= КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ —

УДК 541.64+544.653+547.76

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И АКТИВИРОВАННОГО ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

© В. В. Абаляева¹, Г. В. Николаева¹, М. Н. Ефимов²*, О. Н. Ефимов¹, Н. Н. Дремова¹, Г. П. Карпачёва², Д. Г. Муратов²

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Н. Н. Семенова, д. 1
² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
* E-mail: efimov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2020 г. После доработки 2 августа 2020 г. Принята к публикации 7 августа 2020 г.

Разработан метод получения композитного покрытия на основе полианилина путем введения в полимерную матрицу дисперсного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила, активированного щелочной обработкой. Покрытие наносят из суспензии в муравьиной кислоте на графитовую фольгу, предварительно подвергнутую анодному травлению для улучшения смачиваемости электролитом. Полученные композитные электроды для сернокислотных суперконденсаторов демонстрируют высокую стабильность работы при длительном циклировании. Значения удельной электрохимической емкости составили 0.89 Ф·см⁻², что более чем в 2 раза превышает эту величину для электрода с полианилиновым покрытием (0.41 Ф·см⁻²), испытанного в тех же условиях. Основной вклад в увеличение суммарной емкости вносит двойнослойная емкость, обусловленная увеличением активной поверхности электрода.

Ключевые слова: суперконденсаторы; полианилин; активированный ИК-пиролизованный полиакрилонитрил; анодированная графитовая фольга; электрохимическое поведение; циклическая вольтамперограмма

DOI: 10.31857/S0044461820110067

Пористые углеродные материалы привлекают внимание благодаря возможности их использования в качестве носителей гетерогенных катализаторов, адсорбентов и фильтров, компонентов систем для хранения и преобразования энергии. В последнем случае особенно перспективно их применение в электрохимических конденсаторах [1, 2]. Преимуществами электрохимических двойнослойных конденсаторов являются высокая удельная энергия, которая сохраняется на протяжении сотен и даже тысяч зарядно-разрядных циклов, широкий температурный диапазон эксплуатации (-50÷60°С) и возможность достижения кулоновской эффективности, близкой к 100%. В качестве пористых углеродных материалов традиционно используют активированные угли и в последнее время углеродные нанотрубки и графеноподобные материалы [3, 4]. Наряду с перечисленными материалами развивается направление, связанное с активированными углеродными материалами, которые получают из углеродных предшественников физической или химической активацией. Химическая активация включает обработку предшественника активирующим агентом (NH₄OH, KOH, ZnCl₂, H₃PO₄, и т. д.) [5, 6], что позволяет получать активированный углеродный материал с хорошо контролируемыми характеристиками. Помимо широко распространенных природных полимеров (целлюлоза, лигнин, хитозан и др.) хорошие результаты были получены с синтетическими полимерами, в том числе содержащими гетероатомы, такими как полианилин (ПАни), полипиррол и полиакрилонитрил [7–13]. В работе [14] была предложена простая и эффективная методика синтеза активированного углеродного материала на основе полиакрилонитрила, пиролизованного инфракрасным (ИК) нагревом и активированного обработкой щелочью. Полученный активированный ИК-пиролизованный полиакрилонитрил (ИК-ПАНа), характеризующийся высокой удельной поверхностью (~2000 м²·г⁻¹), был испытан в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Достигнутая величина электрохимической емкости составила 210 Ф·г⁻¹. Можно предположить, что использование активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила в качестве модификатора гибридного электрода на основе полианилина может существенно улучшить электрохимические характеристики электрода за счет вклада двойнослойной емкости, обусловленной высокоразвитой поверхностью активированного углеродного материала.

Цель работы — получение композитных покрытий полианилин-активированный ИК-пиролизованный полиакрилонитрил на поверхности анодированной графитовой фольги и исследование электрохимического поведения гибридных электродов для суперконденсаторов на их основе.

Экспериментальная часть

В работе использовали полоски графитовой фольги (ООО Унихимтех) толщиной 0.6 мм из одной партии поставщика, полученной методом холодной прокатки терморасширенного графита без связующего [15]. Муравьиную кислоту (х.ч.), анилин (ч.д.а.), акрилонитрил (99+%), дитионит натрия (х.ч.), персульфат аммония (х.ч.) использовали без дополнительной очистки.

