УДК 544.473-039+546.775'131

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА ИЗ СФЕРИЧЕСКОГО НАНОКОМПОЗИТА NbC/C

© 2022 г. Е. Г. Ильин<sup>1,</sup> \*, А. С. Паршаков<sup>1</sup>, С. Ю. Котцов<sup>1</sup>, М. И. Разумов<sup>1</sup>, Д. Ю. Грызлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия <sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр., 31, стр. 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: eg\_ilin@mail.ru Поступила в редакцию 06.04.2022 г. После доработки 07.10.2022 г. Принята к публикации 07.10.2022 г.

Получен нанопористый углерод (carbide derived carbon – CDC) путем высокотемпературного хлорирования сферического нанокомпозита NbC/C, синтезированного по новой технологии [19]. Полученный CDC изучен методами РФА, Раман-спектроскопии, СЭМ с применением энергодисперсионного анализа, ПЭМ. Методом адсорбции/десорбции азота определены средний размер пор (3.627 нм), распределение пор по размеру, суммарный объем пор (1.215 см<sup>3</sup>/г), рассчитана удельная поверхность по методу БЭТ (817.282 м<sup>2</sup>/г). Электрохимическое поведение полученного нанопористого углерода CDC охарактеризовано измерениями полуячейки циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -1.0 до +1.0 В относительно углерода и методом импедансной спектроскопии.

Ключевые слова: нанопористый углерод, РФА, рамановская спектроскопия, СЭМ, ПЭМ, метод адсорбции/десорбции азота, циклическая вольтамперометрия, импедансная спектроскопия DOI: 10.31857/S0002337X22110057

## введение

Нанопористый углерод и материалы на его основе находят широкое применение в различных областях [1]: в качестве носителей катализаторов [2], для аккумулирования водорода как энергетического газа [3] и метана для хранения и транспортировки потребителю [4], для создания эффективных неотражающих радиопоглащающих материалов [5], суперконденсаторов [6, 7] и литий-ионных батарей [8], химических и био-сенсоров [9]. В работе [10] систематизированы сравнительные характеристики нанопористых углеродных материалов, полученных путем карбонизации и активации различных углеродсодержащих прекурсоров. Недавно для получения углеродных наночастиц предложено ультразвуковое диспергирование соединений соинтеркалирования нитрата графита сложными эфирами [11], а пористых углеродных материалов — золь-гель-синтез с использованием нанокристаллической целлюлозы в качестве темплата [12]. Наиболее широко применяемым методом синтеза нанопористого углерода является высокотемпературное хлорирование нанокомпозитов карбидов металлов IV-VI групп в углеродной матрице МС/С [6-8]. Изменение размера кристаллов и структуры карбида металла, а также

варьирование параметров процесса хлорирования позволяют регулировать размер пор в получаемом нанопористом углероде CDC (carbide derived carbon). Существуют различные способы получения исходных нанокомпозитов МС/С: многостадийный золь-гель-синтез через ступенчатый гидролиз металлорганических или координационных соединений металлов с добавлением источника углерода в виде фенолформальдегидных смол или органических полимеров [13], карботермический синтез в автоклаве [14, 15], метод электропрядения (electrospinning) ультратонких нитей [7, 16], плазменные методы и лазерная абляция [17, 18]. Нами предложен новый способ получения нанокомпозитов карбидов ниобия и тантала в углеродной матрице (NbC/C и TaC/C) путем термического разложения продуктов реакции NbCl<sub>5</sub> и TaCl<sub>5</sub> с ацетиленом [19-22]. Способ исключает многостадийные процессы золь-гель-синтеза промежуточного оксида ниобия, ступенчатого высушивания, введения источников углерода – органических полимеров или фенолформальдегидных смол, он менее энергоемкий благодаря снижению температуры пиролиза до 1000°С.

Цель настоящей работы — получение из синтезированного этим способом нанокомпозита NbC/C нанопористого углерода CDC, а также изучение его свойств и некоторых физико-химических характеристик как материала.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного использован нанокомпозит NbC/C, полученный путем термического разложения продуктов реакции NbCl<sub>5</sub> с ацетиленом [20], содержащий 50.8 ± 1 мас. % NbC и 49.2 ± 1 мас. % мелкодисперсного углерода. Средний размер кристаллитов NbC составлял 8 ± 1 нм. Углеродная матрица композита содержала аморфную и кристаллическую фазы в соотношении  $I_D/I_G = 1.76$ . Средний размер пор нанокомпозита NbC/C 3.8 нм, средний объем пор 0.54 см<sup>3</sup>/г с преобладанием микро- (25%) и мезопор (46%), удельная поверхность композита 128 м<sup>2</sup>/г.

