

УДК 546.26+541.64+66.094.7+544.723.2+544.6+621.35

УГЛЕРОДНАЯ НАНОБУМАГА ИЗ НАНОКОМПОЗИТА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ/РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ КСЕРОГЕЛЬ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

© 2023 г. А. В. Крестинин^а, *, Е. И. Кнерельман^а, Н. Н. Дремова^а, О. Н. Голодков^а

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: kresti@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

Наноккомпозит резорцин-формальдегидного ксерогеля (RF-ксерогель) и углеродных нанотрубок после карбонизации при 800°C получен в виде композитной углеродной нанобумаги (КУНБ) толщиной 100–300 мкм, плотностью от 0.1 до 0.5 г/см² и электронной проводимостью более 10 См/см. По измерениям методом низкотемпературной адсорбции азота микропористую структуру нанобумаги формирует карбонизованный RF-ксерогель, а мезопористая структура образуется каркасом нанотрубок. Удельная поверхность нанобумаги, рассчитанная методом нелокальной теории функционала плотности (NLDFT), превышает 600 м²/г. Основной вклад в удельную поверхность КУНБ дают поры шириной ~0.7 нм, поэтому электроды для суперконденсатора из такой бумаги эффективны только в водных растворах H₂SO₄ и KOH с малыми размерами сольватированных ионов. Для применения КУНБ с органическими электролитами разработана методика активирования нанобумаги гидроокисью калия. Максимум удельной поверхности (метод NLDFT) активированной КУНБ достигает 1182 м²/г с при потере массы углеродного ксерогеля ~25%. При этом площадь поверхности пор шириной более 1 нм увеличивается от 350 м²/г в КУНБ до 685 м²/г в активированной КУНБ. Нанобумага механически прочная, довольно дешевая и удобна для использования в суперконденсаторах.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, углеродный ксерогель, наноккомпозит, активация углерода щелочью, адсорбция азота, электрохимический конденсатор, двойной электрический слой

DOI: 10.31857/S0424857023090086, EDN: WINATD

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимический суперконденсатор (СК) с двойным электрическим слоем (ДЭС) [1–4] представляет собой устройство, которое может заряжаться и разряжаться электрической энергией многократно и с большой мощностью сравнительно с батареей. Основной режим работы силового СК с ДЭС — это многократные перемежающиеся периоды заряда и разряда короткими импульсами. В таком режиме конденсатор должен работать с эффективностью запасаения и выдачи энергии в нагрузку более 95% [3]. В настоящее время 80% всех производимых в мире суперконденсаторов относится к этому типу. Большое число современных исследований посвящено конструированию высокоэффективных углеродных электродов для этого типа устройств [5–11].

От материала электродов в суперконденсаторах, установках для электрохимической очистки воды и в других электрохимических устройствах

требуются ряд специальных характеристик, таких как: (i) высокая электронная и ионная проводимости, (ii) высокая удельная поверхность и связанная с этим высокая электрическая емкость двойного электрического слоя на поверхности электрода, (iii) возможность варьирования пористой структурой материала, (iv) химическая стабильность в водных и неводных электролитах. Лучше всего этим требованиям отвечают углеродные материалы. По этой причине именно углеродные материалы в виде порошков, тканей и бумаги получили наиболее широкое применение для изготовления электродов в различных электрохимических устройствах.

В коммерческих силовых СК наиболее широкое применение получили активированные угли (АУ) в виде порошков. Для сравнения в табл. 1 приведены величины максимальной достигнутой емкости ДЭС в АУ и перспективных углеродных материалах на основе восстановленной окиси графена.

Таблица 1. Максимальная величина удельной емкости ДЭС углеродных материалов в водном электролите по литературным данным ($C_{\text{масс}}$ — массовая, $C_{\text{об}}$ — объемная)

Вид материала, тип электролита, [ссылка]	ρ , г/см ³	$C_{\text{масс}}$, Ф/г	$C_{\text{об}}$, Ф/г ³
Активированные углеродные микроволокна, 30 мас. % KOH/H ₂ O, [12]	0.73	249	182
Liquid electrolyte-mediated chemically converted graphene (EM-CCG), 1 M H ₂ SO ₄ /H ₂ O, [5]	1.33	200	266
Holey graphene framework, 6 M KOH/H ₂ O, [6]	0.71	310	220

Из табл. 1 видно, что максимальная величина емкости ДЭС для АУ: $C_{\text{АУ, масс}} \sim 250$ Ф/г, вполне сравнима с параметрами лучших углеродных электродов из графена в водном электролите: $C_{\text{масс}} \sim 200\text{--}300$ Ф/г. Это означает, что нельзя существенно превзойти активированные угли по параметру емкости ДЭС за счет дальнейшей оптимизации микроструктуры углеродного материала. Однако по испытаниям в лабораторной сборке симметричного суперконденсатора электроды из восстановленной окиси графена показывают значительно лучшие удельные характеристики, чем прессованные электроды из порошков АУ.

Технология изготовления электродов методом прессования порошка АУ проста и этим привлекательна для массового производства. Однако изготовленные по этой технологии электроды имеют два недостатка: (1) низкую электронную проводимость, $\sigma \sim 0.025\text{--}0.5$ См/см [8, 13] и (2) извилистую и очень неоднородную структуру мезопор, которая существенно ухудшает условия диффузии электролита к поверхности микропор в теле электрода. Неподходящая структура мезопор определяет значительное падение емкости конденсатора с увеличением скорости заряд/разрядного процесса и придает конденсатору из АУ большое внутреннее сопротивление, что ограничивает его удельную мощность.

Основываясь на этих фактах, в научной литературе сложилось мнение, что прессованные электроды из углеродных порошков с высокой удельной поверхностью к настоящему времени, в основном, исчерпали возможности дальнейшего улучшения характеристик силовых СК. Следующий шаг в развитии технологии электродов для СК можно ожидать в оптимизации структуры электрода из углерода путем перехода к изготовлению монолитного углеродного электрода с высокой удельной поверхностью и низким внутренним сопротивлением. Именно к такому типу относятся электроды нового поколения из табл. 1.

В настоящее время известно несколько способов изготовления монолитных углеродных электродов с высокой емкостью ДЭС: (i) активированные ткани или маты из углеродного микроволокна

[2], (ii) пленки из массивов ориентированных однослойных углеродных нанотрубок (**ОСУНТ**) высокой чистоты [10], (iii) нанокомпозиты из углеродных нанотрубок (**УНТ**) и полимера после карбонизации [14, 15], (iv) пленки, приготовленные из восстановленной окиси графена [5, 6, 11, 16], (v) углеродные аэрогели [8].

Из пяти перечисленных способов особо отметим два. Во-первых, это активированная углеродная ткань из микроволокон, которая успешно применяется в коммерческих силовых СК компанией MAXWELL. Суперконденсаторы MAXWELL являются одними из лучших на рынке [17]. Новому поколению электродов из восстановленной окиси графена они уступают по эффективности, но значительно выигрывают в цене. И, второе, электроды из восстановленного и активированного графена, которые показали в настоящее время наилучшие характеристики по эффективности в СК. Единственным препятствием их использования является их цена, которая пока существенно выше активированной углеткани из микроволокон.

Вопрос состоит в том, можно ли приблизиться к показателям по эффективности для электрода из восстановленной окиси графена, используя более дешевый материал? Мы решили изучить с этой целью возможности нанокомпозита из УНТ и углеродного аэрогеля.

Углеродные аэрогели представляют собой угли с высокой удельной поверхностью, полученные по золь–гель-технологии с использованием резорцина (**R**) и формальдегида (**F**) в качестве исходных материалов. Технология синтеза таких материалов была разработана в Lawrence Livermore National Laboratory в конце 80-х гг. [18]. По этой технологии раствор резорцина (**R**) и формальдегида (**F**) в воде полимеризуется с образованием RF-аквагеля и далее аквагель высушивают до полимерного аэрогеля с сохранением пористой структуры геля. Для этого приходится использовать сушку в сверхкритических условиях с заменой воды жидкой двуокисью углерода [18]. В результате получают аэрогель из полимера (RF-аэрогель). Такой аэрогель состоит из сфериче-

ских полимерных глобул, связанных между собой в цепочечные структуры. Варьируя параметры золь—гель-процесса можно изменять диаметр полимерных глобул от нескольких нанометров до микрометра [18]. Для получения углеродного аэрогеля (С-аэрогеля) RF-аэрогель карбонизируют в инертной атмосфере при температуре 800–900°C [8, 18]. При карбонизации полимерные глобулы теряют кислород и превращаются в углеродные наночастицы сферической формы, на поверхности которых формируются ультрамикропоры шириной 0.3–0.5 нм [19].

