

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТРУКТУРНО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КОРЫ ОСИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ХЛОРИДАМИ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА

© С. И. Цыганова, А. С. Романченко, О. Ю. Фетисова, Г. Н. Бондаренко, Г. П. Скворцова, И. В. Королькова, О. П. Таран

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 20 сентября 2019 г.

После доработки 28 ноября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Изучена возможность использования коры осины, модифицированной хлоридами цинка и железа, для получения высокопористых материалов со специальными свойствами. Выявлено влияние температуры обработки и модификаторов на структурные и электрохимические параметры углеродсодержащего продукта. При карбонизации коры осины, модифицированной $ZnCl_2$, получен материал с удельной поверхностью до $1350 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, содержащий кристаллическую фазу оксида цинка; при использовании смеси коры осины с $FeCl_3$ получен материал с удельной поверхностью до $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, содержащий магнетит и маггемит; модифицирование коры двумя реагентами — хлоридами цинка и железа позволило создать высокопористый продукт с ферромагнитными свойствами. Определена кажущаяся емкость образцов, карбонизованных при 800°C , которая составляет $150\text{--}400 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Предполагается потенциальная возможность использования полученных материалов в электрохимических устройствах.

Ключевые слова: карбонизация; кора осины; хлориды цинка и железа; удельная поверхность; емкость

DOI: 10.31857/S0044461820050072

Древесная кора относится к основным отходам лесоперерабатывающих предприятий, ежегодные объемы отвалов которой создают серьезную экологическую проблему и пожароопасность [1–3]. В частности, кора осины почти не находит промышленного применения ввиду низкой механической прочности, высокой влажности и зольности. Ее используют в основном для получения биологически активных веществ и кормовых продуктов [1, 4].

Одним из основных способов повышения эффективности использования коры в качестве топлива, а также создания на ее основе электродных и пористых материалов является превращение древесной биомассы в полезные продукты посредством пиролиза. Несмотря на большое число работ, посвященных пиролизу древесины и синтезу углеродных материалов на ее основе [5–10], исследований по термохими-

ческому превращению коры в углеродные продукты немного [11–14].

Химическая активация коры неорганическими реагентами может быть эффективным способом получения пористых композиционных материалов. Так, каталитическая активация хлоридами цинка и железа используется при твердофазном пиролизе углеродсодержащих материалов. Детальный механизм воздействия на биомассу указанных хлоридов до сих пор недостаточно изучен. В работах [6, 13] авторы отмечают, что модифицирование древесины разных пород хлоридом цинком и последующая карбонизация не только формирует пористую структуру материала, но и позволяет получить оксид цинка/углеродные композиты, которые находят применение при создании газовых сенсоров, биосенсоров и суперконденсаторов [14–18]. Диспергированные частицы

ZnO в углеродной матрице обеспечивают повышенную электрохимическую активность за счет лучшего транспорта электронов, а также более глубокое проникновение ионов электролита в высокопористую матрицу [15, 16, 18]. Добавки железосодержащих солей в лигниноцеллюлозное сырье могут придать материалу ферромагнитные свойства, что представляет интерес при разделении и концентрировании веществ [19–21], а также при создании электрохимических ячеек [22]. Авторы [22] синтезировали нанокомпозит (rGO/Fe₃O₄/AC), состоящий из ультрадисперсных частиц Fe₃O₄ (~10 нм), полностью покрытых аморфным углеродом и инкапсулированным графеноксидом. В этом ракурсе получение новых материалов путем модифицирования коры солями цинка и железа и изучение ее структурной трансформации, а также исследование электрохимических свойств полученных композитов в процессе карбонизации представляет особый интерес.

Цель работы — получение пористых углеродных материалов из коры осины, модифицированной хлоридами цинка и железа, а также изучение влияния температуры и модификаторов на структурные и электрохимические характеристики получаемого продукта.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали кору осины (КО) фракции менее 1.0 мм с зольностью 4.6%. Модифицирование коры проводили путем пропитки водными растворами хлорида цинка и (или) хлорида железа. Массовое соотношение КО:FeCl₃ и КО:ZnCl₂ составляло 1:1. Последовательной пропиткой коры двумя реагентами был приготовлен образец, для которого массовое соотношение коры осины к ZnCl₂ и FeCl₃ 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, подаваемого со скоростью 130 см³·мин⁻¹. Нагрев проходил в программном режиме со скоростью 10 град·мин⁻¹ до температур 400 и 800°C с выдержкой при конечной температуре 30 мин. Получаемый твердый продукт промывали водой в течение 1.5 ч при температуре 60°C до достижения pH 6–7 промывных вод с последующей сушкой до постоянной массы.