Получение активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила. Полиакрилонитрил (среднечисленная молекулярная масса $M_n = 79\,000$, отношение к средневесовой молекулярной массе $M_w/M_n = 3.54$)

получали с использованием персульфата аммония и дитионита натрия в водной среде при 60°С. Для получения активированного углеродного материала сначала полиакрилонитрил подвергали термической обработке под действием ИК-излучения на воздухе при 200°С в течение 20 мин. Полученный порошок пропитывали водным раствором гидроксида калия с массовым отношением порошка полиакрилонитрила к КОН, равным 1. Суспензию выдерживали при комнатной температуре 24 ч, после чего последовательно сушили в термо- и вакуумном шкафу при 70 и 120°С соответственно до постоянной массы. Далее проводили отжиг при 800°С в азотной атмосфере в течение 2 мин в печи ИК-отжига [16]. Скорость нагрева 50 град мин⁻¹. Полученный активированный ИК-пиролизованный полиакрилонитрил промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и сушили при 120°С до постоянной массы.

Получение электроактивных покрытий на основе полианилина и композита полианилин-активированный ИК-пиролизованный полиакрилонитрил на анодированной графитовой фольге. Полианилин синтезировали в стандартных условиях окислительной полимеризации [17]. В качестве окислителя использовали персульфат аммония. ПАни-ИК-ПАНа готовили смешением раствора полианилина в муравьиной кислоте с рассчитанным количеством активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила. Предварительно навеску активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (7 мас% от массы полимера) тщательно растирали в ступке. Проводили обработку общей смеси ультразвуком в течение 1.5 ч при охлаждении до 4-5°С. Образовавшуюся суспензию ПАни-ИК-ПАНа в муравьиной кислоте (для электрода Э1) и раствор полианилина в муравьиной кислоте (для электрода Э2) наносили несколькими слоями на 1 см² поверхности анодированной графитовой фольги, методика приготовления которой из графитовой фольги подробно описана в [18, 19]. Количество активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила в составе композитного материала ПАни-ИК-ПАНа составляло 7 мас%. Суспензия хорошо впитывалась поверхностью фольги. Электроды сушили до постоянной массы и по разности масс до и после пропитки определяли массу нанесенного покрытия, которая составила 0.57 мг, из которых 0.04 мг приходится на активированный ИК-пиролизованный полиакрилонитрил и 0.53 мг на полианилин.

Электрохимические исследования в потенциодинамическом или гальваностатическом режиме проводили на потенциостате PS-7 (Элинс, Россия) в герметичной трехэлектродной ячейке в протонном электролите 1 М H₂SO₄. Все потенциалы приведены относительно Ag/AgCl электрода сравнения. Вспомогательным электродом служила стеклоуглеродная пластина площадью 1 × 5 см.

Удельную электрохимическую емкость ($\Phi \cdot cm^{-2}$) рассчитывали по формуле $C_{yq} = it\Delta V^{-1}$, где i — удельная плотность тока ($A \cdot cm^{-2}$); t — время разряда (c); ΔV — область потенциалов (B), в которой происходит разряд. Для расчета электрохимической емкости в единицах $\Phi \cdot r^{-1}$ использовали значение удельной плотности тока в единицах $A \cdot r^{-1}$. Кулоновскую эффективность η определяли как отношение времени разряда к времени заряда согласно формуле $\eta = t_{pa3p} \cdot t_{3ap}^{-1} \cdot 100$.

Электронно-микроскопические исследования осуществляли на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе Supra 25 (Zeiss) с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCA Energy (Oxford Instruments). Разрешение на получаемых изображениях составляет 1–2 нм.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) высокого разрешения C1s и N1s регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа Specs PHOIBOS 150 MCD, рентгеновская трубка с магниевым анодом (Mg_{Ka}-излучение, 1253.6 эВ). При регистрации спектров вакуум в камере спектрометра не превышал $3 \cdot 10^{-9}$ мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий — с шагом 0.05 эВ.

Измерение площади удельной поверхности активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила проводили на адсорбционном анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics Instrument Corp.).

Ультразвуковое диспергирование осуществляли с использованием гомогенизатора МЭФ93.Т (МЭЛФИЗ Ультразвук, Россия).