Если вместо сушки в сверхкритических условиях использовать сушку обычным выпариванием растворителя, то усадка приготовленного таким образом RF-ксерогеля по объему составляет от 20 до 60% [20]. В результате из-за растрескивания геля удастся получить карбонизованный RF-ксерогель (С-ксерогель) только в виде порошка, но не монолитного образца. Такие порошки после активации по своим характеристикам не уступают коммерческим активированным углям в применении в СК с ДЭС [21], но и не имеют существенных преимуществ перед ними [22].

В отличие от активированных углей, углеродный аэрогель можно получить в виде монолитного образца и приготовить из него монолитный электрод. Но из-за хрупкости материала такой электрод в виде пластины имеет небольшую площадь в несколько квадратных сантиметров и слишком большую толщину более 1 мм [8], что не оптимально для использования в СК. Для того, чтобы обойти эту проблему, в работах [9, 23] предложено использовать композит из углеродной бумаги и С-ксерогеля. Это позволяет улучшить механические свойства монолитного электрода, но приводит к потере удельной электрической емкости (см. далее).

Следующим шагом в направлении перехода от С-аэрогеля к композитам может стать изготовление монолитного электрода из нанокompозита углеродного аэрогеля и коммерческих углеродных нанотрубок. При этом желательно также упростить технологию изготовления нанокompозита и отказаться от сушки RF-аквагеля в сверхкритических условиях, т.е. получить композитную углеродную нанобумагу в виде нанокompозита УНТ/С-ксерогель карбонизацией нанокompозита УНТ/RF-ксерогель.

В настоящей работе описана методика изготовления такой углеродной бумаги и методика активации бумаги гидроксидом калия для увеличения удельной поверхности и ширины микропор в ней.

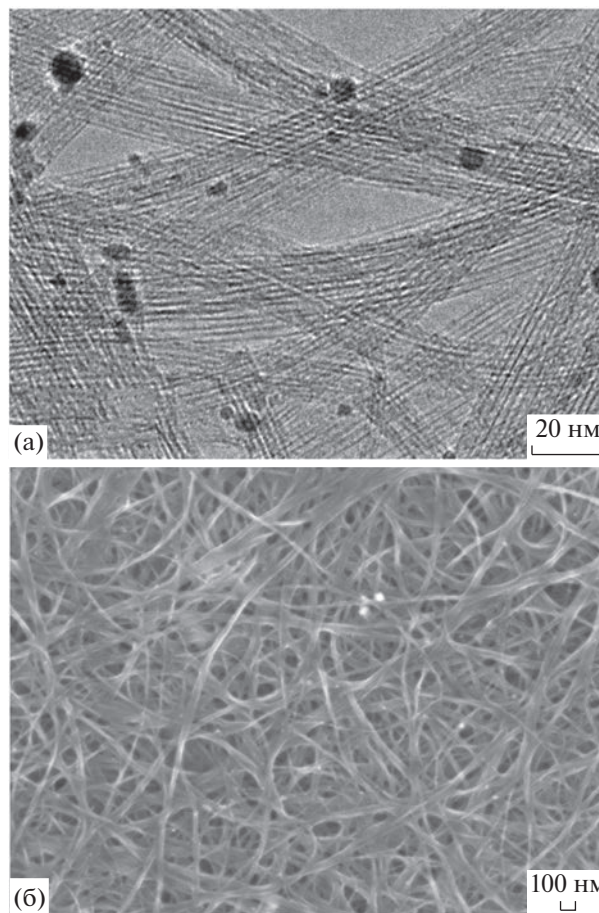


Рис. 1. (а) Просвечивающая электронная микроскопия. Продукт TUBALL. Черные точки — наночастицы металла-катализатора. (б) Сканирующая электронная микроскопия. Продукт TUBALL после очистки от металла-катализатора.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В работе использовали продукт TUBALL® производства компании OCSiAl (Россия) [24]. Подробная характеристика этого продукта показала [25], что он представляет собой углеродные нанотрубки, преимущественно однослойные, диаметром 1–3 нм и длиной 1–5 мкм с небольшой примесью тонких многослойных УНТ. Кроме УНТ (~75 мас. %) в продукте TUBALL® содержатся наночастицы углерода и до ~17 мас. % металла-катализатора в виде наночастиц (рис. 1а).

Перед применением продукт TUBALL® очищали от катализатора окислением на воздухе и промывкой в соляной кислоте до остаточного содержания золы менее 2%. После очистки небольшое количество металла остается в продукте в виде раствора с углеродом в составе наночастиц, капсулированных в углеродной оболочке. Таким образом, металл оказывается недоступным для действия кислотного электролита. На рис. 1б по-

казан снимок в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) продукта TUBALL® после его очистки.

Резорцин и формалин использовали в виде коммерческих продуктов без дополнительной очистки. Микроскопические исследования образцов нанокompозита проведены на сканирующем электронном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с катодом Шоттки и детектором in-lens для сбора вторичных электронов от объекта исследования. Адсорбционные измерения проводились на приборе Autosorb-1 (Quantachrome, США) статическим объеметрическим методом. Перед измерениями образцы вакуумировали при температуре 220°C в течение 3 ч. Измерение электронной проводимости нанобумаги проводилось четырехточечным методом.

Электрохимические исследования КУНБ проводились во фторопластовой ячейке фильтр-прессной конструкции по трехэлектродной схеме, а также в лабораторной сборке симметричного СК в водном растворе 1 М H₂SO₄. Результаты этих исследований детально проанализированы и опубликованы в [26]. Предварительные испытания КУНБ в органическом электролите показали, что емкость нанобумаги недостаточно высокая и необходима ее активация. Электрохимические измерения для активированной КУНБ (а-КУНБ) в органическом электролите в настоящее время ведутся, и результаты будут опубликованы позднее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление композитной нанобумаги

Бумага из нанокompозита УНТ/RF-ксерогель готовилась по следующей методике. Отвешивали 25 мг УНТ и вводили это количество нанотрубок в 25–30 мл раствора резорцина (R) и формальдегида (F) в воде так, что концентрация УНТ в растворе оставалась приблизительно равной 1 мг/мл. Всегда выдерживалось мольное отношение R/F = 0.5. По отношению к растворителю – вода (W) + метанол (Me) – массовая концентрация смолы (R + F) варьировалась от 7.5 до 60%. В качестве катализатора поликонденсации использовали углекислый натрий в мольном отношении R/Na₂CO₃ от 100 до 500. Плотность получаемого нанокompозита зависела от двух величин: концентрации смолы в растворе и мольного отношения R/Na₂CO₃.

В приготовленный раствор резорцина и формальдегида вводили УНТ и обрабатывали дисперсию нанотрубок ультразвуковым концентратором в течение 8 мин. Далее нанотрубки осаждали на фильтре – трековая мембрана из политетрафторэтилена с порами 1.0 мкм. Пленку осадка с фильтра переносили на фторопластовую пластину и проводили желирование в герметичном тубу-

се при температуре 85°C в течение 3 сут. После этого пленку аквагеля вымачивали в ацетоне в течение 3 ч и сушили при комнатной температуре 1 сут и далее в сушильном шкафу несколько часов до постоянного веса, постепенно повышая температуру до 120°C. Полученную бумагу обозначаем далее как X-нанокompозит (ксерогель RF-нанокompозита).

Для получения карбонизованного RF-нанокompозита (CX-нанокompозит, C-ксерогель) пленку ксерогеля после сушки подвергали пиролизу (карбонизации) в вакуумной печи при температуре 800°C в течение одного часа. После карбонизации элементный состав CX-нанокompозита типично был следующим (мас. %): C = 95.35 ± 0.28%, H = 0.81 ± 0.018%, N = 0.15 ± 0.07%, O = 4.7 ± 1.57%. Увеличение температуры карбонизации до 900°C уменьшает остаточное содержание кислорода в материале, однако за счет спекания происходит также уменьшение объема микророп, как это показано в [27].