Содержание углерода и водорода в исходных и карбонизованных образцах определяли по ГОСТ 2408.1–95 «Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода».

Удельную поверхность полученных продуктов после водной отмывки измеряли методом тепловой десорбции азота на анализаторе Газометр-1. Термический анализ образцов проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter при нагревании образцов до конечной температуры 800°C в токе гелия, подаваемого со скоростью 40 см³·с⁻¹. Идентификацию кристаллических фаз в твердом продукте определяли на основе анализа дифракционной картины, регистрируемой дифрактометром ДРОН-3.

Измерение вольт-амперных характеристик твердых продуктов проводили на потенциостате Р 30 SM, используя метод циклической вольтамперометрии. В качестве электролита использовали водный раствор гидроксида калия (3 М КОН). Детальное описание измерений представлено в работе [6].

Циклические вольт-амперограммы (ЦВА) карбонизованных образцов, полученных при температурах 400 и 800°C, измерены при скорости развертки 20 мВ·с⁻¹ с тремя циклами развертки.

Кажущуюся удельную емкость образца рассчитывали по формуле [23]

$$C_{\text{уд}} = \int_{U_0}^{U_1} IdU / (m \cdot v \cdot \Delta U),$$

где $C_{\text{уд}}$ — удельная емкость, пересчитанная на массу образца (Ф·г⁻¹); m — масса образца (г); v — скорость развертки потенциала (В·с⁻¹), I — электрический ток в интервале напряжений ΔU (А); ΔU — интервал напряжений, для которого проводится расчет удельной емкости (В).

Обсуждение результатов

Определение углерода и водорода в исследуемых образцах (см. таблицу) показывает, что наибольшее их количество содержится в исходной коре. Более низкое содержание углерода и водорода в модифицированных образцах обусловлено наличием минеральной составляющей. После карбонизации при 400°C во всех образцах увеличивается содержание углерода и уменьшается содержание водорода.

Для продукта, полученного при карбонизации модифицированных образцов, характерно повышение содержания углерода на 65–80%, а для углеродного продукта, полученного из немодифицированной коры, — всего на 24% по сравнению с исходным его содержанием. Это может быть связано с удалением свободной и связанной воды из образцов, содержание которой в модифицированных образцах выше ввиду высокой гигроскопичности хлоридов цинка и железа.

Содержание углерода и водорода в образцах, полученных при температурах 25, 400 и 800°C

Образец	С, мас%			Н, мас%		
	25°C	400°C	800°C	25°C	400°C	800°C
Кора осины	45.8	60.0	68.2	5.4	3.6	1.9
KO-ZnCl ₂	23.1	79.1	91.6	3.4	3.3	1.3
KO-FeCl ₃	22.6	64.5	65.2	3.0	2.9	1.6
KO-ZnCl ₂ -FeCl ₃	15.5	74.1	82.6	3.5	2.9	1.4

Карбонизация образцов при температуре 800°C приводит к дальнейшему росту доли углерода и уменьшению доли водорода во всех образцах. Наибольшее содержание углерода обнаружено в продуктах, полученных из KO-ZnCl₂, KO-ZnCl₂-FeCl₃, что, по-видимому, вызвано удалением цинксодержащих соединений.

Интенсивное разложение коры осины при нагреве происходит в интервале температур 200–400°C (рис. 1). Наибольшая скорость потери массы (5 %·мин⁻¹) зарегистрирована при 350°C, что, по-видимому, вызвано деструкцией макромолекул в результате интенсивного разрушения 1,4-гликозидной, циклической –С–О–С– и части –С–С– связей по радикальному механизму [5].

