

АКТИВАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

© Ф. С. Табаров¹, М. В. Астахов¹, А. Т. Калашник¹,
А. А. Климонт¹, В. В. Козлов², Р. Р. Галимзянов¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 6

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: fantotsi.0104@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 декабря 2018 г.
После доработки 11 апреля 2019 г.
Принята к публикации 24 июня 2019 г.

Описана поверхностная активация углеродных материалов, полученных химическим осаждением из газовой фазы на никелевой пластине. Продукты пиролиза газовой смеси, состоящей из пропана, бутана и изобутана, представляли собой главным образом нановолокна. Этот материал использовали в качестве активной массы для электродов суперконденсаторов. Активацию углеродов проводили с помощью КОН при температурах 700 и 800°C в атмосфере аргона. Эффективность активации оценивали по емкости ячеек суперконденсаторов, измеряя электрохимические свойства электродов на основе активированных и неактивированных материалов. В качестве электролита использовали соль 1,1-диметилпирролидиния тетрафторбората в ацетонитриле. Удельную поверхность электродов определяли по адсорбционным данным. Показано, что удельные площади поверхности неактивированных образцов и образцов, активированных при 700 и 800°C, составляли 190, 338 и 586 м²·г⁻¹ соответственно. Удельная электрическая емкость образцов с увеличением удельной площади поверхности также возрастала.

Ключевые слова: углеродные нановолокна; углеводороды; электродный материал; двойной электрический слой; активация

DOI: 10.1134/S0044461819090123

Среди устройств для накопления электрической энергии суперконденсаторы занимают одно из ведущих мест. В суперконденсаторах электрическая энергия накапливается за счет электростатического взаимодействия ионов с поверхностью электродных материалов. Преимущества таких устройств обусловлены большой (по сравнению с аккумуляторами) скоростью зарядки и большой (по сравнению с физическими конденсаторами) емкостью [1–3].

Основной частью суперконденсатора являются электроды, изготовленные из различных углеродных материалов с высокоразвитой поверхностью, таких как активированные угли [4, 5]; углерод, полученный из растительного сырья [6, 7]; нанотрубки; графены [8, 9]; двумерные неорганические соединения MXenes; карбиды [10, 11].

Углеродные нанотрубки и нановолокна в силу их уникальной структуры и довольно высокой электропроводности могли бы быть универсальными матери-

алами для электродов суперконденсаторов. Согласно теоретическим расчетам одностенные углеродные нанотрубки обладают очень большой удельной поверхностью, порядка $1300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [12]. Но на практике получение одностенных углеродных нанотрубок весьма сложно. При попытке их синтеза в основном удается синтезировать углеродные нановолокна и многостенные углеродные нанотрубки, площадь поверхности которых значительно меньше и составляет $20\text{--}200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Для увеличения площади удельной поверхности используют различные методы активации [8, 13], которые приводят к 3–4-кратному ее увеличению.

В настоящее время используются разные методы получения углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон. Наиболее простой из них — это метод осаждения углерода из газовой фазы углеводородов на поверхность катализатора (CVD — Chemical Vapor Deposition). В зависимости от температуры, катализатора, типа подложки, размера частиц катализатора образуются разнообразные углеродные структуры [14–16].

В качестве источников углерода используют моноксид углерода [17], а также такие углеводороды, как метан [18, 19], этилен [20, 21], ацетилен [22], бензол [23]. Использование указанных веществ не является оптимальным вариантом с точки зрения минимизации затрат на получение конечного продукта и повышения его выхода, поэтому нами в качестве исходного материала для пиролиза была выбрана дешевая смесь пропана, бутана и изобутана.

Целью настоящей работы являлось получение углеродных структур наноразмерного масштаба методом пиролиза углеводородов на поверхности никелевой пластины с помощью химического осаждения из газовой фазы с последующей активацией этих структур. В качестве источника углерода использовали указанную выше смесь газов.

Экспериментальная часть

Синтез углеродных нановолокон (УНВ) с помощью метода химического осаждения из газовой фазы. Получение углеродных нановолокон проводили в кварцевом реакторе горизонтального типа, в который помещали пластину металлического Ni. Чтобы избежать окисления нановолокон, реактор предварительно продували аргоном и нагревали до температуры 700°C . При достижении указанной температуры в реактор подавали смесь газов, состоящую из азота, пропана, изобутана и бутана в процентном соотношении 28:31:23:18, со скоростью $200 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Продолжительность пиролиза составляла 1 ч. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры в атмосфере аргона. Состав газа контролировали с помощью хроматомасс-спектрометра фирмы Thermo Electron, модель DSQ/FocusGC. Отбор проб для анализа состава газов осуществляли с помощью газоплотного шприца объемом 1000 мкл. Пробу вводили в инжектор хроматографа. Состав продуктов на выходе из реактора представлен в табл. 1.