Обсуждение результатов

Электрохимическое поведение композитного покрытия на основе полианилина и активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила на анодированной графитовой фольге (электрод Э1). Активированный ИК-пиролизованный полиакрилонитрил характеризуется высокоразвитой поверхностью, удельная площадь которой $S_{yq} = 2438 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, объем пор 1.01 см³·г⁻¹. Анодный E_A и катодный E_K пики на исходной циклической вольтамперограмме электрода Э1 соответственно 280 и 67 эВ (рис. 1, *a*). $\Delta E_{A-K} = E_A - E_K$ составляет 213 эВ.

Для исследования стабильности работы электрода были проведены четыре последовательные серии зарядно-разрядных испытаний со скоростями развертки потенциала 20, 50, 100 и 200 мВ·с⁻¹ по 500 циклов в каждой серии. Испытания показали практически полное отсутствие потери емкости в исследуемом композитном материале. Величина тока остается практически постоянной на протяжении всех 500 циклов (рис. 1, δ) при скорости развертки потенциала 100 мВ·с⁻¹.

Электрохимические характеристики электрода Э1 зависят от интервала циклирования. С увеличением анодного предела редокс-пары пиков $E_{\rm A} = 280 \text{ MB}$, $E_{\rm K} = 67 \text{ мB}$ (анодный потенциал 0.7 В) сдвигаются в анодную область до $E_{\rm A}$ = 559 мВ, $E_{\rm K}$ = 452 мВ (анодный потенциал 1.0 В). При этом ΔE_{A-K} уменьшается от 213 до 107 мВ (рис. 1, в). При сдвиге анодного потенциала от +0.7 до +0.8 В наблюдается снижение интенсивности анодного А и катодного Б пиков с одновременным появлением новых пиков А* и Б* (рис. 1, в). При дальнейшем увеличении анодного потенциала такая перестройка происходит достаточно быстро, и в окончательном виде на циклической вольтамперограмме пики А и Б практически исчезают, регистрируются новые пики A^* и E^* с минимальным значением $\Delta E_{A-K} = 107$ мВ. После возвращения к исходному интервалу потенциалов циклирования $(-0.2 \div +0.7 \text{ B})$ (рис. 1, *a*) обнаружено, что площадь конечной циклической вольтамперограммы увеличилась на 14% по сравнению с площадью исходной вольтамперограммы. Значения кулоновской эффективности для электрода Э1 составляют 97-98%.

Уменьшение разности потенциалов до $\Delta E_{A-K} = 107$ мВ, возможно, связано с упорядочением структуры композитного покрытия ПАни-ИК-ПАНа на поверхности и в порах активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила, причиной которого явилось постепенное проникновение полианилина в поры активированного ИКпиролизованного полиакрилонитрила во время движения ионов и электролита. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые (рис. 2, а) позволили рассчитать значения удельной электрохимической емкости Суд электрода Э1 при различных плотностях тока. При плотности тока i = 2 мА см⁻² C_{va} составляет $0.78 \Phi \cdot \text{см}^{-2} (1296 \Phi \cdot \text{г}^{-1})$ и $0.89 \Phi \cdot \text{см}^{-2} (1462 \Phi \cdot \text{г}^{-1})$ до и по завершении всех исследований соответственно (рис. 2, б).

Следует отметить, что форма циклической вольтамперограммы электрода Э1 после всех проведенных



Рис. 1. Электрохимические характеристики электрода на основе полианилина и активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (масса нанесенного композитного слоя на основе полианилина и активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила 0.57 мг).

a) *1* — начальная циклическая вольтамперограмма, *2* — конечная циклическая вольтамперограмма и соответствующие значения удельной электрохимической емкости *C*_{уд}; *б*) 500 циклов заряда–разряда со скоростью 100 мВ·с⁻¹; *в*) зависимость вида циклической вольтамперограммы от анодного потенциала (*1* — 0.7, *2* — 0.8, *3* — 0.9, *4* — 1.0 В); *г*) зависимость тока от скорости развертки потенциала.



