

3.3. Изучение N-УНС с различной степенью допирования

3.3.1. Физико-химические и морфологические особенности N-УНС

Для определения влияния азота на ёмкостные характеристики СК-сборок в данной работе N-УНС получены при фиксированной продолжительности синтеза: 30 минут (N-МГФ) и 5 часов (N-УНТ). Синтез N-МГФ проводили, варьируя объёмную долю азотсодержащего прекурсора в реакционной смеси – $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{H}_6 = 1:9$ (N-МГФ-0.1), 1:1 (N-МГФ-0.5) и 1:0 (N-МГФ-1.0) [209]. N-УНТ с различным содержанием азота в структуре получены путём контроля температуры синтеза: 650 °С (N-УНТ-650), 750 °С (N-УНТ-750) и 850 °С (N-УНТ-850).

Методом ПЭМ показано, что введение азота в углеродные слои не приводит к изменению морфологии N-МГФ (Рисунок 40): полученные материалы представляют собой частицы кубической формы 20 – 30 нм в диаметре, повторяющие форму темплата MgO. Напротив, в отличие от недопированных УНТ [92], введение азота в графеновые слои УНТ приводит к заметному изменению морфологии и образованию «бамбукообразной» сегментированной структуры с многочисленными перетяжками, число которых уменьшается при увеличении температуры синтеза (Рисунок 41). Также установлено увеличение среднего диаметра N-УНТ с ростом температуры синтеза (Рисунок 41, г – е).

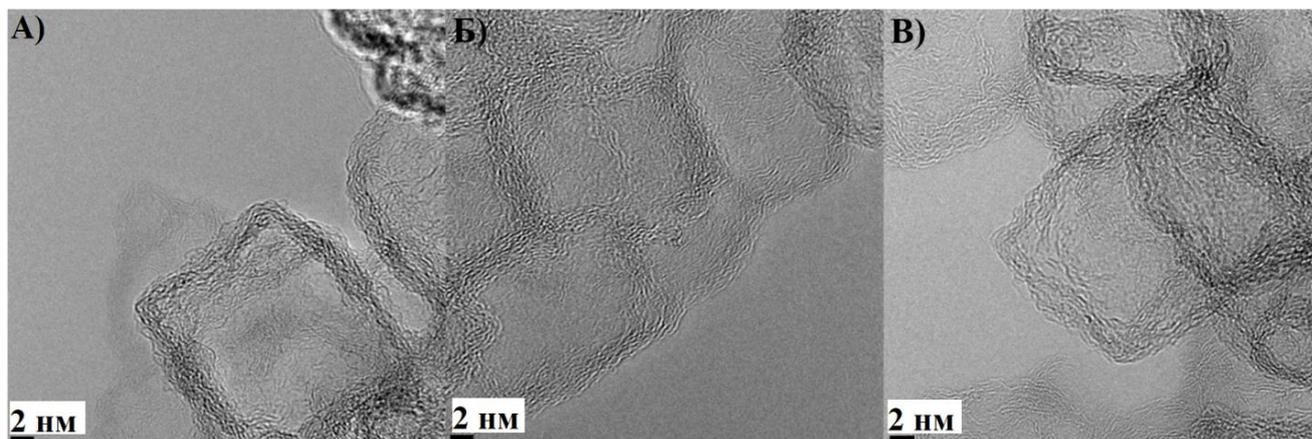


Рисунок 40 – Микрофотографии ПЭМ N-МГФ-0.1 (а), N-МГФ-0.5 (б) и N-МГФ-1.0 (в).