Смещение пика интенсивного протекания процессов разложения на дифференциальных термогравиметрических кривых в низкотемпературную область, а также заметная высокотемпературная деструкция характерны для модифицированных образцов. При нагревании образца KO-FeCl₃ зарегистрированы три пика интенсивной потери массы — при температурах 91, 146 и 197°C. Для KO-ZnCl₂ наблюдаются два

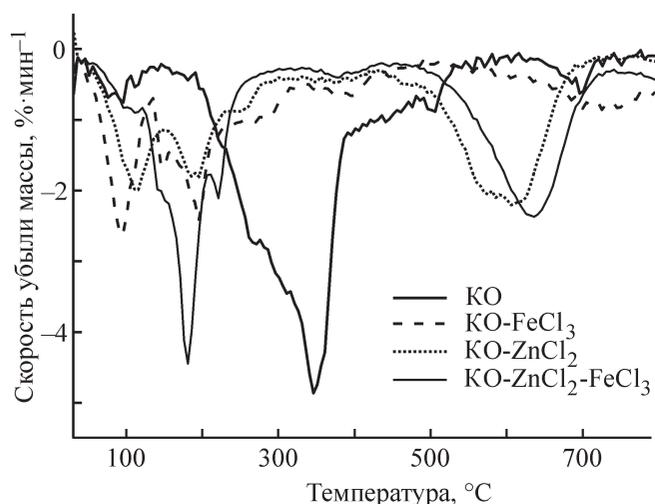


Рис. 1. Дифференциальные термогравиметрические кривые для образцов исходной и модифицированной ZnCl₂, FeCl₃ и ZnCl₂-FeCl₃ коры осины.

пика потери массы в низкотемпературной области — при 109, 180°C и интенсивный пик при 601°C. Для KO-ZnCl₂-FeCl₃ характерно существенное увеличение скорости убыли массы при температурах 179 и 631°C.

В области 90–150°C протекает десорбция физически адсорбированной влаги, а также дегидратация за счет образования H₂O из OH- и H-групп, связанных водородными связями, и локальной упорядоченности взаимного размещения макромолекул. Внутримолекулярная дегидратация с образованием –С=O и –С=C– связей протекает при температурах 150–240°C [5]. Таким образом, интенсивная потеря массы модифицированных образцов в области 90–150°C может быть обусловлена, с одной стороны, гигроскопичностью хлоридов цинка и железа, с другой — каталитическими свойствами модификаторов, которые могут уменьшить температуру процессов интенсивной деструкции макромолекул лигниноцеллюлозной массы.

Увеличение скорости деструкции образца коры с хлоридом цинка в высокотемпературной области может свидетельствовать об эмиссии цинксодержащих летучих продуктов, что косвенно подтверждается углеводородным анализом (см. таблицу).

Таким образом, при нагревании коры осины с добавками ZnCl₂ и ZnCl₂-FeCl₃ выявлены две температурные области интенсивного разложения — 90–250 и 500–700°C, для коры, модифицированной FeCl₃, основное интенсивное разложение наблюдается лишь в низкотемпературной области 90–250°C.

ИК-спектральный анализ карбонизованных образцов (рис. 2) показывает, что спектры всех образцов имеют сходную базовую структуру: интенсивная широкая полоса O–H-группы в области 3300–3600 см⁻¹, C–H-связи в интервале 2800–3000 см⁻¹ и полосы поглощения в области 500–1750 см⁻¹. Однако интенсивности полос в спектрах образцов, полученных при 400 и 800°C, существенно различаются. Так, интенсивность широкой полосы поглощения с максимумом 3428 см⁻¹, характеризующей адсорбированную воду и вовлечение OH-групп в меж-, внутримолекулярную