Рис. 2. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые электрода на основе полианилина и активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила в зависимости от плотности тока ($l - 2, 2 - 3, 3 - 4, 4 - 5 \text{ мA} \cdot \text{см}^{-2}$; $v = 20 \text{ мB} \cdot \text{c}^{-1}$, 1 M H₂SO₄) (*a*) и зависимость удельной электрохимической емкости от плотности тока (l - исход-ная, 2 - конечная) (δ).

исследований приобретает вид, характерный для конденсаторов (рис. 1, a, кривая 2), где основной вклад вносит заряжение двойного электрического слоя и снижены диффузионные ограничения, связанные с транспортом противоионов (анионов) [20]. С этим выводом согласуются и линейная зависимость величины тока от скорости циклирования (рис. 1, c), и линейная зависимость удельной электрохимической емкости от плотности тока (рис. 2, δ). Этот эффект интересен тем, что наполнитель — активированный ИК-пиролизованный полиакрилонитрил имеет низкую электропроводность, но заполнение пор полианилином и электролитом улучшает ионный транспорт и проводимость в композите.

Электрохимическое поведение покрытия на основе полианилина на анодированной графитовой фольге (электрод Э2). Исследование электрохимического поведения электрода на основе полианилина (электрод Э2), не содержащего активированный ИКпиролизованный полиакрилонитрил, и осажденного из раствора полианилина в муравьиной кислоте на поверхность анодированной графитовой фольги проводили аналогично тому, как это описано в предыдущем разделе. Как и для электрода Э1, имеет место изменение положения исходных редокс-пиков A и E, которые сдвигаются в анодную область (A^* и E^*) с увеличением анодного потенциала циклирования (рис. 3, a). При этом наблюдается уменьшение значения ΔE_{A-K} от 215 (циклическая вольтамперограмма I) до 113 мВ (циклическая вольтамперограмма 2).

Рассчитанные из зарядно-разрядных кривых (рис. 3, δ) значения C_{yg} составляют 0.42 $\Phi \cdot cm^{-2}$ (1148 $\Phi \cdot r^{-1}$) до циклирования и 0.41 $\Phi \cdot cm^{-2}$ (1126 $\Phi \cdot r^{-1}$) после всех испытаний. Таким образом, в процессе электрохимических испытаний электрода Э2 не происходит прироста суммарной емкости



Рис. 3. Электрохимические характеристики электрода на основе полианилина, нанесенного на анодированную графитовую фольгу.

a — начальная (1) и конечная (2) циклические вольтамперограммы; δ — зарядно-разрядные кривые, 20 мВ·с⁻¹, 1 М H₂SO₄; e — зависимость тока от скорости развертки потенциала; e — зависимость удельной емкости от плотности тока

 C_{yd} , как это наблюдалось при испытаниях электрода Э1. Присутствие высокопористого активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила в составе электрода Э1 приводит скорее всего к росту двойнослойной емкости электрода, что проявилось, как было показано выше, в приближении формы циклической вольтамперограммы к суперконденсаторной. Сопоставление характеристик электродов Э1 и Э2 приводит к заключению, что введение в состав композитного материала активированного ИКпиролизованного полиакрилонитрила повышает электрохимическую емкость нового гибридного материала электрода при длительном циклировании. Отсутствие для электрода Э2 линейной зависимости





Рис. 4. Микрофотографии покрытия на основе полианилина и активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (*a* — вид сверху, *б* — вид под углом); полианилинового покрытия (*в* — вид сверху, *г* — вид под углом, *д* — вид на разломе).

величины тока от скорости циклирования (рис. 3, *в*) и величины удельной емкости от плотности тока (рис. 3, *г*) в исследуемом интервале скоростей развертки потенциала свидетельствует о зависимости происходящих окислительно-восстановительных процессов для Э2 от диффузионных ограничений, связанных скорее всего с более плотной структурой полианилинового покрытия на анодированной графитовой фольге. Значения кулоновской эффективности для Э2 в исследуемом интервале плотностей тока составляют от 92 до 96%. Эти значения ниже, чем у Э1, что также может быть связано с диффузионными ограничениями при протекании редокс-процессов.