При температуре 700°C пиролизу подвергаются только бутан и частично изобутан (табл. 1), и, вероятно, именно они являются источниками углерода для образования нановолокон на поверхности катализатора. Полученный продукт собирали с поверхности пластины и очищали от остатков Ni концентрированной HCl.

Морфологию поверхности образцов анализировали на сканирующем электронном микроскопе JMS-6700F, структуру образцов изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 100CX-II (рис. 1). Полученный пиролизом смеси газов углеродный материал, согласно данным электронной микроскопии, соответствует структуре нановолокон со средним диаметром стенок от 50 до 110 нм. Видно также присутствие углеродных нанотрубок.

Таблица 1
Состав исходного газа и продуктов его пиролиза
Температура реакции 700°C

Время протекания процесса, мин	Состав газа, %							
	пропан	бутан	изобутан	этан	этилен	пропилен	изобутилен	бензол
До пиролиза								
—	31.03	23	18	—	—	—	—	—
После пиролиза								
5	31.23	3	9	2	6	31	5	3.8
30	31.06	15	3	3	6	35	9	2.8

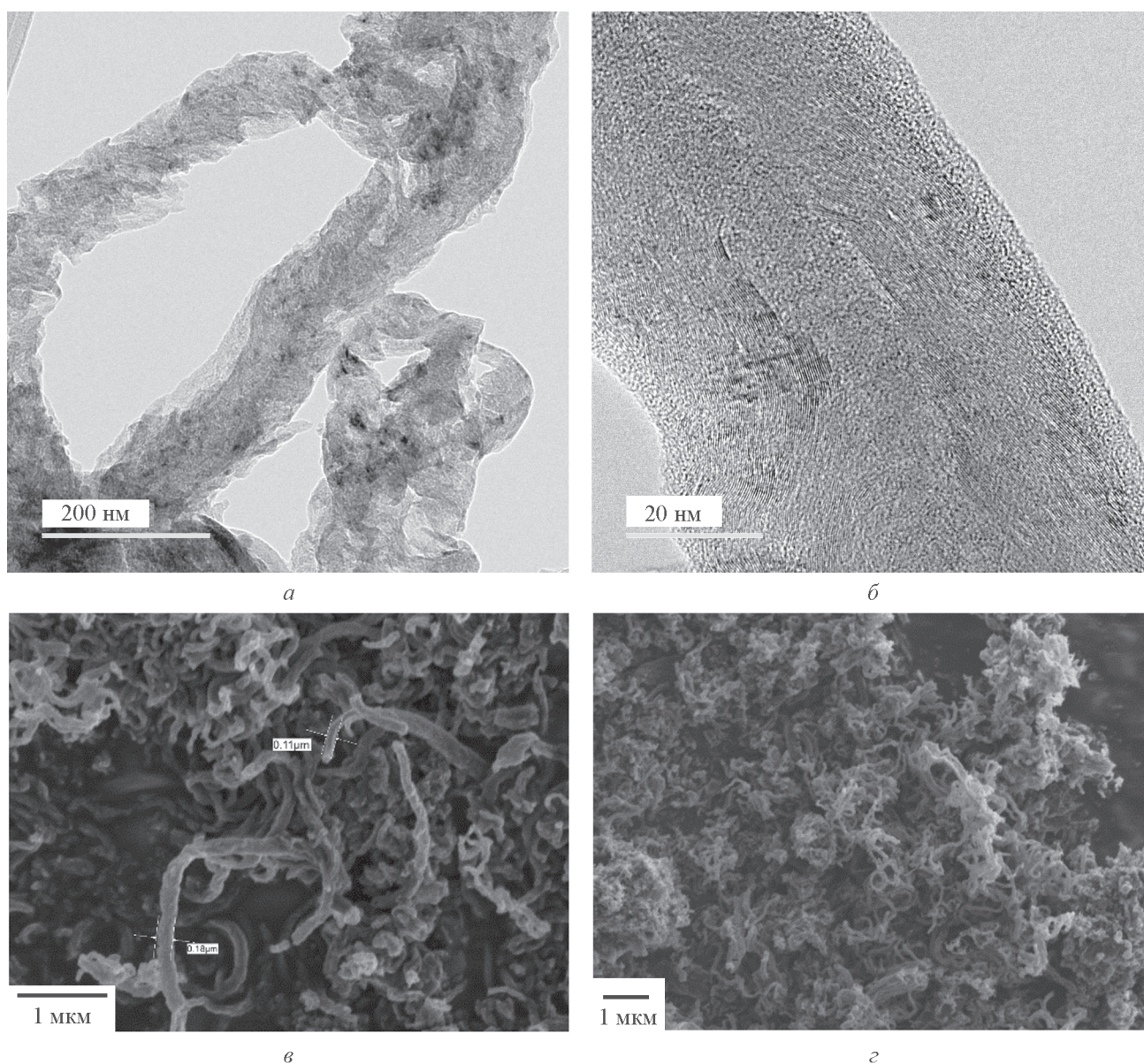


Рис. 1. Фотографии, полученные методами просвечивающей (*а, б*) и сканирующей (*в, г*) электронной микроскопии, углеродных нановолокон, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы смеси пропана, бутана и изобутана.

Активация углеродных нановолокон. Для активации продукты пиролиза помещали в раствор КОН в массовом соотношении 1:4 (углеродные нановолокна:КОН) и выдерживали на водяной бане до полного испарения воды. Пропитанные щелочью продукты сушили при 100°C в течение 24 ч на воздухе. После сушки продукты пиролиза подвергали активации в горизонтальном реакторе при температурах 700 и 800°C в атмосфере аргона. Скорость подъема температуры печи составляла 10 град·мин⁻¹. При максимальных температурах продукты пиролиза выдерживали в течение 1 ч. После активации для удаления остатков продуктов разложения КОН активированные мате-

риалы пиролиза тщательно обрабатывали 0.05 М раствором HCl и промывали дистиллированной водой до полного удаления кислоты. Для обозначения образцов из углеродных нановолокон использовали сокращения: УНВ_исх — исходные неактивированные нановолокна, УНВ_700 и УНВ_800 — нановолокна, активированные при 700 и 800°C соответственно.