Для того, чтобы приготовить образцы карбонизованного RF-нанокompозита с высокой плотностью, полученную по описанной выше методике пленку RF-ксерогеля (X-нанокompозита) дополнительно пропитывали в растворе резорцина и формальдегида с массовой концентрацией 40–60%. Желирование и сушка нанокompозита проводились далее по описанной выше схеме.

На рис. 2а показано фото образца композитной углеродной нанобумаги. В зависимости от толщины и плотности нанобумаги ее механические свойства варьируются от эластичных и мягких, подобно бумаге, до жестко-упругих, подобно мембране. На рис. 2б показан вид композитной углеродной нанобумаги в сканирующем электронном микроскопе. Углеродные нанотрубки покрыты сферическими наночастицами карбонизованной RF-смолы. Межтрубное пространство также заполнено сеткой карбонизованного ксерогеля резорцинформальдегидной смолы.

В дальнейшем для краткости бумагу из нанокompозита обозначаем так: CX-*nn*CNT/RF = *xx/yy-zz* – пленка карбонизованного (C) ксерогеля (X) с массовой концентрацией нанотрубок (%) C_{CNT} = *nn*, массовой концентрацией исходного рабочего раствора: (m_R + m_F)/(m_W + m_{Me} + m_R + m_F) = *xx*, массовой концентрацией раствора пропитки: (m_R + m_F)/(m_W + m_{Me} + m_R + m_F) = *yy* и концентрацией катализатора (в молях) R/Cat = *zz*. Пример: #CX-40CNT/RF = 0.34–300 – бумага карбонизованного нанокompозита с концентрацией УНТ в CX-нанокompозите 40% и параметрами исходного рабочего раствора: (m_R + m_F)/(m_W + m_{Me} + m_R + m_F) = 0.34, R/Cat = 300.

Активация композитной углеродной нанобумаги гидроксидом калия

В карбонизованном RF-аэрогеле размер микropор составляет всего $\sim 0.3\text{--}0.5$ нм [19], что недостаточно для внедрения в них ионов органических электролитов [28]. В данной работе образцы СХ-нанокomпозита химически активировали едким калием. Известно, что активация гидроокисью щелочных металлов является эффективным способом получения углеродного материала с высокой удельной поверхностью [28, 29]. Для практического использования технологии активации углерода щелочью нужно знать конечные продукты реакции и условия полного протекания реакции, чтобы по этим данным рассчитать потерю массы углерода в образце. В литературе нам не удалось найти ответа на эти вопросы, так как до сих пор нет полной ясности в том, как идет химический процесс активации углерода щелочью.

Чтобы ясно увидеть проблему, в табл. 2 представлены основные реакции, которые обсуждаются в литературе в рамках механизма химического взаимодействия гидроокиси калия с углеродом при нагреве смеси [29–31] вместе с изменением стандартных термодинамических функций для типичной температуры активации $1000\text{--}1100$ К [32].

Реакция (R1) описывает удаление водорода с превращением гидроокиси калия в углекислый калий. При температуре выше температуры плавления КОН ($T_{\text{кон, пл}} = 405^\circ\text{C}$) эта реакция при ее проведении в потоке инертного газа или в форвакууме протекает без термодинамических и кинетических затруднений, так как константа равновесия реакции уже при 550°C близка к единице, а один из реагентов находится в жидкой фазе. Действительно, в [29] показано, что при повышении температуры до $\sim 600^\circ\text{C}$ в спектрах рентгеновского рассеяния (XRD) полностью исчезают пики КОН и появляются пики K_2CO_3 .

В [29] обнаружено также, что при увеличении температуры реагирующей смеси до 700°C уже при атмосферном давлении в азоте в спектрах XRD появляются пики K_2O , а при увеличении температуры до 800°C пики K_2CO_3 полностью исчезают. Таким образом, экспериментально доказано, что реакция распада K_2CO_3 до окиси калия протекает с заметной скоростью. Однако ни одна из написанных реакций распада углекислого калия в табл. 2: (R3), (R4) и (R5) — не может протекать при этой температуре из-за высокого термодинамического барьера, т.е. теоретическое объяснение этого факта отсутствует.

Реакция (R6) практически не имеет термодинамических ограничений: $K_6(1100\text{ К}) = P_{\text{CO}}/P^\circ = 0.65$, а при температуре выше температуры

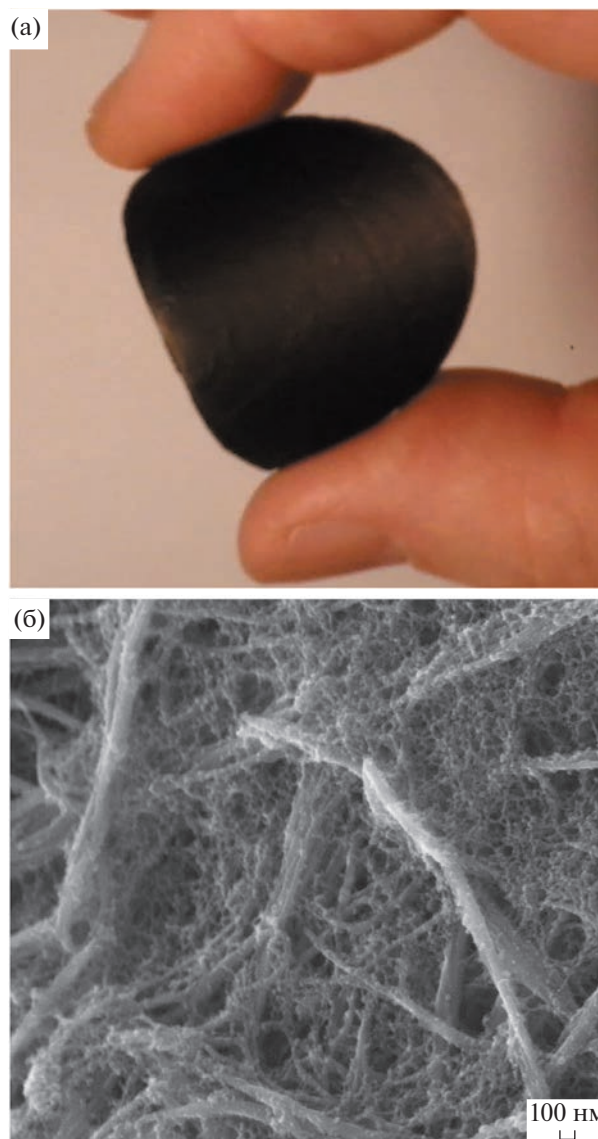


Рис. 2. (а) Образец КУНБ для электрохимических измерений. (б) Сканирующая электронная микроскопия КУНБ. Вид нанокomпозита после карбонизации.

плавления K_2O , $T_{\text{K}_2\text{O, пл}} = 740^\circ\text{C}$, она будет идти также и без кинетических затруднений.

Таким образом, несмотря на отсутствие детального механизма процесса активации, имеющиеся в литературе экспериментальные данные показывают, что конечными продуктами реакции активации углерода едким калием являются К и СО, так что потеря массы углерода при полном реагировании КОН составит

$$\Delta m(\%) = (m_{\text{кон}}/m_{\text{C}})/(\mu_{\text{кон}}/\mu_{\text{C}}) = (m_{\text{кон}}/m_{\text{C}})/4.67 \times 100\%.$$

Здесь $\mu_{\text{кон}}$ и μ_{C} — молекулярные массы гидроокиси калия и углерода.

Таблица 2. Химические реакции в смеси углерода и гидроокиси калия по литературным данным [29–31]. Изменение в химических реакциях энтальпии ($\Delta_r H^\circ$), энтропии ($\Delta_r S^\circ$) и энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) рассчитаны по данным из Справочника [32]

	Реакция	$\Delta_r H^\circ_{1000}$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ_{1000}$, Дж/(К моль)	$\Delta_r G^\circ_{1000}$, кДж/моль
(R1)	$6\text{KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$	124	152	–28
(R2)	$2\text{K} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{CO}$	–68	–40	–28
(R3)	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + 2\text{CO}$	559	317	242
(R4)	$\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2$	389	142	247
(R5)	$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{K} \rightarrow 2\text{K}_2\text{O} + \text{CO}$	373 ^{a)}	154 ^{a)}	204 ^{a)}
(R6)	$\text{K}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow 2\text{K} + \text{CO}$	239	216	23

^{a)} Эти данные приведены для $T = 1100$ К.