Морфологию и состав поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) NVision40 (Carl Zeiss), имеющем приставку энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments (ЦКП ИОНХ РАН) и на просвечивающем ПЭМ электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 PHASER (Си $K_{\alpha}$ -излучение) (ЦКП ИОНХ РАН).

Раман-спектры снимали при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на спектрометре Brucker Senterra micro-Raman System (ЦКП ИМТВЧМ РАН). Возбуждение осуществлялось твердотельным лазером (длина волны излучения  $\lambda_{exc} = 532.0$  нм), мощность в точке образца 1 мВ, длительность 2.3 с. Точность определения частоты фононной линии 0.15 см<sup>-1</sup>.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, изотермы снимали при температуре жидкого азота (77 K) на автоматическом анализаторе Quantachrome Quadrasorb SI (ЦКП ИПХФ РАН). Образцы углерода CDC дегазировались при 473°C в токе гелия непосредственно перед измерениями. Удельную поверхность рассчитывали по модели Бранауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) пятиточечным методом в диапазоне парциальных давлений 0.05–0.25.

Измерения циклической вольтамперометрии проводили в электролите – 1М растворе гексафторфосфата тетрабутиламмония  $(C_4H_9N)_4PF_6$ в ацетонитриле. Объем электролита – 1 мл. Электрод изготовляли в виде пасты, состоящей из 90% нанопористого углерода (CDC) и 10% связующего (карбоксиметилцеллюлоза), наносили на сетку из нержавеющей стали и высушивали в вакууме при 80°C в течение 5 ч. Далее в боксе в атмосфере аргона собирали электрохимические ячейки и заливали электролитом. Электрохимическая ячейка представляла собой конструкцию из тефлона с зажимным вкладышем из нержавеющей стали для плотного зажатия электродов. Электроды в ячейке расположены плоско-параллельно, между ними находится сепаратор из полипропилена толщиной 12 мкм. Режимы циклирования (скорость развертки) – 2, 5, 10 и 20 мВ/с, окно потенциалов – от –1.0 до + 1.0 В относительно углерода.

Электрические импеданс-спектроскопические измерения проводили с помощью потенциостатагальвонастата Р-40Х фирмы Элинс в диапазоне частот от 100 кГц до 0.07 мГц. Амплитуда потенциала составляла  $\pm 10$  мВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез нанопористого углерода CDC. Для получения нанопористого углерода (CDC) через навеску 1.2 г исходного нанокомпозита NbC/C в кварцевой лодочке, помещенной в кварцевой трубке в трубчатую печь, пропускали элементарный хлор, разбавленный аргоном, со скоростью 10 см<sup>3</sup>/мин при температуре 500°C в течение 1 ч. Полученный CDC продували аргоном и затем вакууммировали при 300°C для удаления адсорбированного хлора и следов NbCl<sub>5</sub>. Масса полученного CDC равна 0.59 г, что соответствует выходу 87% в соответствии с уравнением 2NbC + 5Cl<sub>2</sub> = 2NbCl<sub>5</sub> + 2C.

РФА и Раман-спектроскопия нанопористого углерода CDC. На рис. 1 приведены дифрактограммы полученного образца углерода CDC и для сравнения исходного нанокомпозита NbC/C.

Можно видеть, что полученный образец CDC наноразмерный и линии исходного нанокомпозита NbC/C отсутствуют.

В Раман-спектре полученного CDC (рис. 2б) наблюдались две перекрывающиеся линии с максимумами при 1380 и 1580 см<sup>-1</sup>, относящиеся к аморфному разупорядоченному углероду (D) и графитизированной фазе углерода (G). Полоса Dсвязана с кристаллическим беспорядком и структурными дефектами графита [23], а G полоса относится к валентным колебаниям  $E_{2g}$  растяжения связей  $sp^2$ -углерода в базисной плоскости графита [24].

Для сравнения приведен Раман-спектр исходного нанокомпозита NbC/C (рис. 2а), в котором наряду с полосами, относящимися к D и G фазам углерода при 1380 и 1580 см<sup>-1</sup> соответственно, наблюдались две ярко выраженные полосы в областях 150–240 и 560–670 см<sup>-1</sup> [25].