Характеристика поверхности углеродных нановолокон. Изотермы адсорбции и десорбции N₂ на поверхности образцов получали при -196°C на приборе Quantachrome NOVA 1200e. Образцы перед измерением изотерм подвергали дегазации при 300°C в течение

ние 3 ч. Удельную площадь поверхности рассчитывали по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), используя данные по адсорбции N_2 в пределах относительного давления от 0.05 до 0.35. Распределение пор по размерам определяли методом нелокальной теории функционала плотности (NLDFT). Общий объем пор рассчитывали, исходя из количества адсорбированного N_2 при $p/p_0 = 0.99$.

Изготовление электродов и электрохимические измерения. Для определения электрохимических параметров электродов суперконденсатора, собранных из активированных углеродных материалов, готовили электродную ленту методом прокатки на вальцах. Электродную ленту получали из смеси, содержащей углеродные нановолокна (без электропроводящей добавки) ($\omega = 90$ мас%) и связующий материал, в качестве которого использовали фторопластовую суспензию марки Ф4Д ТУ 6-05-1246–81 ($\omega = 10$ мас%). Полученную ленту сушили в вакуумном шкафу при 120°C в течение 48 ч. Из полученных лент в боксе с инертной атмосферой изготавливали электроды, которые использовали для сборки симметричных ячеек, состоящих из двух электродов и бумажного сепаратора марки TF-40-30 (Япония). Углеродную ленту наносили на алюминиевую фольгу, которую предварительно покрывали углеродсодержащим клеем РИКОН. Конструкция ячейки состояла из кармана, внутрь которого помещали электроды с сепаратором. После заправки электролитом карман для обеспечения герметичности запаивали. Электрохимические характеристики электродов определяли методами гальваностатического заряда–разряда на анализаторе ХИТ АСК2.5.10.8 и циклической вольтамперометрии на потенциостате Elins в интервале напряжений

0–2.7 В. Были также получены спектры импеданса в интервале частот 100 кГц–10 МГц при потенциале разомкнутой цепи с напряжением переменного тока 10 мВ на анализаторе Volta Master 4. В качестве электролита использовали 1 М раствор соли 1,1-диметилпирролидиний тетрафторобората в ацетонитриле.

Удельную емкость образцов ячеек с двумя электродами рассчитывали по уравнению

$$C_{\text{яч}} = \frac{It}{m\Delta V}, \quad (1)$$

где I — ток при разряде (А), t — время разрядки (с), m — масса двух электродов (г), ΔV — изменение напряжения на ячейке за время разряда t (В).