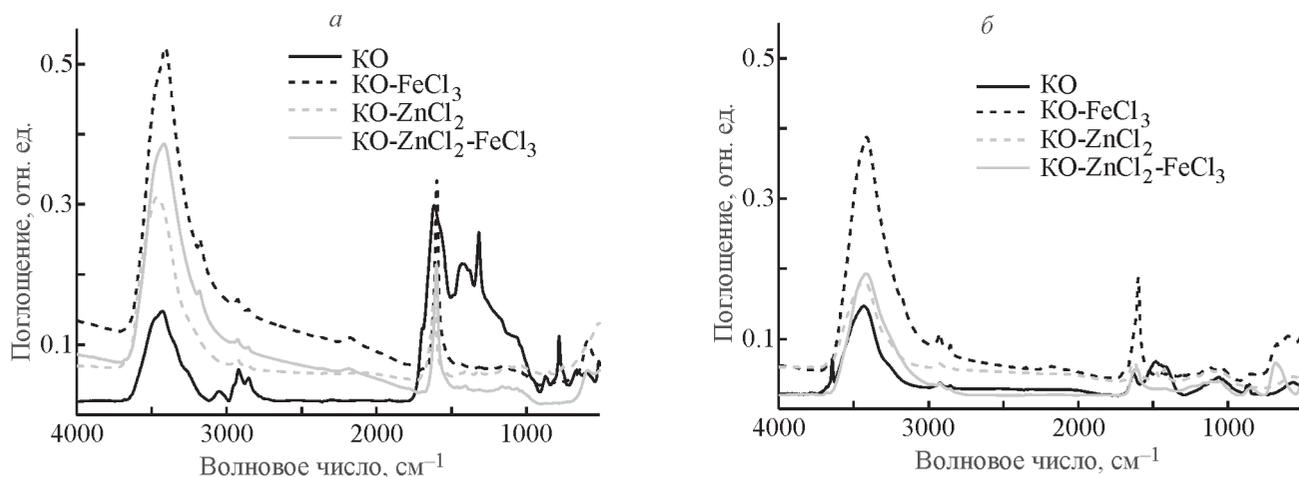


Рис. 2. ИК-спектры исходной и модифицированной коры осины, карбонизованной при 400 (а) и 800°C (б).

водородную связь [24], заметно выше в спектрах низкотемпературных продуктов, полученных из модифицированных образцов, особенно содержащих хлорид железа, что свидетельствует о наибольшей их гидрофильности.

Интенсивность полосы поглощения при 1595 см⁻¹, характеризующая одновременно возбужденное состояние воды и колебания С=C, С-O ароматического кольца в лигнине, существенно меньше в спектрах продукта, полученных при 800°C, чем при 400°C, т. е. низкотемпературные образцы имеют более сложный многофункциональный химический состав, чем высокотемпературные. Наблюдаемые высокочастотные максимумы в области 700–500 см⁻¹ в спектрах модифицированных образцов можно отнести к колебанию связи металл–углерод, металл–кислород.

Таким образом, карбонизованные модифицированные образцы представляют собой сложные комплексы, содержащие гидроксигруппы, замещенные алифатические, ароматические соединения, а

также оксиды металлов. При этом в низкотемпературных образцах преобладают внутрикомплексные гидроксосоединения, интенсивность в спектрах которых заметно меньше в высокотемпературных образцах.

Анализ минерального состава карбонизованных образцов выполнен методом рентгенофазового анализа (рис. 3). В дифрактограмме продукта из исходной коры, карбонизованной при 400°C, проявляются полосы оксалата кальция (рис. 3, а), которые, по всей видимости, характеризуют качественный состав зольной составляющей, содержащейся в исходной коре. Повышение температуры до 800°C приводит к разложению с образованием оксида кальция, который на воздухе легко гидратируется и проявляется на дифрактограмме в виде Ca(OH)₂ (рис. 3, б).

Спектр низкотемпературного продукта, полученного из коры с добавкой ZnCl₂, имеет рассеянное гало в области ~25°, свидетельствующее о присутствии аморфно-кристаллической структуры углерода, и