Таблица 3. Характеристики пористой структуры некоторых наноматериалов по результатам измерений низкотемпературной адсорбцией азота

Шифр образца	$S_{\text{BET}}^{\text{a)}$, м ² /г	$V_{\text{pore}}^{\text{a)}$, см ³ /г	$V_{\text{micro}}^{\text{a)}$, см ³ /г	$S_{\text{meso}}^{\text{a)}$, м ² /г
#X-RF = 0.34–500	234	0.6	0	222
#CX-RF = 0.34–500	587	0.85	0.138	241
#CX-RF = 0.15–500	783	0.94	0.212	266
#CX-RF = 0.45–5000	580	0.99	0.211	56
#CX-75CTN/RF = 0.15–500	341	0.82	0.07	183
#CNTs	690	0.95	0.208	191

^{a)} S_{BET} – площадь удельной поверхности, рассчитанная методом BET [34], V_{pore} – общий объем пор, V_{micro} – объем микропор и S_{meso} – площадь удельной поверхности мезопор, рассчитанная по t -методу [35].

Проведение реакции активации углерода щелочью калия в условиях форвакуума позволяет ускорить кинетику протекания этой реакции до конечных продуктов и контролировать потерю массы углерода заданием отношения КОН : С в исходной композиции.

Принятая нами методика активации CX-нанокompозита состояла в следующем. Нанобумага вымачивалась в растворе щелочи КОН/этанол, и концентрация щелочи подбиралась так, чтобы получить образец после сушки с заданным соотношением масс щелочи и углерода: КОН : С. Процесс активации состоял в нагреве образца в вакууме до 800°C со скоростью 5°C/мин и выдержке при этой температуре в течение одного часа. Далее образец охлаждался до комнатной температуры. При выборе отношения КОН : С = 1 : 1 по массе расчетная потеря массы образца при окислении углерода до окиси углерода кислородом щелочи составляет 21.4%. На практике потеря массы могла быть чуть больше, но не превышала 30%. В дальнейшем для краткости активированную бумагу из нанокompозита обозначаем добавлением буквы “А”: ACX-*nn*CNT/RF = *xx/yy-zz*. Расшифровка остальных сокращений дана выше в описании методики изготовления КУНБ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики композитной углеродной нанобумаги, измеренные методом низкотемпературной адсорбции азота

Пористая матрица карбонизованного ксерогеля (CX-нанокompозита). В табл. 3 представлены состав и характеристики пористой структуры материалов, измеренные методом низкотемпературной адсорбцией азота. На рис. 3а показаны кривые сорбции–десорбции азота для образцов наноматериалов разного состава и на рис. 3б – распределение пор по размеру, рассчитанное методом ВЖН [33]. Изотермы сорбции–десорбции на рис. 3а представляют собой комбинацию изотерм I-го и IV-ого типов по классификации IUPAC, что указывает на наличие микро- и мезопор в образцах.

В органическом ксерогеле (#X-RF = 0.34–500) микропоры полностью отсутствуют [8, 18]. Размер углеродных наночастиц после карбонизации RF-ксерогеля приблизительно равен размеру полимерных глобул. По этой причине удельная поверхность мезопор в образцах #X-RF = 0.34–500 и #CX-RF = 0.34–500 практически одинакова (табл. 3).

Размер полимерных глобул увеличивается с уменьшением концентрации катализатора Na_2CO_3 [8, 18, 36, 37]. По этой причине поверхность мезопор в образце #CX-RF = 0.45–5000 существенно ниже, чем в образце #CX-RF = 0.15–500 и составляет всего 56 против 266 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 3). Типично после карбонизации у RF-ксерогеля удельная поверхность по ВЕТ составляет $\sim 600\text{--}700 \text{ м}^2/\text{г}$ [36], что соответствует нашим данным (табл. 3).

В нанокompозите УНТ с RF-ксерогелем доступ во внутренний объем нанотрубок полностью блокируется полимером. В результате этого объем микропор нанокompозита определяется вкладом карбонизованного ксерогеля. В то же время структуру мезопор в нанокompозите формирует каркас из нанотрубок. Действительно, как видно на рис. 3б, у образца карбонизованного нанокompозита #CX-75CNT/RF = 0.15–500 в области мезопор ($D = 2\text{--}100 \text{ нм}$) график распределения пор по размеру практически совпадает с кривой для чистых нанотрубок #CNTs, а в области микропор ($D < 2 \text{ нм}$) этот график приближается к соответствующим кривым для карбонизованных RF-ксерогелей. Таким образом, мезопоры в нанокompозите формирует каркас из нанотрубок, а микропоры образует углеродный ксерогель.

С электродами из КУНБ были изготовлены лабораторные образцы симметричных электрохимических конденсаторов и измерены их характеристики в водном электролите 1 М H_2SO_4 [26]. В табл. 4 представлены литературные данные по емкости ДЭС в углеродных материалах, приготовленных с использованием RF-аквагеля, в водных электролитах в сравнении с полученными нами данными для CX-нанокompозитов.

В монолитном электроде из С-аэрогеля, приготовленном с использованием сушки в сверхкритических условиях [8], достигнута максимальная емкость ДЭС в 160 $\text{Ф}/\text{г}$ при плотности электрода 0.6 $\text{г}/\text{см}^3$, что дает для объемной емкости величину 96 $\text{Ф}/\text{см}^3$. В этой работе найдено, что при дальнейшем увеличении плотности С-аэрогеля происходит падение как удельной массовой, так и удельной объемной емкости ДЭС из-за спекания наночастиц аэрогеля. Таким образом, величины 160 $\text{Ф}/\text{г}$ и 96 $\text{Ф}/\text{см}^3$ можно считать верхними пределами удельной емкости ДЭС в водном электролите для С-аэрогелей на основе RF-аквагеля.

Емкость ДЭС композита carbon paper Sigracet/С-ксерогель равна 81 $\text{Ф}/\text{г}$ [9], что в 2 раза ниже максимальной емкости С-аэрогеля, приготовленного по оригинальной технологии. Это объясняется тем, что композит с углеродной бумагой Sigracet (SGL Carbon) в цитируемых работах после желирования и замещения воды ацетоном высушивался в подкритичных условиях при температуре 50°C [23]. В результате этого области, за-

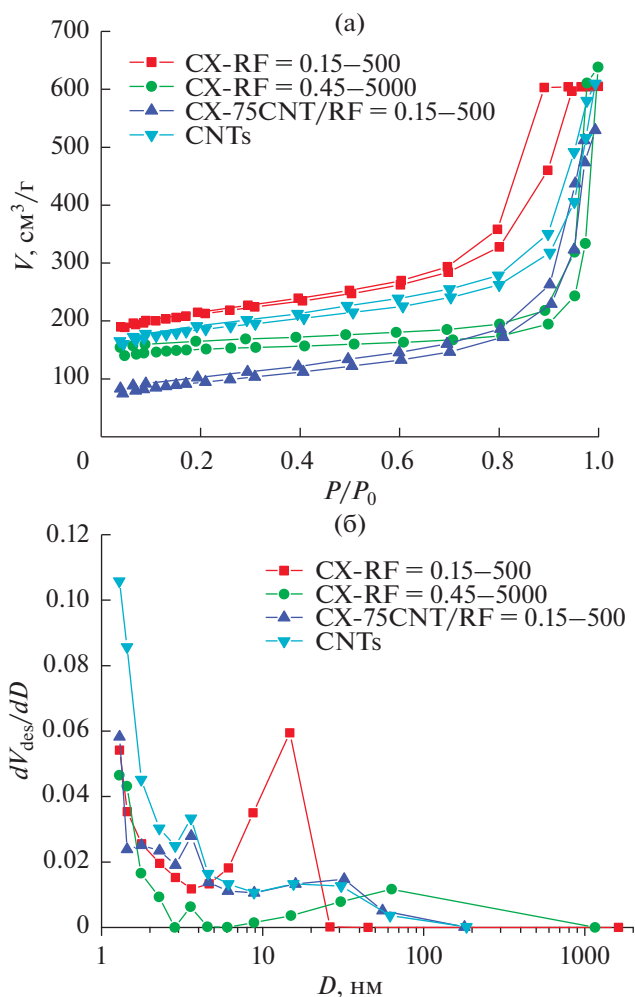


Рис. 3. (а) Изотермы адсорбции–десорбции образцов наноматериалов из табл. 3. (б) Распределение пор по размерам для образцов наноматериалов из табл. 3.