Удельную емкость, приходящуюся на один электрод, определяли по формуле

$$C_0 = 4C_{\text{яч}}. \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Почти все кривые изотерм адсорбции–десорбции азота на поверхности активированных и неактивированных образцов (рис. 2, а) соответствуют I(b)-типу согласно классификации IUPAC, а петли гистерезиса соответствуют H4-типу обновленной классификации IUPAC [24, 25]. С увеличением температуры активации доля фракций микропор и мезопор в образцах увеличивается. Для образцов УНВ_800 наблюдается петля гистерезиса, связанная с высоким содержанием фракции мезопор, большая доля мезопор имеет размеры в пределах 2–18 нм (рис. 2, б). Очень интенсивный и узкий пик при 3.6 нм для УНВ_800 подтверждает большое содержание фракции мезопор, но

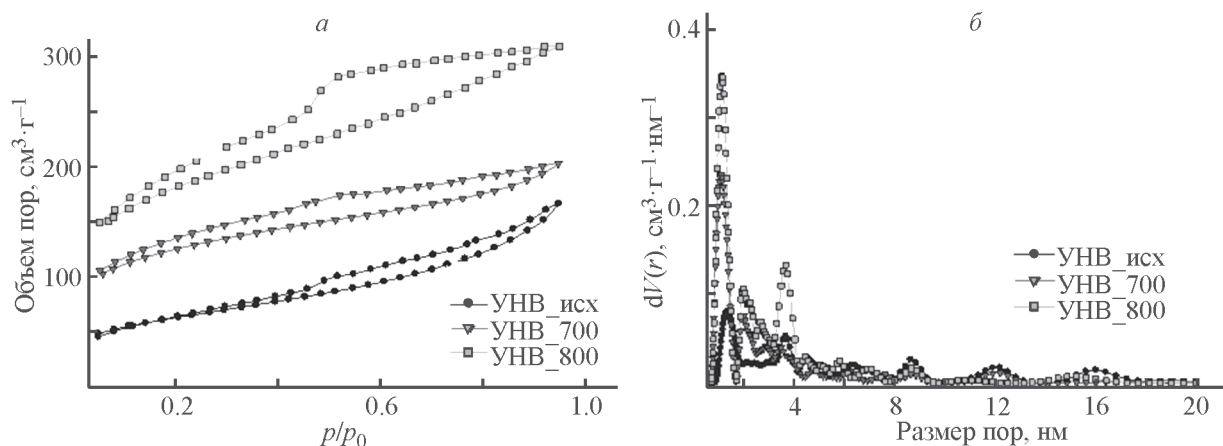


Рис. 2. Адсорбция–десорбция азота при -196°C для неактивированных и активированных углеродных нановолокон (а) и распределение пор по размерам (б), рассчитанное с помощью метода нелокальной теории функционала плотности.

Таблица 2
Характеристики удельной поверхности образцов углеродных нановолокон

Показатель	УНВ_исх	УНВ_700	УНВ_800
Удельная площадь, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	198	404	586
Общий объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.294	0.285	0.439

для УНВ_700 в этой области наблюдается небольшой пик, меньший, чем для УНВ_исх. По мере увеличения температуры активации удельная поверхность образцов растет (табл. 2).

Для образцов УНВ_исх и УНВ_800 форма кривых циклической вольтамперометрии (ЦВА) практически не изменяется, электрическая емкость остается постоянной (рис. 3, а, в). Такое поведение образцов связано с большим содержанием мезопор, легко доступных для ионов электролита. В случае образца УНВ_700 наблюдается существенное изменение формы кри-

вых, что связано, вероятно, с присутствием определенной доли микропор, практически недоступных для ионов электролита (рис. 3, б). Видно, что при увеличении скорости развертки напряжения емкость образца УНВ_700 падает, что связано с ограниченным движением ионов электролита в порах при быстрой зарядке электродов и свидетельствует о том, что при таких высоких скоростях зарядки ионы не успевают проникать в микропоры [25]. На рис. 3, г приведены кривые гальваностатического заряда–разряда, из которых видно, что образец УНВ_700 имеет очень