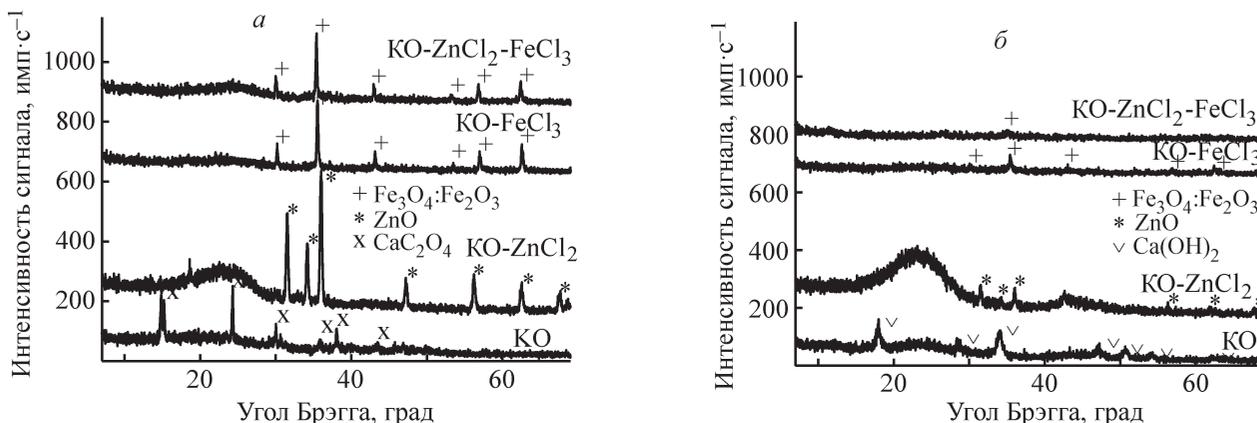


Рис. 3. Дифрактограммы исходной и модифицированной коры осины, карбонизованной при 400 (а) и 800°C (б).

четкие пики кристаллической фазы со структурой ZnO ($d = \text{JCPDS}$). В спектре высокотемпературного продукта наблюдаются интенсивное углеродное гало и слабые линии фазы ZnO.

Рентгенограмма низкотемпературных образцов коры осины с добавками FeCl_3 и $\text{ZnCl}_2\text{-FeCl}_3$ свидетельствует о заметном содержании фазы со структурой магнетита и маггемита. В дифрактограммах высокотемпературных образцов содержание этой фазы незначительно. Тем не менее обнаружено, что продукты, полученные при разных температурах из коры с добавкой FeCl_3 , легко притягиваются магнитом, т. е. обладают ферромагнитными свойствами.

Таким образом, продукты, полученные из модифицированных образцов, содержат кристаллическую фазу оксидов металлов, причем в низкотемпературных образцах ее заметно больше, чем в высокотемпературных, что свидетельствует о ее разложении и удалении в виде летучих продуктов в процессе высокотемпературного пиролиза. Важно отметить, что продукт, полученный из смеси коры и ZnCl_2 , помимо цинксоодержащей кристаллической фазы содержит аморфно-кристаллическую фазу углерода, а продукт, полученный из железосодержащих образцов, обладает ферромагнитными свойствами.

Поскольку хлориды цинка и железа являются катализаторами активации углеродсодержащих материалов, весьма важно изучить пористую структуру полученных продуктов, в частности, определить их удельную поверхность (рис. 4). Удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) продукта, полученного из исходной коры, оказалась невелика и составила $1\text{--}27 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Для карбонизованных модифицированных образцов удельная поверхность существенно выше. Так, наибольшие величины $S_{\text{БЭТ}}$ (1156 и $1384 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) характерны для продуктов, полученных из композитов смеси коры осины с ZnCl_2 и $\text{ZnCl}_2\text{-FeCl}_3$ при температуре 400°C . Можно предположить, что высокие величины удельной поверхности образцов, полученных из модифицированных образцов, особенно цинксоодержащих, обусловлены не только более низкотемпературной деструкцией смеси (рис. 1) и образованием кристаллических фаз (рис. 3), но и удалением водорастворимых фрагментов, которые раскрывают пористую структуру материалов.

Высокотемпературные продукты имеют более низкие значения удельной поверхности, что скорее всего обусловлено высокотемпературной поликонденсацией и процессами упорядочения структуры, в результате которых происходит формирование продукта с меньшей удельной поверхностью.