полненные в композите аквагелем, сильно контрактировались с образованием микротрещин, как это видно на снимке СЭМ [9]. По этой причине емкость ДЭС в этой работе, пересчитанная на массу С-ксерогеля (80%), равна 101 $\text{Ф}/\text{г}$ (табл. 4, последний столбец), что заметно ниже максимально достижимой емкости С-аэрогеля 160 $\text{Ф}/\text{г}$ [8].

В отличие от композита с микроволокнами при конвективной сушке нанокompозита УНТ/RF-аквагель образование микротрещин не происходит, так как сетка из углеродных нанотрубок удерживает пористую структуру RF-аквагеля от усадки. По этой причине максимальная емкость нанокompозита, приготовленного без применения сушки в сверхкритических условиях, в нашей работе достигла 155 $\text{Ф}/\text{г}$. При этом в расчете на С-ксерогель емкость ДЭС в нанокompозите оказывается даже выше, чем у С-аэрогеля: 191 против 160 $\text{Ф}/\text{г}$.

Таблица 4. Сравнение емкости монолитных углеродных электродов, приготовленных с использованием золь–гель-технологии RF-аквагеля, в водных электролитах (для УНТ/С-ксерогеля – электролит 1 М H_2SO_4). Емкость измерена при низкой скорости развертки 1–5 мВ/с

Название материала	Плотность, ρ , г/см ³	$C_{\text{УНТ}}$, мас. %	Емкость ДЭС, $C_{\text{масс}}$, Ф/г	Емкость ДЭС, $C_{\text{об}}$, Ф/см ³	Приведенная емкость в расчете на ксерогель, $C_{\text{wt}}/(100 - C_{\text{УНТ}}) \times 100$
Монолитный С-аэрогель, R/Cat = 50, 4 М КОН [8]	0.6	0	160	96	160
Композит carbon paper Sigracet/С-ксерогель 4 М КОН [9, 23]	0.54	20	81	44	101
CX-42CNT/RF = 0.3–500 (#135) [26]	0.2	42	110	22	190
CX-33CNT/RF = 0.34–500 (#251) [26]	0.32	33	131	42	195
CX-19CNT/RF = 0.11/0.4– 500 (#247) [26]	0.36	19	155	56	191
CX-25CNT/RF = 0.19/0.4– 500 (#269) [26]	0.44	25	121	53	161

В табл. 4 приведены данные по емкости ДЭС из работы [26] в нескольких образцах СХ-нанокompозита с разной концентрацией УНТ. Из таблицы видно, что емкость ДЭС, пересчитанная на массу ксерогеля (последний столбец табл. 4), при низкой плотности нанокompозита 0.2–0.36 г/см³ приблизительно постоянная ~190 Ф/г и превышает максимально достижимую емкость С-аэрогеля. Это означает, что емкость ДЭС в нанокompозите, а по данным [26] и удельную поверхность нанокompозита, определяет содержание в нем ксерогеля. При концентрации нанотрубок ~20% и менее УНТ уже не способны удерживать наноглобулы аквагеля от агрегирования при высыхании, что ведет к уменьшению удельной поверхности нанокompозита. Таким образом, в монолитном электроде из нанокompозита УНТ/С-ксерогель удастся достичь удельной объемной емкости ДЭС 56 Ф/см³. При этом плотность электрода $\rho_{\text{el}} = 0.36$ г/см³ приблизительно равна плотности прессованных электродов из активированных углей, но значительно ниже плотности монолитного электрода в [8] и плотности композита с углеродной бумагой в [9], что должно способствовать увеличению его ионной проводимости.

К сожалению, с электродами из КУНБ невозможно изготовить эффективный суперконденсатор на органическом электролите. Причина состоит в том, что в КУНБ преобладают ультрамикропоры шириной 0.3–0.5 нм [19], которые доступны для образования ДЭС только в водных электролитах H_2SO_4 и КОН [28]. В органических электролитах ионы более крупные по размеру, и они не проникают в ультрамикропоры КУНБ.

Для применения КУНБ в СК с органическим электролитом необходимо было разработать способ расширения ультрамикропор в материале до 1 нм и более. Это было сделано путем активации КУНБ гидроокисью калия по методике, описанной выше.

Пористая матрица активированного С-ксерогеля. На рис. 4–8 на снимках СЭМ показана поверхность активированной углеродной нанобумаги (**а-КУНБ**) с разной степенью активации в результате травления гидроокисью калия. Степень активации нанобумаги количественно оценивалась по потере массы С-ксерогеля без учета нанотрубок – $\Delta C_{\text{Х}}$. Видно, что ксерогель в нанокompозите пронизан сеткой пор или отверстий, близких в сечении кругу. С увеличением степени активации образца размер пор увеличивается, как это видно на рис. 4–8.

На рис. 9 представлены изотермы сорбции азота при 77 К образцов а-КУНБ с разной степенью активации. Изотермы сорбции снимались в интервале относительного изменения давления азота P/P_0 от 10^{-6} до 0.995 с целью более точного построения распределения пор по размеру в области ультрамикропор (<0.7 нм) и супермикропор (0.7–2 нм).

В углероде образование микропор в процессе активации происходит путем вытравливания части одноатомного слоя углерода (графена), лежащего между соседними листами графена в микрокристаллите. Это приводит к образованию микропор щелевой формы с дискретной функцией распределения микропор по размеру и шагом по ширине ~ 0.34 нм (ширина поры определяется

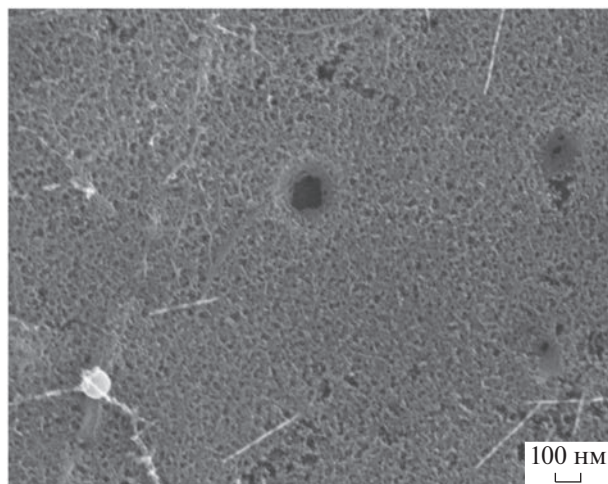


Рис. 4. СЭМ а-КУНБ. Обр. #595-1. Степень активации $\Delta_{CX} = 15\%$.

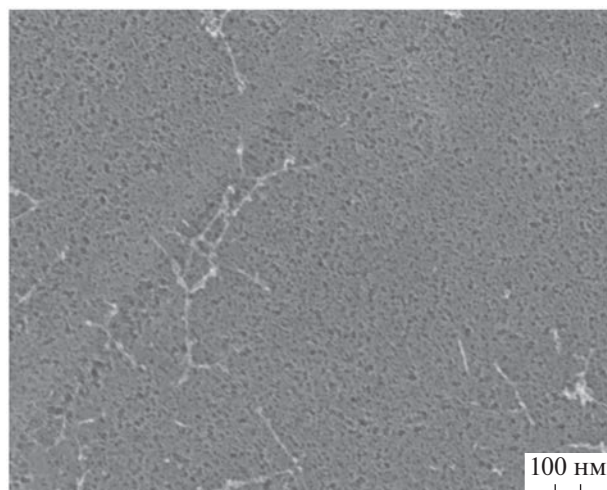


Рис. 5. СЭМ а-КУНБ. Обр. #595-2. Степень активации $\Delta_{CX} = 22\%$.