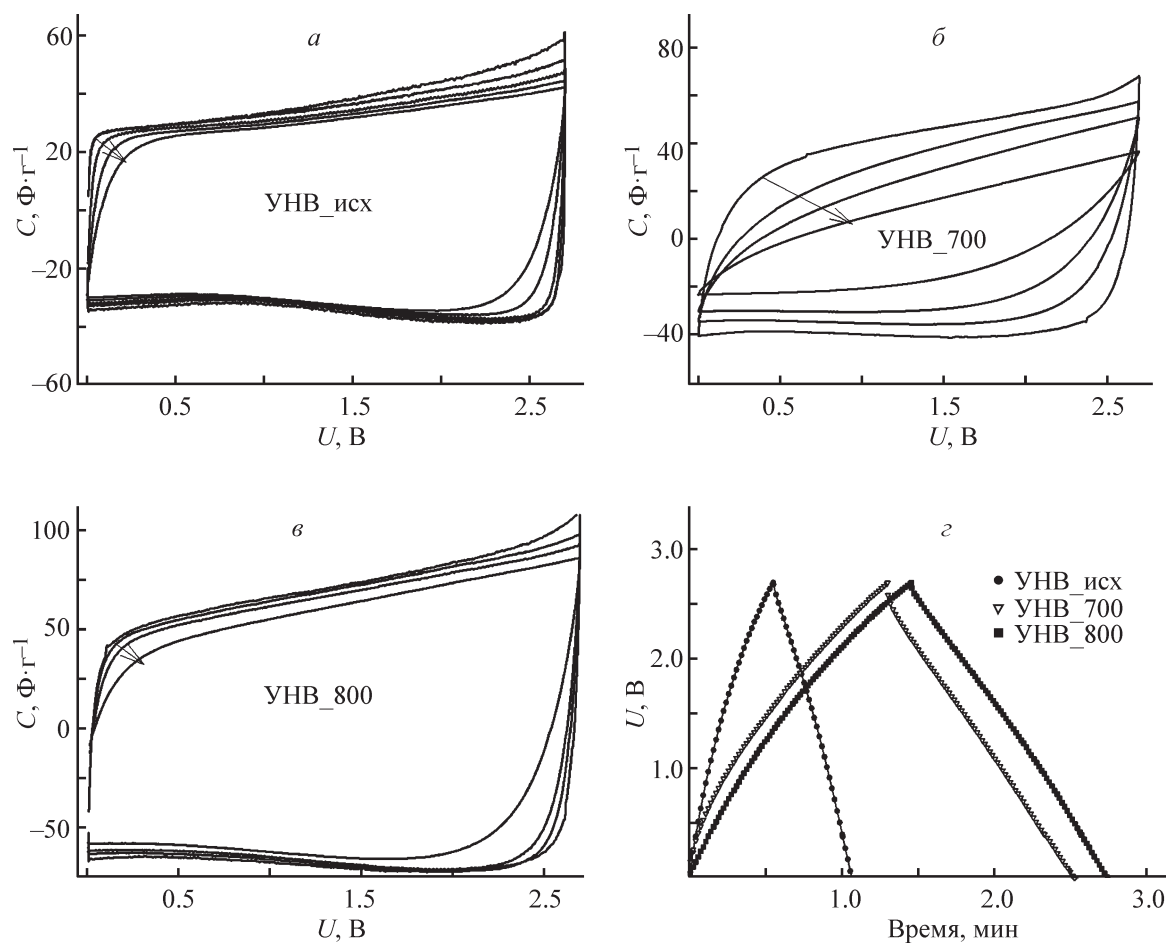


Рис 3. Циклическая вольтамперометрия при скоростях развертки 20, 60, 120 и 300 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (а, б, в, стрелки показывают на направление увеличения скорости развертки напряжения), а также гальваностатический заряд–разряд (г) ячеек из углеродных нановолокон.

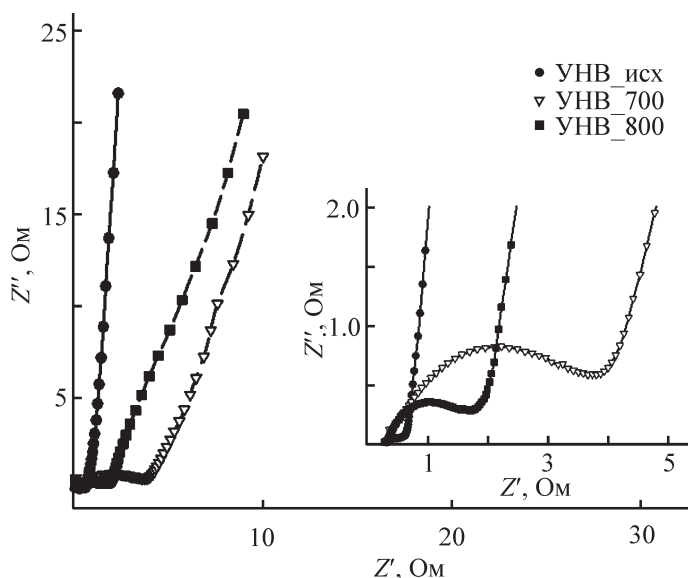


Рис. 4. График Найквиста для образцов из углеродных нановолокон как функция частоты в диапазоне частот 100 кГц–10 МГц.

большой омический скачок напряжения. Несмотря на то что исходный образец имеет низкую удельную поверхность, его высокая электропроводность позволяет стабильно работать при высоких скоростях развертки. Удельную емкость электродов определяли с использованием данных гальваностатического заряда–разряда при разных плотностях тока.