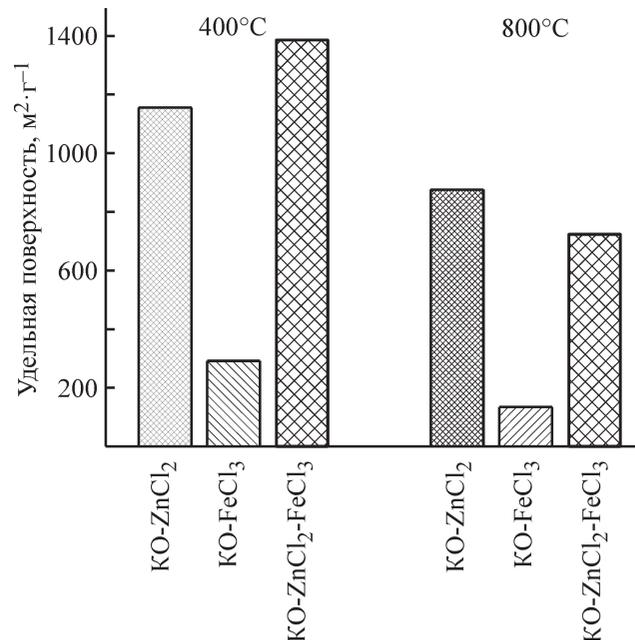


Рис. 4. Гистограмма удельной поверхности модифицированной коры, карбонизованной при температурах 400 и 800°C .

Таким образом, модификация и последующая карбонизация коры позволяет получать высокопористые материалы, причем модификатор или (и) температура нагрева оказывает существенное влияние на пористую структуру конечного продукта.

Активированные угли широко используются в качестве электродов, на их основе разрабатывают композиционные углеродные структуры для создания электрохимических конденсаторов. Поэтому представляло интерес изучить электрохимическое поведение полученных материалов, используя метод циклической вольтамперометрии, и определить их удельную емкость, которая зависит не только от электропроводности, но и пористости материала.

Низкотемпературные образцы практически не пропускают ток, т. е. являются диэлектриками в интервале потенциалов $-350\div 150 \text{ мВ}$ (рис. 5, а). ЦВА-кривые высокотемпературных образцов (рис. 5, б) имеют симметричную форму, близкую к псевдопрямоугольной, что характеризует электростатическую емкость двойного слоя и электрохимическую псевдоемкость. Высокие значения удельной поверхности образцов практически не влияют на емкостные характеристики материала, но зависят от температуры нагрева и электропроводности материала. Можно отметить, что полученные материалы можно отнести к микропористым, объем микропор которых составляет до

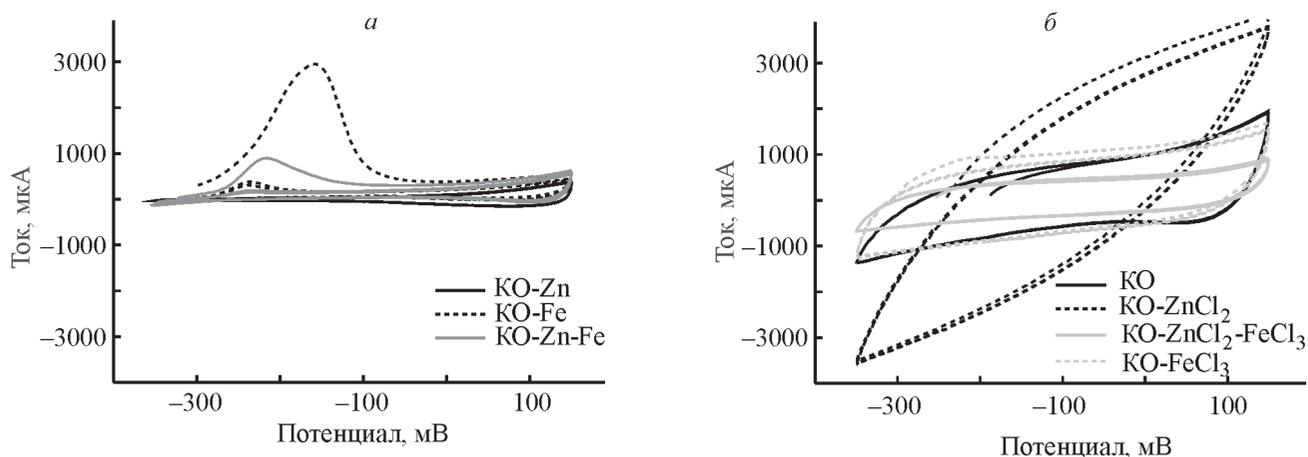


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма образцов, карбонизованных при температурах 400 (а) и 800°С (б). Электролит 3 М КОН, скорость развертки потенциала 20 мВ·с⁻¹, 3 цикла развертки.