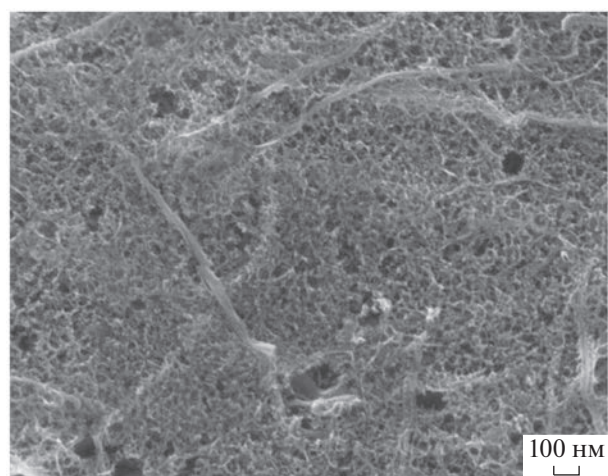


Рис. 6. СЭМ а-КУНБ. Обр. #665-1. Степень активации $\Delta_{CX} = 27\%$.

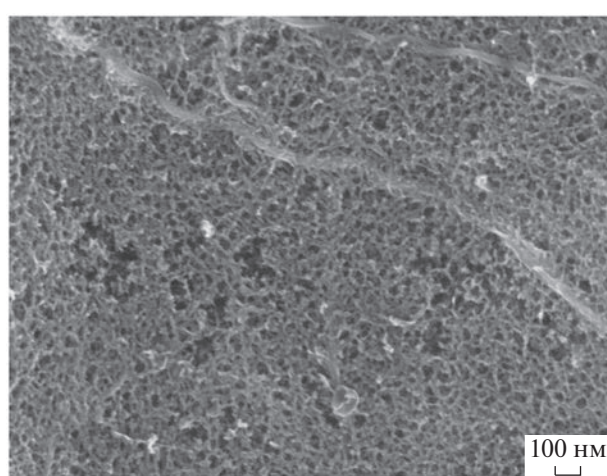


Рис. 7. СЭМ а-КУНБ. Обр. #651-1. Степень активации $\Delta_{CX} = 41\%$.

как расстояние между центрами атомов углерода в одноатомных слоях, образующих стенки поры): ~0.7, 1.1, 1.4 нм. Щелевая форма пор в активированном углероде подтверждена экспериментально [38]. У мезопор углерода (>2 нм) форма пор в значительной степени теряет щелеобразный вид из-за неоднородности травления соседних листов графена по глубине и ширине пор.

Изотермы сорбции азота были обработаны с применением теории нелокального функционала плотности (NLDT) в предположении щелевой формы микропор шириной до 2 нм и цилиндрической формы мезопор шириной более 2 нм [39–41]. Дополнительно была сделана обработка изотерм сорбции по методу BET [34] и ВЖН [33]. Дифференциальные функции распределения поверхности пор по размеру, рассчитанные методом

NLDT, представлены на рис. 10, и соответствующие интегральные кривые – на рис. 11. Подробные характеристики пористой структуры всех образцов активированной композитной углеродной нанобумаги собраны в табл. 5.

С точки зрения применения активированной нанобумаги в суперконденсаторах важно знать, как меняется вклад пор разного размера в площадь удельной поверхности образца по мере увеличения степени активации нанобумаги. Из рис. 10 видно, что по мере увеличения степени активации происходит постепенное расширение функции распределения пор по размеру вдоль оси абсцисс за счет увеличения ширины уже образованных пор, но при этом непрерывно появляются и новые ультрамикропоры. Такая же картина наблюдалась в работе [27], где активация

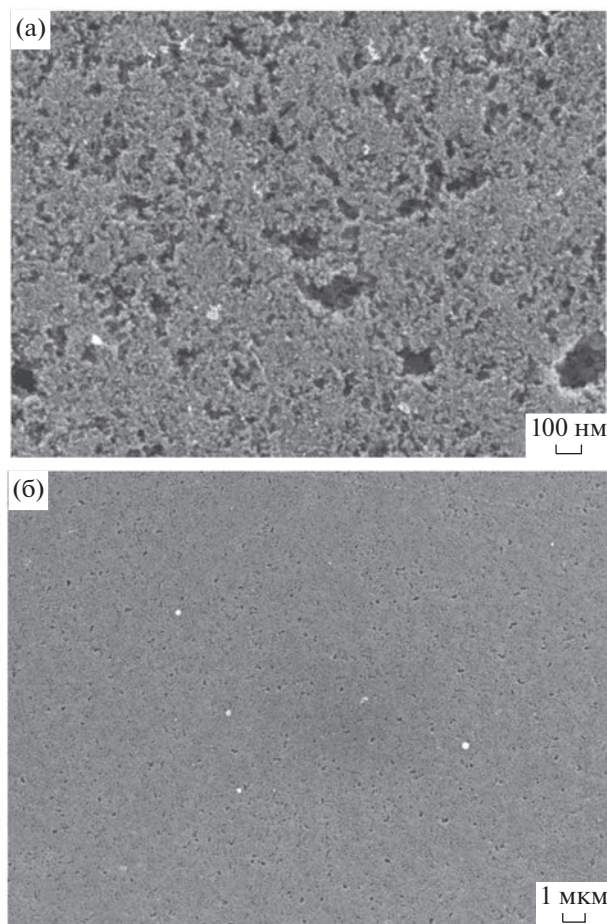


Рис. 8. (а) СЭМ а-КУНБ. Обр. #637-1. Степень активации $\Delta_{\text{CX}} = 57\%$. Большое увеличение. (б) СЭМ а-КУНБ. Обр. #637-1. Степень активации $\Delta_{\text{CX}} = 57\%$. Малое увеличение.

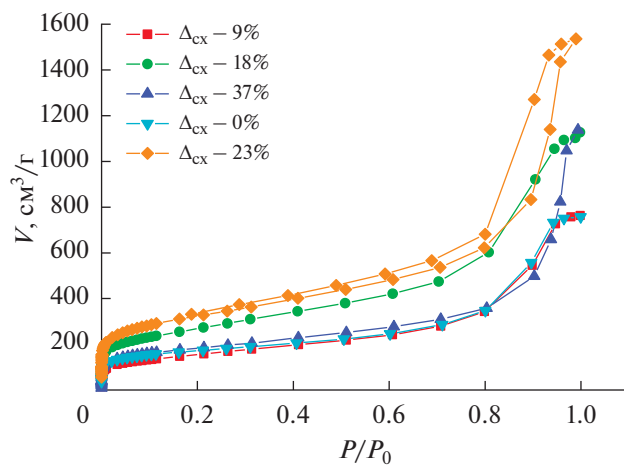


Рис. 9. Изотермы сорбции–десорбции азота образцами КУНБ и а-КУНБ с разной степенью активации. Указана потеря массы при активации в расчете на С-ксерогель.

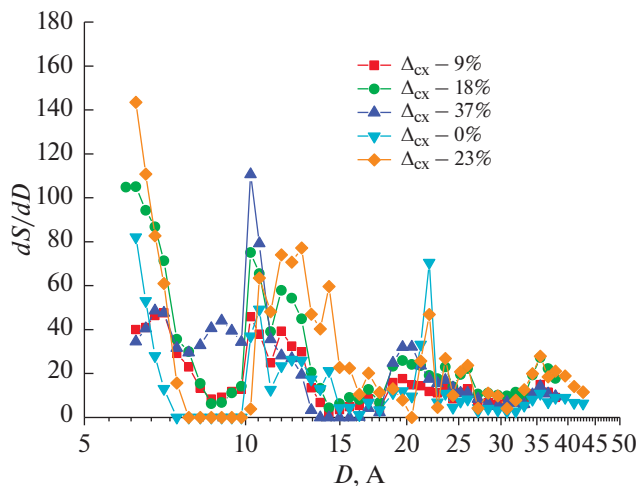


Рис. 10. Распределение пор по размеру для а-КУНБ, рассчитанное методом NLDFT. Указана потеря массы при активации в расчете на С-ксерогель.