Отсутствие на дифрактограмме и Раман-спектре полученного нанопористого углерода CDC (рис. 1, 2) полос карбида NbC свидетельствует о практически полном удалении металла при хлорировании.

СЭМ и энергодисперсионный анализ нанопористого углерода СDС. На рис. 3 представлены СЭМ-



**Рис.** 1. Дифрактограммы образца исходного нанокомпозита NbC/C (а) и полученного его хлорированием нанопористого углерода CDC (б).

снимки полученного углерода CDC, а в табл. 1 – результаты энергодисперсионного анализа.

Полученный образец CDC однородный по морфологии, наноразмерный, средний размер зерен менее 50 нм. Остаточное содержание хлора, по



**Рис. 2.** Раман-спектры исходного нанокомпозита NbC/C (а) и полученного его хлорированием нанопористого углерода CDC (б): *D* – линия аморфной, *G* – графитизированной фаз.

данным энергодисперсионного анализа (табл. 1), составляет 1.81 ат. %.

Средний размер пор, распределение пор по размеру и удельная поверхность нанопористого углерода CDC по данным адсорбции–десорбции азота. Изотерма адсорбции/десорбции азота нанопористого углерода CDC, полученного хлорированием исходного нанокомпозита NbC/C, согласно классификации IUPAC [26], имеет характерный тип IVa (рис. 4а), указывающий на полимолеку-

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности CDC

№ спектра	Содержание, ат. %		
	С	0	Cl
1	94.60	3.19	2.20
2	95.56	2.96	1.48
3	95.84	2.42	1.74
Среднее содержание	95.34	2.86	1.81
Стандартное отклонение	0.65	0.40	0.37
Максимальное содержание	95.84	3.19	2.20
Минимальное содержание	94.60	2.42	1.48

Примечание. Режим статический.



Рис. 3. Изображения СЭМ нанопористого углерода СDС.

лярную адсорбцию пористых адсорбентов. По классификации IUPAC, тип петли гистерезиса соответствует  $H_3$ , т.к. на кривой нет ярко выраженного плато при высоких значениях  $p/p_0$ , что обусловлено нежесткой природой адсорбента и дестабилизацией конденсата при  $p/p_0$ , близким к единице [27].

Средний диаметр пор CDC составляет 3.627 нм с преобладанием микро- и мезопор (рис. 46), причем доля микропор для CDC выше, чем в исходном NbC/C. Суммарный объем пор CDC составляет 1.215 см<sup>3</sup>/г, что более чем в два раза выше по сравнению с исходным NbC/C – 0.543 см<sup>3</sup>/г [19].

Удельная поверхность CDC, вычисленная по методу БЭТ, составила 817.282 м<sup>2</sup>/г (рис. 4в) и также многократно увеличилась по сравнению с исходным композитом NbC/C (128.340 м<sup>2</sup>/г) [19].

В работе [7] в качестве исходного для синтеза нанопористого углерода CDC был использован нановолокнистый композит NbC/C со средним диаметром волокон  $69 \pm 30$  нм, полученный методом электропрядения и нагрева до 1500°C. Сум-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 11 2022

марный объем пор CDC, полученного хлорированием нановолокнистого композита NbC/C [7], составил 0.78 см<sup>3</sup>/г, что несколько ниже, чем у CDC, полученного нами — 1.215 см<sup>3</sup>/г.

Таким образом, синтезированный путем хлорирования сферического нанокомпозита NbC/C углерод CDC является нанопористым.

Циклическая вольтамперометрия нанопористого углерода CDC. Измерения полуячейки циклической вольтамперометрии нанопористого углерода CDC, полученного хлорированием NbC/C, регистрировали при различной скорости сканирования в диапазоне потенциалов от -1.0 до +1.0 В относительно углерода. Наблюдаемый прямоугольный профиль циклических вольтамперограмм (рис. 5) характерен для емкости двойного электрического слоя.

Установленная емкость CDC при отрицательной и положительной поляризации составляет 28 и 30 Ф/г соответственно при скорости сканирования 2 мВ/с. Более низкие значения емкости при отрицательном напряжении обусловлены бо́ль-



**Рис. 4.** Изотерма адсорбции/десорбции азота (при 77 K) (а), гистограмма распределения пор по размерам (б) и вычисленная методом БЭТ удельная поверхность нанопористого углерода CDC (в).