Морфологические особенности покрытий на основе полианилина и композита полианилин-активированный ИК-пиролизованный полиакрилонитрил на анодированной графитовой фольге. Различия в поведении электродов Э1 и Э2 могут быть связаны с морфологическими особенностями покрытий на анодированной графитовой фольге (рис. 4). Покрытие ПАни-ИК-ПАНа (рис. 4, а) имеет глобулярную морфологию с размером глобул от 100 нм до 1мкм. Возможно, так выглядят частицы активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила, покрытые полианилином. Полианилиновое покрытие (рис. 4, в) имеет вид мелкодисперсного, но более плотного, чем ПАни-ИК-ПАНа, зернистого материала с размером частиц менее 100 нм. Гомогенный раствор полианилина в муравьиной кислоте при осаждении на анодированной графитовой фольге образует достаточно плотное покрытие, оставаясь однородным плотным слоем только на ее поверхности (рис. 4, г, д). Покрытие ПАни–ИК-ПАНа также находится только на поверхности (рис. 4, б), однако имеет рыхлую структуру, где частицы активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила покрыты тонким слоем полимера, что приводит к увеличению поверхности и соответственно к росту двойнослойной емкости. Плотное полианилиновое покрытие (рис. 4, г) является труднодоступным для электролита, редокс-процессы в электроде Э2 затрудняются, и не наблюдается увеличения Суд в процессе испытаний электрода.

Выводы

Включение в состав композитного покрытия на активированной графитовой фольге высокопористого углеродного материала на основе ИКпиролизованного полиакрилонитрила приводит к повышению электрохимической емкости и стабильности работы электрода для сернокислотного суперконденсатора. Такое включение достигается нанесением покрытия на анодированную графитовую фольгу из раствора полианилина в муравьиной кислоте, содержащего тонкую суспензию частиц дисперсного активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила.

Использование в качестве токоотвода шероховатой анодно-активированной графитовой фольги улучшает адгезию композитного покрытия к нему и электронную и ионную проводимость на границе электрод– электролит, что в свою очередь приводит к увеличению вклада заряжения двойного электрического слоя в электрохимическую емкость и позволяет повысить токи заряда–разряда.

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с госзаданием Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН и госзаданием Института проблем химической физики РАН АААА-А19-119071190044-3.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. В. Абаляева — проведение электрохимических исследований, анализ экспериментальных данных, написание текста рукописи; Г. В. Николаева — приготовление электродов для электрохимических испытаний; М. Н. Ефимов — разработка метода синтеза активированного углеродного материала, его приготовление, анализ экспериментальных данных, подготовка рукописи к публикации; О. Н. Ефимов анализ экспериментальных данных, написание текста рукописи, обзор публикаций; Н. Н. Дремова проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии; Г. П. Карпачёва — концепция статьи, анализ экспериментальных данных, написание рукописи; Д. Г. Муратов — синтез полиакрилонитрила, анализ экспериментальных данных.

Информация об авторах

Абаляева Валентина Васильевна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5930-862X Николаева Галина Васильевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2076-7052 Ефимов Михаил Николаевич, к.х.н.,

- ORCID: http://orcid.org/0000-0001-7996-474X Ефимов Олег Николаевич, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1505-2730 Дремова Надежда Николаевна, к.ф.-м.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5192-9790 Карпачева Галина Петровна, д.х.н., проф.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4582-8226 Муратов Дмитрий Геннадьевич, к.т.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4865-288X

Список литературы

- Inagaki M., Konno H., Tanaike O. Carbon materials for electrochemical capacitors // J. Power Sources. 2010. V. 195. N 24. P. 7880–7903. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.036
- [2] Qu D. Studies of the activated carbons used in doublelayer supercapacitors // J. Power Sources. 2002. V. 109. P. 403–411.
 - https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00108-8
- [3] Sharma P., Bhatti T. S, A review on electrochemical double-layer capacitors // Energy Convers. Manage. 2010. V. 51. P. 2901–2912. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031
- [4] Shulga Y. M., Baskakov S. A., Abalyaeva V. V., Efimov O. N., Shulga N. Y., Michtchenko A., Lartundo-Rojas L., Moreno-L. A. R., Cabañas-Moreno J. G., Vasilets V. N. Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets // J. Power Sources. 2013. V. 224. P. 195–201.
 - https:/doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.105
- [5] Zhao J., Tang Zh., Qiu Y., Gao X., Wan J., Bi W., Shen Sh., Yang J. Porous crumpled graphene with improved specific surface area based on hydrophilic pre-reduction and its adsorption performance // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 8108–8120. https:/doi.org/10.1007/s10853-018-03288-5
- [6] Lu Y., Zhang S., Yin J., Bai C., Zhang J., Li Y., Yang Y., Ge Zh., Zhang M., Wei L., Ma M., Ma Y., Chen Y. Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors // Carbon. 2017. V. 124. N 1. P. 64–71.