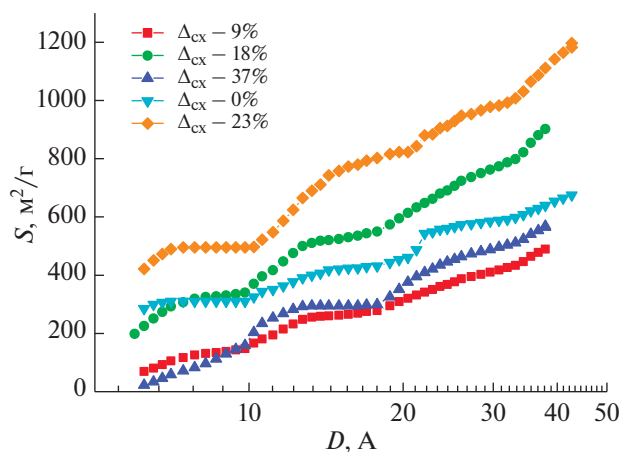


Рис. 11. Интегральные зависимости удельной поверхности а-КУНБ от ширины пор для разной степени активации. Указана потеря массы при активации в расчете на С-ксерогель.

проводилась окислением карбонизованного RF-ксерогеля в токе CO_2 при температуре 1050°C .

Более ясно увидеть, как изменяется вклад пор разного размера в удельную поверхность образца по мере увеличения степени активации, можно на графиках интегральной зависимости удельной поверхности от ширины пор на рис. 11. Для всех образцов нанобумаги форма интегральных кривых на рис. 11 близка к линейной, а сама кривая с ростом степени активации $\Delta_{\text{CX}} = 9, 18$ и 23% сдвигается вверх по оси ординат. Удельная поверхность а-КУНБ достигает максимального значения $1182 \text{ м}^2/\text{г}$ при степени активации $\Delta_{\text{CX}} = 23\%$

Таблица 5. Характеристики образцов активированной КУНБ по измерениям методом адсорбции азота при 77 К

Образец ^{а)}	Δ_{CX} ^{б)} , %	S_{BET} ^{в)} , м ² /г	S_{BJH} ^{д)} , м ² /г	S_{NLDFT} ^{е)} , м ² /г	S_{micro} ^{е)} , м ² /г	S_{meso} ^{е)} , м ² /г	$S_{\text{NLDFT} > 1}$ ^{ф)} , м ² /г	$D_{\text{пор}}$ ^{е)} , нм	Pore vol. ^{е)} , см ³ /г
#631-1, $C_{\text{CX}} = 83\%$	0	624	474	675	461	214	350	0.97	0.328
#599-1, $C_{\text{CX}} = 78\%$	9%	558	524	489	320	169	323	1.12	0.274
#603-1, $C_{\text{CX}} = 78\%$	18%	938	880	902	613	289	532	1.06	0.477
#659-2, $C_{\text{CX}} = 78\%$	23%	1165	994	1182	822	360	685	1.07	0.632
#625-1, $C_{\text{CX}} = 71\%$	37%	659	554	565	377	188	361	1.11	0.328
M30 [12], 272 Ф/г		2571		1645	1191	454		1.49	0.616
SACF25 [12], 207 Ф/г		2372		1638	1506	133		1.19	0.802

а) C_{CX} — концентрация С-ксерогеля в образце.

б) Потеря массы ксерогеля в образце в % при активации гидроокисью калия; 0 — образец не активировался.

в) Удельная поверхность, рассчитанная методом BET [34].

д) Удельная поверхность, рассчитанная методом BJH [33].

е) Удельная поверхность и другие параметры, рассчитанные методом NLDFT [40, 41].

ф) $S_{\text{NLDFT} > 1}$ — удельная поверхность пор, шириной более 1 нм.

(табл. 5). Однако при дальнейшем увеличении степени активации до $\Delta_{\text{CX}} = 37\%$ удельная поверхность а-КУНБ резко уменьшаются до 565 м²/г. Предварительные наблюдения показывают, что такое поведение нанокompозита при активации обусловлено как потерей массы ксерогеля, так и изменением структуры наночастиц CX-ксерогеля в нанокompозите с увеличением потери массы, но этот факт требует дополнительного изучения.

Обзор данных из табл. 5 показывает, что с ростом степени активации а-КУНБ до $\Delta_{\text{CX}} = 23\%$ возрастают следующие величины: (1) удельная поверхность образцов, (2) удельная поверхность микропор, (3) удельная поверхность пор шириной >1 нм, (4) удельная поверхность пор шириной более 2 нм (мезопоры), (5) удельный объем микропор. В максимуме удельная поверхность активированного образца достигает 1182 м²/г. Если учесть, что удельную поверхность нанокompозита формирует CX-ксерогель, массовое содержание которого в образце составляет 78%, то максимальная удельная поверхность активированного CX-ксерогеля должна достигать 1515 м²/г, но эта величина является оценкой и может быть завышена. В табл. 5 для сравнения приведены данные из работы [12] для активированного углерода в виде порошка (M30) и активированных углеродных волокон (SACF25), в которых достигаются максимальные величины S_{NLDFT} для этих типов активированных углей. Видно, что полученная нами величина S_{NLDFT} для а-КУНБ близка к максимально достигнутой удельной поверхности у коммерческих активированных углей. При этом объемы микропор в а-КУНБ и в коммерческих

образцах АУ также имеют близкие значения 0.6–0.8 см³/г.

При обзоре данных в табл. 5 обращает на себя внимание хорошее совпадение значений S_{BET} и S_{NLDFT} для всех образцов КУНБ. Объясняется это тем, что средний размер пор во всех образцах лежит в узком интервале величин от 0.97 до 1.12 нм. Диаметр молекулы азота составляет 0.354 нм, так что в щелевых порах шириной ~1 нм и менее может адсорбироваться не более двух слоев молекул, т.е. на каждой стенке может образоваться только монослой атомов азота. По этой причине результат расчета методом BET для образца с такими микропорами будет давать значение удельной поверхности, приближенно совпадающее с более точным расчетом по методу NLDFT. Напротив, в области размеров щелевых пор более 1 нм происходит объемное заполнение микропор, что приводит к значительному завышению удельной поверхности образца, рассчитанной по методу BET. Для коммерческих продуктов активированного углерода в виде порошка (M30) и активированных углеродных волокон (SACF25) из работы [12] рассчитанная величина S_{BET} была существенно больше величины S_{NLDFT} и средний размер микропор также превышал 1 нм (табл. 5). Более детально способы заполнения щелевых пор азотом при 77 К в углероде по результатам моделирования изотерм сорбции методом NLDFT рассмотрены в [39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Емкость ДЭС коммерческих АУ, в целом, соответствует лучшим из существующих образцов

углеродных электродов из восстановленной окиси графена. Однако электроды силовых СК, изготовленные методом прессования из порошков АУ, существенно уступают перспективным электродам из восстановленной окиси графена по эффективности. Основным недостатком прессованных электродов является их низкая электронная и ионная проводимость, обусловленная способом их изготовления. Для дальнейшего повышения эффективности коммерческих СК необходим переход от прессованных электродов к монолитным углеродным электродам с оптимизированной микро- и мезопористой структурой.

В данной работе для изготовления монолитного углеродного электрода предложена методика синтеза КУНБ с использованием коммерческого продукта УНТ и ксерогеля резорцинформальдегидной смолы в качестве связующего и методика последующей активации композитной нанобумаги гидроксидом калия.

Из процесса синтеза КУНБ исключена трудоемкая стадия сушки углеродного аэрогеля в сверхкритических условиях. Однако благодаря наличию каркаса из УНТ ксерогель в нанокompозите даже при конвективной сушке не растрескивается и не подвергается усадке. Плотность нанобумаги может варьироваться от ~ 0.1 до 0.5 г/см^3 с сохранением механической прочности. Структура и объем микропор определяются исключительно микропорами карбонизованного ксерогеля с удельной поверхностью S_{NLDFT} для КУНБ более $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Структура мезопор и макропор формируется каркасом из нанотрубок. Электрическая проводимость КУНБ превышает 10 См/см . Механические свойства нанокompозита с ростом плотности изменяются от эластичных и мягких, подобно бумаге, до жестко-упругих, подобно мембране.