шим размером катиона  $TBA^+$  по сравнению с анионом  $[PF_6]^-$ .

Импендансная спектроскопия. Чтобы дополнительно охарактеризовать электрохимическое поведение полученного углерода CDC, была проведена импедансная спектроскопия (EIS), результаты которой представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6, четко видимый развивающийся полукруг (дополнительный контактный импеданс) коррелирует с высоким контактным сопротивлением между образцом CDC и токоприемником. Наличие области Варфбурга (Warfburg) на цикли-



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы для нанопористого углерода CDC при различных скоростях развертки: электролит –  $1M [Bu_4N]^+[PF_6]^-$  в ацетонитриле.



**Рис. 6.** Спектр электрохимического импеданса для CDC.

ческой вольтамперограмме показывает, что полученный нанопористый углерод CDC обладает свойствами суперконденсатора [28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературного хлорирования сферического нанокомпозита NbC/C, синтезированного по новой технологии с использованием в качестве прекурсора продуктов реакции NbCl<sub>5</sub> с  $C_2H_2$  в бензоле, получен нанопористый углерод (carbide derived carbon) CDC, содержащий аморфную и графитизированную фракции. По результатам физико-химических методов анализа, полученный CDC является однородным по морфологии, наноразмерным, средний размер зерен менее 50 нм. Остаточное содержание хлора в CDC составляет 1.81 ат. %. Определены средний размер пор CDC, распределение пор по размеру, суммарный объем пор и рассчитана по методу БЭТ удельная поверхность. Все эти характеристики CDC сушественно превышают аналогичные для исходного нанокомпозита NbC/C.

Изучено электрохимическое поведение CDC. По данным импедансной спектроскопии, полученный CDC обладает свойствами суперконденсатора. Установленные по результатам измерений циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -1.0 до +1.0 В низкие значения емкости могут быть связаны с присутствием в CDC остаточного хлора. Работы по удалению остаточного хлора и улучшению физико-химических и электрических характеристик нанопористого CDC будут нами продолжены.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-11083 и частично в рамках Государственного задания Института обшей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Авторы благодарят за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований и Министерство науки и высшего образования России.

Авторы благодарят В.И. Корепанова (Институт технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН) за съемку рамановских спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с. ISBN 978-5-94275-407-5.
- 2. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа, 1995. 518 с.
- 3. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г., Меметов Н.Р., Мележик А.В., Кучерова А.Е., Шубин И.Н., Пулин А.Л., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Жедулов С.А., Мурдмаа К.О., Артамонова С.Д. Влияние структурно-энергетических характеристик микропористой структуры углеродных адсорбентов на адсорбцию водорода // Коллоидный журн. 2019. T. 81. № 5. C. 660–666. https://doi.org/10.1134/S0023291219050057
- 4. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. Адсорбционные системы аккумулирования метана на основе углеродистых пористых структур // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. C. 950-983. https://doi.org/10.1070/RCR4807

5. Пономарев А.Н. Нанопористое углеродное микроволокно для создания радиопоглощающих материалов : Патент РФ № 2570794.

- 6. Bandosz T.J. Nanoporous Carbons: Looking Beyond their Perception as Adsorbents, Catalyst Supports and Supercapacitors // Chem. Rec. 2016. V. 16. № 1. P. 205–218.
  - https://doi.org/10.1002/tcr.201500231
- 7. Tolosa A., Kruner B., Fleischman S., Jackel N., Zeiger M., Aslan M., Grobelsek I., Presser V. Niobium Carbide Nanofibers as a Versatile Precursor for High Power Supercapacitor and High Energy Battery Electrodes // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 16003-16016. https://doi.org/10.1039/c6ta06224e
- 8. Tang J., Liu J., Torad N.L., Kimura T., Yamauchi Y. Tailored Design of Functional Nanoporous Carbon Materials Toward Fuel Cell Applications // Nano Today. 2014. V. 9. № 3. P. 305-323. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.05.003
- 9. Yousheng Tao, Morinobu Endo, Michio Inagaki, Katsumi Kaneko. Recent Progress in the Synthesis and Applications of Nanoporous Carbon Films // Mater. Chem. 2011. V. 21. № 2. P. 313–323. https://doi.org/10.1039/c0jm01830a
- 10. Popova A.A., Aliev R.E., Shubin I.N. Features of Nanoporous Carbon Material Synthesis // Adv. Mater. Technol. 2020. V. 3. № 19. P. 28-32. https://doi.org/10.17277/amt.2020.03.pp.028-032
- 11. Давыдова А.А., Ракша Е.В., Глазунова В.А., Осколкова О.Н., Гнатовская В.В., Сухов П.В., Бурховецкий В.В., Волкова Г.К., Берестнева Ю.В., Савоськин М.В. Синтез и свойства соединений соинтеркалирования нитрата графена со сложными эфирами карбоновых кислот // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 336-343. https://doi.org/10.31857/S0044457X21030065
- 12. Воронова М.И., Суров О.В., Рублева Н.В., Захаров А.Г. Золь-гель-синтез пористых углеродных материалов с использованием нанокристаллической целлюлосы в качестве темплата // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 416-422. https://doi.org/10.31857/S0044457X22030163
- 13. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Никитина А.В., Дробот Д.В., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение высокопористой керамики Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>C из полимерных композиционных материалов на основе фенолформальдегидного связующего и маловодного гидроксида ниобиятантала // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 10. C. 1148-1154.