https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.044

- [7] *Ioannidou O., Zabaniotou A.* Agricultural residues as precursors for activated carbon production // Renewable Sustainable Energy Rev. 2007. V. 11. P. 1966–2005. https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013
- [8] Khezami L., Chetouani A., Taouk B., Capart R. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan // Powder Technol. 2005. V. 157. P. 48–56. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.05.009

- [9] Phan N. H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications // Carbon. 2006. V. 44. P. 2569– 2577. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.048
- [10] Hu Y., Wang H., Yang L., Liu X., Zhang B., Liu Y., Xiao Y., Zheng M., Lei B., Zhang H., Fu H. Preparation of chitosan-based activated carbon and its electrochemical performance for EDLC // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. N 6. P. H321–H326. https://doi.org/10.1149/2.062306jes
- [11] Chen T., Pan L., Loh T. A. J., Chua D. H. C., Yao Y., Chen Q., Li D., Qin W., Sun Z. Porous nitrogen-doped carbon microspheres as anode materials for lithium ion Batteries // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 14931– 14935. https://doi.org/10.1039/C4DT01223B
- [12] Lu W., Marta S., Robert F. A. B. M., Gleb Y. Polypyrrole-derived activated carbons for highperformance electrical double-layer capacitors with ionic liquid electrolyte // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 22. P. 827–834.

https://doi.org/10.1002/adfm.201101866

- Shen W., Fan W. Nitrogen-containing porous carbons: Synthesis and application // J. Mater. Chem. A. 2013.
 V. 1. P. 999–1013. https://doi.org/10.1039/C2TA00028H
- [14] Efimov M. N., Sosenkin V. E., Volfkovich Yu. M., Vasilev A. A., Muratov D. G., Baskakov S. A., Efimov O. N., Karpacheva G. P. Electrochemical performance of polyacrylonitrile-derived activated carbon prepared via IR pyrolysis // Electrochem. Commun. 2018. V. 96. P. 98–102. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.10.016
- [15] Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S. G. Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation // New Carbon Mater. 2012. V. 27. N 1. P. 12–18. https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60001-8.
- [16] Efimov M. N., Vasilev A. A., Muratov D. G., Baranchikov A. E., Karpacheva G. P. IR radiation assisted preparation of KOH-activated polymerderived carbon for methylene blue adsorption // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. N 6. P. 103514. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103514
- [17] Tzou K., Gregory R. V. Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions // Synth. Met. 1992. V. 1992. P. 267–277. https://doi.org/10.1016/0379-6779(92)90367-R
- [18] Абаляева В. В., Николаева Г. В., Кабачков Е. Н., Ефимов О. Н. Исследование влияния подложки из стеклоуглерода и активированной графитовой фольги на электрохимическое поведение композитных покрытий на основе полианилина и его N-замещенных производных // Электрохимия 2019. T. 55. № 8. С. 948–960.

https://doi.org/10.1007/s10853-018-03288-5 [*Abalyaeva V. V., Nikolaeva G. V., Kabachkov E. N., Efimov O. N.* The Effect of supports of glassy-carbon and activated graphite foil on the electrochemical behavior of composite coatings based on polyaniline and its N-substituted derivatives // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. N 8. P. 745–755. https://doi.org/10.1134/S1023193519080020].

- [19] Ambrosi A., Pumera M. Exfoliation of layered materials using electrochemistry // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 7213–7224. https://doi.org/10.1039/C7CS00811B
- [20] Volfkovich Y. M., Bograchev D. A., Rychagov A. Y., Sosenkin V. E., Chaika M. Y. Supercapacitors with carbon electrodes. Energy efficiency: Modeling and experimental verification // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 2771–2779. https://doi.org/10.1007/s10008-015-2804-0