Основной вклад в удельную поверхность КУНБ дают ультрамикропоры шириной $\sim 0.7 \text{ нм}$, поэтому электроды для суперконденсатора, изготовленные из такой нанобумаги, достаточно эффективны только в водных растворах H_2SO_4 и КОН с малым размером сольватированных ионов. Для применения КУНБ с органическими электролитами предложена методика активирования КУНБ гидроокисью калия. Удельная поверхность а-КУНБ достигает максимума при степени активации (потере массы) С-ксерогеля $\Delta_{\text{СХ}} = 20\text{--}30\%$. Для степени активации $\Delta_{\text{СХ}} = 23\%$ площадь удельной поверхности КУНБ увеличивается от ~ 700 до $1182 \text{ м}^2/\text{г}$ в а-КУНБ, а площадь удельной поверхности пор шириной более 1 нм от 350 до $685 \text{ м}^2/\text{г}$ в а-КУНБ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме № 0089-2019-0012 (№ гос. регистрации

AAAA-A19-119032690060-9) и теме № 0089-2019-0018 (№ гос. регистрации AAAAA19-119022690098-3) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” ФИЦ ПХФ и МХ РАН (№ 77601).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pandolfo, A.G. and Hollencamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 11.
2. Burke, A., Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, p. 37.
3. Burke, A. and Miller, M., The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 514.
4. Gogotsy, Y. and Simon, P., True performance metrics in electrical energy storage, *Science*, 2011, vol. 334, p. 917.
5. Yang, X., Cheng, Ch., Wang, Y., Qiu, L., and Li, D., Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science*, 2013, vol. 341, p. 534.
6. Xu, Y., Lin, Z., Zhong, X., Huang, X., Weiss, N. O., Huang, Y., and Duan, X., Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage, *Nature Commun.*, 2014, vol. 5, p. 4554.
7. Zhu, Y., Murali, Sh., Stoller, M.D., Ganesh, K.J., Cai, W., Ferreira, P.J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cychosz, K.A., Thommes, M., Su, D., Stach, E.A., and Ruoff, R.S., Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 2011, vol. 332(6037), p. 1537.
8. Mayer, S.T., Pekala, R.W., and Kaschmitter, J.L., The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 42, no. 2, p. 446.
9. Probstle, H., Schmitt, C., and Fricke, J., Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels, *J. Power Sources*, 2000, vol. 105, p. 189.
10. Futaba, D.N., Hata, K., Yamada, T., Hiraoka, T., Hayamizu, Y., Kakudate, Y., Tanaike, O., Hatori, H., Yumura, M., and Iijima, S., Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes, *Nature Mater.*, 2006, vol. 51, p. 987.
11. Yoon, Y., Lee, K., Kwon, S., Seo, S., Yoo, H., Kim, S., Shin, Y., Park, Y., Kim, D., Choi, J.-Y., and Lee, H., Sheets Spatially and Densely Piled for Fast Ion Diffusion in Compact Supercapacitors, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 436.
12. Shi, H., Activated carbons and double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, no. 10, p. 1633.
13. Stoller, M.D. and Ruoff, R.S., Best practice methods for determining an electrode materials performance for

- ultracapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2010, vol. 3, p. 1294.
14. Bordjiba, M., Mohamedi, L., and Dao, H., Synthesis and electrochemical capacitance of binderless nanocomposite electrodes formed by dispersion of carbon nanotubes and carbon aerogels, *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, p. 991.
 15. An, K.H., Kim, W.S., Park, Y.S., Moon, J.-M., Bae, D.J., Lim, S.Ch., Lee, Y.S., and Lee, Y.H., Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, vol. 11, no. 5, p. 387.
 16. Izadi-Najafabadi, A., Yasuda, S., Kobashi, K., Yamada, T., Futaba, D.N., Hatori, H., Yumura, M., Iijima, S., and Hata, K., Extracting the Full Potential of Single-Walled Carbon Nanotubes as Durable Supercapacitor Electrodes Operable at 4 V with High Power and Energy Density, *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 235.
 17. Burke, A. and Miller, M., Testing of electrochemical capacitors: capacitance, resistance, energy density, and power capability, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7538.
 18. Pekala, R.W., Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, 1989, vol. 24, p. 3221.
 19. Saliger, R., Reichenauer, G., and Fricke, J., Evolution of microporosity upon CO₂-activation of carbon aerogels, In: *Studies in Surface Science and Catalysis 128. K.K. Unger (Ed.)*. Elsevier Science B.V. 2000.
 20. Job, N., Pirard, R., Marien, J., and Pirard, J.-P., Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process, *Carbon*, 2004, vol. 42, p. 619.
 21. Calvo, E.G., Ania, C.O., Zubizarreta, L., Menendez, J.A., and Arenillas, A., Exploring New Routes in the Synthesis of Carbon Xerogels for Their Application in Electric Double-Layer Capacitors, *Energy fuels*, 2010, vol. 24, p. 3334.
 22. Fang, B. and Binder, L., A modified activated carbon aerogel for high-energy storage in electric double layer capacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 163, p. 616.
 23. Schmitt, C., Probstle, H., and Fricke, J., Carbon cloth-reinforced and activated aerogel films for supercapacitors, *J. Non-Crystal. Solids*, 2001, vol. 285, p. 277.
 24. <https://ocsial.com>.
 25. Крестинин, А.В., Дремова, Н.Н., Кнерельман, Е.И., Блинова, Л.Н., Жигалина, В.Г., Киселев Н.А. Характеризация ОСУНТ-продуктов Российского производства и перспективы их промышленного применения. *Рос. нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 30. [Krestinin, A.V., Dremova, N.N., Knerel'man, E.I., Blinova, L.N., Zhigalina V.G., and Kiselev N.A., Characterization of SWCNT Products Manufactured in Russia and the Prospects for Their Industrial Application, *Nanotechnologies in Russia*, 2015, vol. 10, no. 7–8, p. 537.]
 26. Вольфкович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е. Влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсатора с нанокompозитными электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 496. [Vol'fkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., and Sosenkin, V.E., Effect of the Porous Structure on the Electrochemical Characteristics of Supercapacitor with Nanocomposite Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Resorcinol-Formaldehyde Xerogel, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 730. <https://doi.org/10.1134/S1023193522090142>
 27. Lin, Ch., Ritter, J.A., and Popov, B.N., Correlation of Double-Layer Capacitance with the Pore Structure of Sol-Gel Derived Carbon Xerogels, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 10, p. 3639.
 28. Barranco, V., Lillo-Rodenas, M.A., Linares-Solano, A., Oya, A., Pico, F., Ibanez, J., Agullo-Rueda, F., Amarilla, J.M., and Rojo, J.M., Amorphous Carbon Nanofibers and Their Activated Carbon Nanofibers as Supercapacitor, *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, p. 10302.
 29. Raymundo-Pinero, E., Azais, P., Cacciaguerra, T., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., and Beguin F., KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization, *Carbon*, 2005, vol. 43, p. 786.
 30. McKee, D.W., Gasification of graphite in carbon dioxide and water vapor-the catalytic effects of alkali metal salts, *Carbon*, 1982, vol. 20, p. 59.
 31. Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A., Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism, *Carbon*, 2003, vol. 41, p. 267.
 32. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. (под ред. Глушко В.П.) М.: Наука, 1979. Т. 2. Кн. 2. [Thermodynamic properties of individual substances. Handbook edition. (Glushko, V.P., Ed. In Russian). Moscow: Nauka, 1979, vol. 2, Book 2.]
 33. Barrett, E.P., Joyner, L.G., and Halenda, P.P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, p. 373. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
 34. Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, p. 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
 35. Lippens, B.C. and de Boer, J.H., Studies on pore systems in catalysts: V. The *t*-method, *J. Catal.*, 1965, vol. 4, no. 3, p. 319. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
 36. Lufrano, F., Staiti, P., Calvo, E.G., Juarez-Perez, E.J., Menendez, J.A., and Arenillas, A., Carbon xerogels and manganese oxide capacitive materials for advance supercapacitors, *J. Electrochem. Sci.*, 2011, vol. 6, p. 596.
 37. Zubizarreta, L., Arenillas, A., Pirard, J.P., Pis, J.J., and Job, N., Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, vol. 115, p. 480.
 38. Everett, D.H. and Powl, J.C., Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the Henry's law region, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1976, vol. 72, p. 619.
 39. Lastoskie, Ch., Gubbins, K.E., and Quirke, N., Pore Size Distribution Analysis of Microporous Carbons: A Density Functional Theory Approach, *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 4786.
 40. Autosorb-1 Operating Manual Ver. 1.53.
 41. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., and Thommes, M., *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2006. 348 p.