Для анализа электрохимических свойств были также измерены спектры импеданса (EIS) образцов в диапазоне частот 10 кГц–10 МГц с амплитудой напряжения переменного тока 10 мВ. Кривые Найквиста образцов УНВ_исх, УНВ_700 и УНВ_800 (рис. 4) показывают, что образец УНВ_исх имеет

наименьшее внутреннее сопротивление (ESR), обусловленное хорошей проводимостью между токо-съемником и электродным материалом. У образца УНВ_700 наблюдается большой радиус полукруга в области больших частот, что связано с повышенным внутренним сопротивлением (ESR) этого образца. Образец, активированный при 800°C, имеет значение ESR между УНВ_исх и УНВ_700.

Увеличение температуры активации приводит к уменьшению внутреннего сопротивления, но оно остается больше, чем у исходного образца. Ветвь, отвечающая за транспорт ионов электролита внутри пор, так называемая линия Варбурга, показывает, что угол наклона кривой по мере возрастания температуры активации увеличивается, что свидетельствует об улучшении подвижности ионов внутри пор [26]. В области малых частот наблюдается почти вертикальная линия относительно мнимой части импеданса. Такое поведение весьма характерно для идеальной емкости.

Значения реальной и мнимой частей удельной емкости в зависимости от частоты были вычислены по следующим формулам:

$$C'(\omega) = -\frac{Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2}, \quad (3)$$

$$C''(\omega) = -\frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2}, \quad (4)$$

где $Z''(\omega)$ и $Z'(\omega)$ — мнимая и действительная части импеданса; $Z(\omega)$ — полное значение импеданса, которое состоит из суммы значений мнимой и действительной частей.

На рис. 5 представлен ход изменения приведенной емкости, а также изменения мнимой емкости в зави-

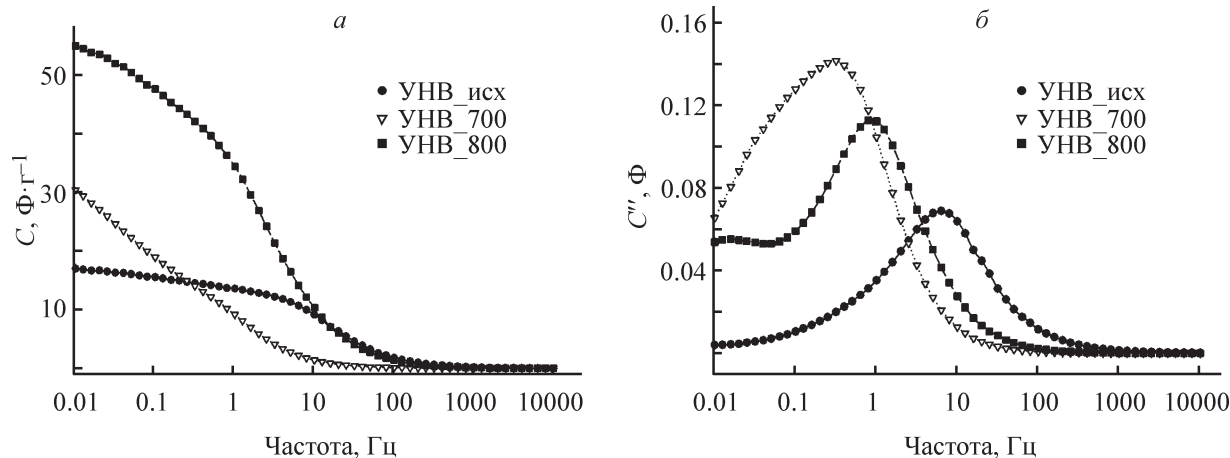


Рис. 5. Ход изменения действительной (а) и мнимой (б) частей емкости образцов как функция частоты в диапазоне частот 100 кГц–10 МГц.

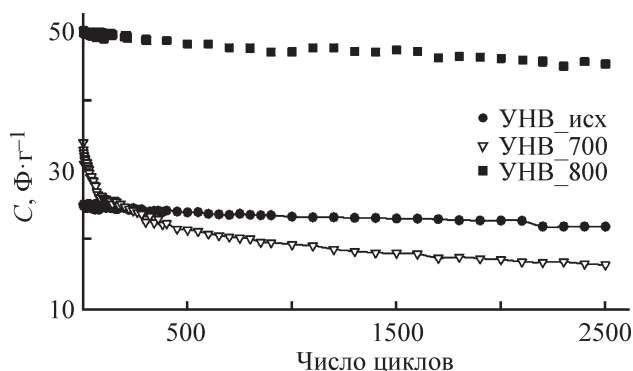


Рис. 6. Зависимость удельной емкости ячеек суперконденсатора от числа циклов заряда-разряда при плотности тока $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$.