https://doi.org/10.7868/S0002337X15100140

- 14. Gupta A., Mittal M., Singh M.K., Suib S.L., Pandey O.P. Low Temperature Synthesis of NbC/C Nano-composites as Visible Light Photoactive Catalyst // Sci. Rep. 2018. V. 8. 13597. https://doi.org/10.1038/s41598-018-31989-z
- 15. Gupta A., Pandey O.P. NbC/C Heterojunction for Efficient Photodegradation of Methylene Blue under Visible Irradiation // Solar Energy. 2019. V. 183. № 1.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ № 11 2022 том 58

P. 398–409.

https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.03.040

- Atchison J., Zeiger M., Tolosa A., Funke L.M., Jaeckel N., Presser V. Electrospinning of Ultrafine Metal Oxide/Carbon and Metal Carbide/Carbon Nanocomposite Fibers // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 35683–35692. https://doi.org/10.1039/c5ra05409e
- Zhang H.M., Liu J., Tian Z.F., Ye Y.X., Cai Y.Y., Liang C.H., Terabe K.A. General Strategy toward Transition Metal Carbide/Carbon Core/Shell Nanospheres and Their Application for Supercapacitor Electrode // Carbon. V.100. P. 590–599. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.047
- Won H.I., Hayk N., Won C.W., Lee H.H. Simple Synthesis of Nano-Sized Refractory Metal Carbides by Combustion Process // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 6000–6006.

https://doi.org/10.1007/s10853-011-5562-0

- Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Исхакова Л.Д., Грызлов Д.Ю., Милович Ф.О. Новый метод синтеза нанокомпозита NbC/C // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 2. С. 200–208. https://doi.org/10.31857/S0002337X22020063
- Ильин Е.Г., Паршаков А.С. Способ получения нанокомпозитов карбидов ниобия и тантала в углеродной матрице – NbC/C И TaC/C : Патент РФ № 2756759.
- Il'in E.G., Parshakov A.S., Iskhakova L.D. The Studies of NbCl<sub>5</sub> with Acetylene Reaction Products as a New Precursor for Simple and Economical Synthesis of Ceramic NbC/C Nanocomposite // Advances in Synthesis and Complexing. The Fifth International Conference. Book of abstracts. Moscow. 2019. V. 2. P. 25. ISBN 978-5-209-09395-4

- 22. Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Исхакова Л.Д. Новые прекурсоры композита – наноразмерный карбид ниобия – углерод (NbC/C) // Сб. тез. XXI Менделеевского съезда. Санкт-Петербург. 2019. Т. 2а. С. 82. ISBN- 978-5-604-3248-4-4
- Knight D.S., White W.B. Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy // J. Mater. Res. 1989. V. 4. № 2. P. 385–393. https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0385
- 24. Nemanich R.J., Solin S.A. First- and Second-Order Raman Scattering from Finite-Size Crystals of Graphite // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. № 2. P. 392–401. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.392
- 25. Spengler W., Kaiser R. First and Second Order Raman Scattering in Transition Metal Compounds // Solid State Commun. 1976. V. 18. № 7. P. 881–884. https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90228-3
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117
- Kenneth S.W. Sing, Ruth T. Williams. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials // Adsorpt. Sci. Technol. 2004. V. 22. № 10. P. 773–782. https://doi.org/10.1260/0263617053499032
- Kotz R., Carlen M. Principles and Applications of Electrochemical Capacitors // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 2483–2498. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6