0.5 см³·г⁻¹ [25], основную же роль в переносе электронов в двухслойной емкости играют мезопоры в материале [26].

ЦВА-кривая продукта (рис. 5, б), полученного из смеси коры с хлоридом цинка, заметно отличается от ЦВА-кривых других образцов, что может быть вызвано присутствием аморфно-кристаллической фазы углерода (рис. 3). Кажущиеся удельные емкости для высокотемпературных образцов, рассчитанные для ЦВА, полученных при скорости развертки 20 мВ·с⁻¹ в интервале -350÷150 мВ, оказались достаточно высоки и составили для продуктов из исходной коры осины — 281 Ф·г⁻¹, из смеси коры с ZnCl₂ — 405, из смеси коры с FeCl₃ — 329, из смеси коры с ZnCl₂-FeCl₃ — 147 Ф·г⁻¹, что свидетельствует об образовании электрохимически активных групп на поверхности образца, которые облегчают диффузию ионов электролита во внутренние слои материала. Наибольшие значения интегральной поверхности ЦВА и кажущейся удельной емкости характерны для образцов, полученных из коры с ZnCl₂. Предполагается, что это может быть связано с формированием наиболее «дефектной» структуры (рис. 3), включающей кристаллическую фазу оксида цинка и аморфно-кристаллического углерода, которые способствуют увеличению электропроводности и соответственно отклонению от псевдопрямоугольной формы ЦВА-кривой.

Таким образом, на основе коры осины можно не только создавать высокопористые материалы с ферромагнитными свойствами, но и получать электродный материал с высокой кажущейся емкостью, которые потенциально можно использовать в электрохимических конденсаторах.

Выводы

Результаты исследования процесса термохимического превращения коры осины с анализом структурных изменений и электрохимических параметров продуктов показали, что химическая активация коры хлоридами цинка, железа с последующей карбонизацией позволяет получить высокопористые углеродсодержащие материалы с удельной поверхностью до 1384 м²·г⁻¹ и с кажущейся емкостью до 405 Ф·г⁻¹. Образование кристаллических фаз оксидов цинка и железа в продуктах карбонизации модифицированной коры способствует образованию пористого ферромагнитного материала, что является весьма полезным при разделении и сборе ценных и (или) вредных веществ. Достаточно высокая емкость полученных материалов свидетельствует о возможности их использования в электрохимических устройствах. Это является хорошей отправной точкой для обсуждения и дальнейших исследований по созданию композитов на основе коры осины.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за помощь в работе Красноярскому региональному центру коллективного пользования СО РАН.

Информация об авторах

Цыганова Светлана Ивановна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1815-8450>

Романченко Александр Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2985-3886>

Фетисова Ольга Юрьевна, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8610-5932>
Бондаренко Галина Николаевна,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6637-7594>
Скворцова Галина Павловна,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1581-3843>
Королькова Ирина Викторовна,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8021-463>
Таран Оксана Павловна, д.х.н., проф., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-3929-9786>