симости от частоты. Графики показывают переходы между областями, когда ячейка ведет себя как резистор (область низких частот) или как конденсатор (область высоких частот) [27–29]. Образец УНВ_исх ведет себя как идеальный конденсатор, а у образцов УНВ_700 и УНВ_800 емкость растет с уменьшением частоты.

Из рис. 5, б видно, что при активации образцов максимумы кривых смещены в сторону малых частот, и наибольшее смещение наблюдается у образца УНВ_700, а активация при 800°C приводит к смещению в сторону больших частот. Наиболее симметричной кривой и минимальной постоянной времени τ при частоте перехода обладает образец УНВ_исх, что объясняется быстрой обратимостью заряда и разряда у этого образца.

Анализ данных, касающихся стабильности емкости образцов при их длительном циклировании (рис. 6), показывает, что для исходного образца и образца, активированного при температуре 800°C , емкость практически не изменяется. У образцов УНВ_700 наблюдается очевидный спад емкости уже на начальных этапах циклирования. Падение емкости может быть обусловлено удалением функциональных групп с поверхности углеродного материала в процессе циклирования.

Выводы

Получены углеродные нановолокна из газовой смеси пропана, изобутана, бутана и азота в процентном соотношении 31:23:18:2 соответственно. Установлено, что объем пор и удельная площадь поверхности углеродных нановолокон увеличиваются с ростом температуры активации от 700 до 800°C , а максимальные значения объема пор и удельной по-

верхности составляют соответственно $0.439 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и $586 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Показано, что форма кривых циклической вольтамперометрии неактивированных образцов и образцов, активированных при 800°C , практически не зависит от скорости развертки напряжения в отличие от образцов, активированных при 700°C , у которых форма кривых изменяется с изменением скорости развертки напряжения. Согласно данным спектроскопии импеданса неактивированные углеродные нановолокна и углеродные нановолокна, активированные при 800°C , имеют более низкое внутреннее сопротивление по сравнению с образцами, активированными при 700°C . Данные о циклической устойчивости емкости показали, что после 2500 циклов заряда-разряда емкость неактивированных образцов и образцов, активированных при 800°C , практически не изменяется. Напротив, образцы, активированные при 700°C , в процессе циклирования показывают постепенное снижение емкости.

Полученные углеродные нановолокна целесообразно использовать в качестве материала для электродов мощных суперконденсаторов, или в качестве добавок в активный слой электродов суперконденсаторов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Фаррух Саадиевич Табаров, аспирант, fantotsi.0104@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8559-9822>

Михаил Васильевич Астахов, д.х.н., зав. кафедрой, проф., astahov@phch.misa.ac.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2948-0311>

Анатолий Трофимович Калашник, д.х.н., ведущий эксперт, atkalashnik@rambler.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9828-611X>

Анастасия Александровна Климонт, инженер, nklimont@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7064-1183>

Владимир Валентинович Козлов, д.т.н., ведущий научный сотрудник, kozlov@ips.ac.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1165-3467>

Руслан Равильевич Галимзянов, инженер 1 категории, gal_ruslan@yahoo.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2042-4893>

