T., Sathyamurthy R., Al-Rawajfeh A. E. A new activated carbon prepared from sago palm bark through physiochemical activated process with zinc chloride // *Engineering J.* 2017. V. 21. N 5. P. 1–15. <https://doi.org/10.4186/ej.2017.21.5.1>
- [9] Xiao X., Han B., Chen G., Wang L., Wang Y. Preparation and electrochemical performances of carbon sphere@ZnO core-shell nanocomposites for supercapacitor applications // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. N 40167. P. 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep40167>
- [10] Mohapatra D., Parida S., Badrayyana S., Singh B. K. High performance flexible asymmetric CNO-ZnO//ZnO supercapacitor with an operating voltage of 1.8V in aqueous medium // *Appl. Mat. Today.* 2017. V. 7. P. 212–221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2017.03.006>
- [11] Chee W. K., Lim H. N., Zainal Z., Harrison I., Huang N. M., Andou Y., Chong K. F., Pandikumar A. Electrospun nanofiber membranes as ultrathin flexible supercapacitors // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 12033–12040. <https://doi.org/10.1039/c7ra00406k>
- [12] Reiner T., Jantke D., Marziale A. N., Raba A., Eppinger J. Metal-conjugated affinity labels: A new concept to create enantioselective artificial metalloenzymes // *Chem. Open.* 2013. V. 2. P. 50–54. <https://doi.org/10.1002/open.201200044>
- [13] Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review // *Nanoscale.* 2013. V. 5. P. 72–88. <https://doi.org/10.1039/C2NR32040A>
- [14] Zhang R. D. J., Li J. Q. Z., Wang C., Chen M. N-doped dual carbon-confined 3D architecture rGO/Fe₃O₄/AC nanocomposite for high-performance lithium-ion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. N 16. P. 13470–13478. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00353>
- [15] Chen W., Rakhi R. B., Alshareef H. N. High energy density supercapacitors using macroporous kitchen sponges // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 14394–14402. <https://doi.org/10.1039/c2jm32030d>
- [16] Epifantseva N. S., Simkin Yu. Y. Changes in the chemical composition of wood and the properties of the obtained active carbons, depending on the duration of the drying time of the tree // *Modern Problems of Science and Education.* 2008. V. 4. P. 111–112.
- [17] Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов Т. О., Троснянская Т. О., Нечаева Т. С., Илькевич Л. В., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. Гибридные электродные материалы суперконденсаторов на основе углеродноматричных наноструктурированных композитов, наполненных оксид-гидроксидами хрома // *Химия в интересах устойчив. развития.* 2018. Т. 26. С. 609–618. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180607>
- [18] Oda H., Yamashita A., Minoura S., Okamoto M., Morimoto T. Modification of the oxygen containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor // *J. Power Sources.* 2006. V. 158. P. 1510–1516.
- [19] Seredych M., Hulicova-Jurcakova D., Lu G. Q., Bandosz T. J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 1475–1488.
- [20] Hulicova-Jurcakova D., Seredych M., Lu G. Q., Bandosz T. J. Combined effect of nitrogen and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. P. 438–447.