Список литературы

- [1] *Соболева С. В., Ченцова Л. И., Воронин В. М.* Переработка коры осины с получением биологически активных веществ и кормовых продуктов: монография. Красноярск: СибГТУ, 2013. С. 3–77.
- [2] *Kharouk V. I., Middleton E. M., Spencer S. L., Rock B. N., Williams D. L.* Aspen bark photosynthesis and its significance to remote sensing and carbon budget estimates in the boreal ecosystem // *Water, Air and Soil Pollution*. 1995. V. 82. P. 483–497.
- [3] *Pasztory Z., Mohacsine I. R., Gorbacheva G., Borcsok Z.* The utilization of tree bark // *Bioresources*. 2016. V. 11. N 3. P. 7859–7888.
- [4] *Соболева С. В., Литовка Ю. А.* Переработка после экстракционных остатка коры с получением кормовых продуктов // *Химия раст. сырья*. 2011. Т. 2. С. 83–86.
- [5] *Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.* Activated Carbon. Elsevier Ltd, 2006. P. 3–536.
- [6] *Цыганова С. И., Романченко А. С., Фетисова О. Ю., Мазурова Е. В., Бондаренко Г. Н.* Структура и электрохимические свойства пористого материала на основе древесины осины // *СФУ. Химия*. 2018. Т. 2. № 11. С. 281–290. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0075>
- [7] *Tsyganova S. I.* Thermal treatment of sawdust and coal-tar pitch mixture to produce porous carbon materials by chemical activation // *J. Wood Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 77–82. <https://doi.org/10.1007/s00226-012-0490-y>
- [8] *Swarnalatha S., Kumar A. G., Sekaran G.* Electron rich porous carbon/silica matrix from rice husk and its characterization // *J. Porous Mater.* 2009. V. 16. P. 239–245. <https://doi.org/10.1007/s10934-008-9192-0>
- [9] *Xu C., Strømme M.* Sustainable porous carbon materials derived from wood-based biopolymers for CO₂ capture // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. N 1:103. P. 1–13. <https://doi.org/10.3390/nano9010103>
- [10] *Peng X., Zhang L., Chen Z., Zhong L., Zhao D., Chi X., Zhao X., Li L., Lu L., Leng K., Liu C., Liu W., Tang W., Loh K. P.* Hierarchically porous carbon plates derived from wood as bifunctional ORR/OER electrodes // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201900341>
- [11] *Zhang J., Zhang W.* Preparation and characteristics of activated carbon from wood bark and its use for adsorption of Cu (II) // *Mater. Sci. (Medziagotyra)*. 2014. V. 20. N 4. P. 474–478. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.20.4.6400>
- [12] *Микова Н. М., Фетисова О. Ю., Иванов И. П., Павленко Н. М., Чесноков Н. В.* Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры осины // *Химия раст. сырья*. 2017. Т. 4. С. 53–64. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2017042018>
- [13] *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>].
- [14] *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 // *Eng. J.* 2017. V. 21. N 5. P. 1–15. <https://doi.org/10.4186/ej.2017.21.5.1>
- [15] *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. Mater. Today*. 2017. V. 7. P. 212–221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2017.03.006>
- [16] *Wang H., Yu S., Xu B.* Hierarchical porous carbon materials prepared using nano-ZnO as a template and activation agent for ultrahigh power supercapacitors // *Chem. Commun. (Camb)*. 2016. V. 20. N 52. P. 11512–11515. <https://doi.org/10.1039/C6CC05911B>
- [17] *Guetche Y., Bordjiba T., Bouguerne B., Nabeti Z., Mahmoudi O., Lemzademi A.* Development of composite material based on porous microfibrillar carbon and zinc oxide for energy storage application // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. V. 12. P. 1874–1884. <https://doi.org/10.20964/2017.03.37>
- [18] *Borgohain R., Li J., Selegue J. P., Cheng Y.-T.* Electrochemical study of functionalized carbon nano-onions for high-performance supercapacitor electrodes // *J. Phys. Chem. C*. 2012. P. 15068–15075. <https://dx.doi.org/10.1021/jp301642s>
- [19] *Banerjee A., Gokhale R., Bhatnagar S., Jog J., Bhardwaj M., Lefez B.* MOF derived porous carbon–Fe₃O₄ nanocomposite as a high performance, recyclable environmental superadsorbent // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 19694–9699. <https://doi.org/10.1039/C2JM33798C>

- [20] *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>
- [21] *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>
- [22] *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>
- [23] *Raghu M.* Nanostructured arrays for sensing and energy storage applications. University of Kentucky Doctoral Dissertations, 2011. P. 1–153.
- [24] *Pandey K. K.* A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR Spectroscopy // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 71. P. 1969–1975. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990321\)71:12<1969::AID-APP6>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990321)71:12<1969::AID-APP6>3.0.CO;2-D)
- [25] *Цыганова С. И., Патрушев В. В., Бондаренко Г. Н., Великанов А. М.* Формирование магнитных углеродных сорбентов на основе модифицированной древесины // *ЖСФУ. Сер. Химия*. 2011. Т. 4. № 4. С. 388–398.
- [26] *Lufrano F., Staiti P.* Mesoporous carbon materials as electrodes for electrochemical supercapacitors // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. V. 5. P. 903–916.
-