Список литературы

- [1] Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application // *Phys. Chem.* 2007. V. 9. N 15. P. 1774–1785. DOI: 10.1039/b618139m
- [2] Frackowiak E., Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors // *Carbon*. 2001. V. 39. P. 937–950. doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4
- [3] Béguin F., Frackowiak E. Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage Systems. London: 2009, CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton. P. 529. <https://doi.org/10.1201/9781420055405>
- [4] Yongbin Ji, Tiehu Li, Li Xiaoxian Wang, Qilang Lin. Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation // *Appl. Surface Sci.* 2007. V. 254. N 2. P. 506–512. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.034>
- [5] Kierzek K., Frackowiak E., Lota G., Grygle Wicz G., Machnikowski J. Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 49. N 7. P. 515–523. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.026>
- [6] Elmouwahidi A., Zapata-Benabith Z., Carrasco-Marin F., Moreno Castilla C. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes // *Bioresour Technol.* 2012. V. 111. P. 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.010>
- [7] Tey J. P., Careem M. A., Yarmo M. A., Arof A. K. Durian shell-based activated carbon electrode for EDLCs // *Ionics*. 2016. V. 22. N 7. P. 1209–1216. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1640-2>
- [8] Liu Yunfang, Shen Zengmin, Yokogawa Kiyoshi. Investigation of preparation and structures of activated carbon nanotubes // *Mater. Res. Bull.* 2006. V. 41. № 8. P. 1503–1512. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.01.017>
- [9] Jiang Q., Qu M. Z., Zhou G. M., Zhang B. L., Yu Z. L. A study of activated carbon nanotubes as electrochemical super capacitors electrode materials // *Mater. Lett.* 2002. V. 57. N 4. P. 988–991. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00911-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00911-4)
- [10] Yan J., Ren Ch. E., Maleski K., Hatter Ch. B., Anasori B., Urbankowski P., Sarycheva A., Gogotsi Y. Flexible MXene/Graphene Films for Ultrafast Supercapacitors with Outstanding Volumetric Capacitance // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. N 30. 1701264. DOI: 10.1002/adfm.201701264
- [11] Chmiola J., Yushin G., Dash R. K., Hoffman E. N., Fischer J. E., Barsoum M. W., Gogotsi Y. Double-Layer Capacitance of Carbide Derived Carbons in Sulfuric Acid // *Electrochem. Solid State Lett.* 2005. V. 8. N 7. P. A357–A360. DOI: 10.1149/1.1921134
- [12] Peigney A., Laurent Ch., Flahaut E., Bacsá R. R., Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes // *Carbon*. 2001. V. 39. N 4. P. 507–514. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X)
- [13] Qi Jiang, Mei-Zhen Qu, Bo-Lan Zhang, Zuo-Long Yu. Preparation of activated carbon nanotubes // *Carbon*. 2002. N 14. V. 40. P. 2743–2745. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00208-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00208-7)
- [14] Kumar M., Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. V. 10. N 6. P. 3739–3758. DOI: 10.1166/jnn.2010.2939
- [15] Baker R. T. K., Barber M. A., Harris P. S., Feates F. S., Waite R. J. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene // *J. Catal.* 1972. V. 26. N 1. P. 51–62. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90032-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90032-2)
- [16] Baker R. T. K., Waite R. J. Formation of carbonaceous deposits from the platinum-iron catalyzed decomposition of acetylene // *J. Catal.* 1975. V. 37. N 1. P. 101–105. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90137-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90137-2)
- [17] Li W. Z., Xie S., Qian L. X., Chang B. H., Zou B. S., Zhou W. Y., Zhao R. A., Wang G. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes // *Science*. 1996. V. 274. N 5293. P. 1701–1703. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00074-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00074-7)
- [18] Hernadi K., Fonseca A., Nagy J. B., Bernaerts D., Lucas A. A. Fe-catalyzed carbon nanotube formation // *Carbon*. 1996. V. 34. N 10. P. 1249–1257. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00745-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00745-3)
- [19] Kong J., Cassell A. M., Dai H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 292. N 4–6. P. 567–574. DOI: 10.1126/science.283.5401.512
- [20] Fan S., Chapline M., Frankline N., Tomblor T., Cassel A. M., Dai H. Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties // *Science*. 1999. V. 283. N 5401. P. 512–514. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00521-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00521-7)
- [21] Satiskumar B. C., Govindaraj A., Rao C. N. R. Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene–hydrocarbon mixtures: role of the metal nanoparticles produced in situ // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 307. N 3–4. P. 158–162. DOI: 10.1126/science.274.5293.1701
- [22] Sen R., Govindaraj A., Rao C. N. R. Carbon nanotubes by the metallocene route // *Chem. Phys. Lett.* 1997.

- V. 267. N 3–4. P. 276–280. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00080-8)
- [23] Nikolaev P., Bronikowski M. J., Bradley R. K., Rohmund F., Colbert D. T., Smith K. A., Smalley R. E. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 313. N 1–2. P. 91–97. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01029-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01029-5)
- [24] Sing K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603–619. <https://doi.org/10.1515/iupac.57.0007>
- [25] Gao X., Xing W., Zhou J., Wang G., Zhuo S., Liu Z., Xue Q., Yan Z. Superior capacitive performance of active carbons derived from *Enteromorpha prolifera* // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 133. P. 459–466. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.101>
- [26] Brett C. M. A., Brett A. M. O. *Electrochemistry*. Oxford Science Publ., 1993. P. 224. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19940981033>
- [27] Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. N 3. P. A292–A300. DOI: 10.1149/1.1543948
- [28] Chmiola J., Yushin G., Dash R., Gogotsi Y. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance // *J. Power Sources.* 2006. V. 158. N 1. P. 765–772. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.008>
- [29] Lust E., Jänes A., Arulepp M. Influence of solvent nature on the electrochemical parameters of electrical double layer capacitors // *J. Electroanal. Chem.* 2004. V. 562. N 1. P. 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.07.034>
-