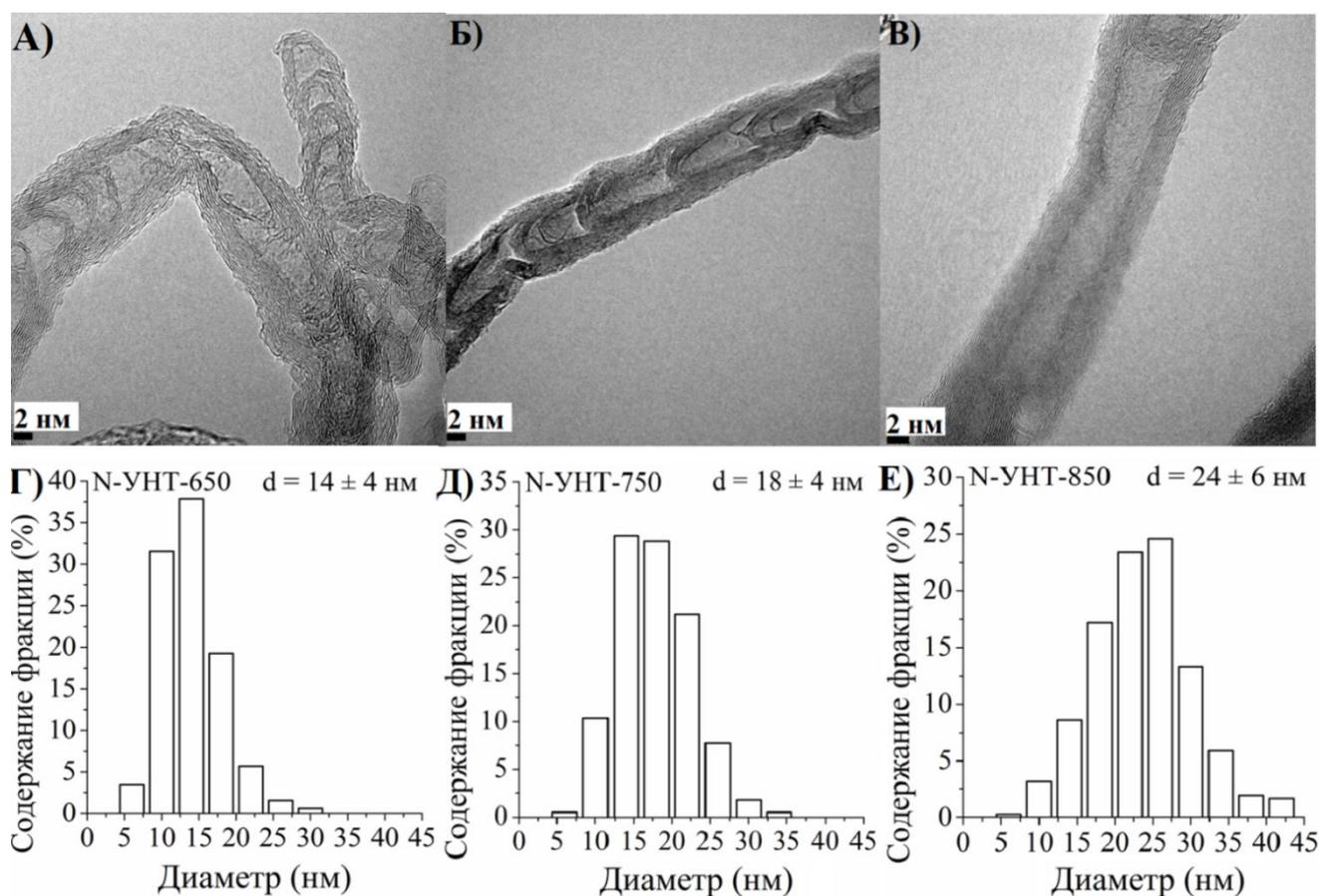


Рисунок 41 – Микрофотографии ПЭМ N-УНТ-650 (а), N-УНТ-750 (б) и N-УНТ-850 (в) и гистограммы распределения диаметров N-УНТ по размерам (г – е).

Обзорный спектр РФЭС всех образцов содержит линии, энергии связи которых отвечают углероду (285 эВ), азоту (400 эВ) и кислороду (532 эВ) (Рисунок 42, а; здесь и далее спектры приведены для N-МГФ). Линия N1s (Рисунок 42, б) содержит компоненты, отвечающие азоту в пиридиновой (N6; 398.2 эВ) [110,112], пиррольной (N5; 399.4 эВ) [112], пиридоновой (N-P; 400.3 эВ) [108] и замещающей (N-G; 401.0 эВ) [110,112,210] конфигурации, а также окисленным формам азота – оксидам пиридинового азота (402.5 эВ), R-ONO (403.8 эВ), R-NO₂ (405.6 эВ) и R-ONO₂ (407.4 эВ) [110,114,115,211]. Общее содержание азота в N-МГФ растёт с 5.0 до 10.7 ат. % при увеличении доли ацетонитрила в прекурсорной смеси (Таблица 11). Установлено, что доля азота в N-УНТ уменьшается с ростом температуры с 3.0 до 2.2 ат. %. N6, N5 и N-G вносят наибольший вклад в общее содержание азота, в то время как доля окисленных форм невелика (Таблица 11). Существенное различие в общем содержании азота в N-УНТ и N-МГФ обусловлено различием в механизмах роста данных структур. Как показано в главе 1.3, азот встраивается только в поверхностные слои N-УНТ, что

связано с ограниченной растворимостью азота в металлической частице кобальта в процессе формирования трубки, в то время как разложение паров прекурсорной смеси на темплате, не предполагающее диффузию атомов азота вглубь MgO, обеспечивает допирование всего объема получаемой чешуйки N-МГФ, приводя к значительно большей величине гетерозамещения.

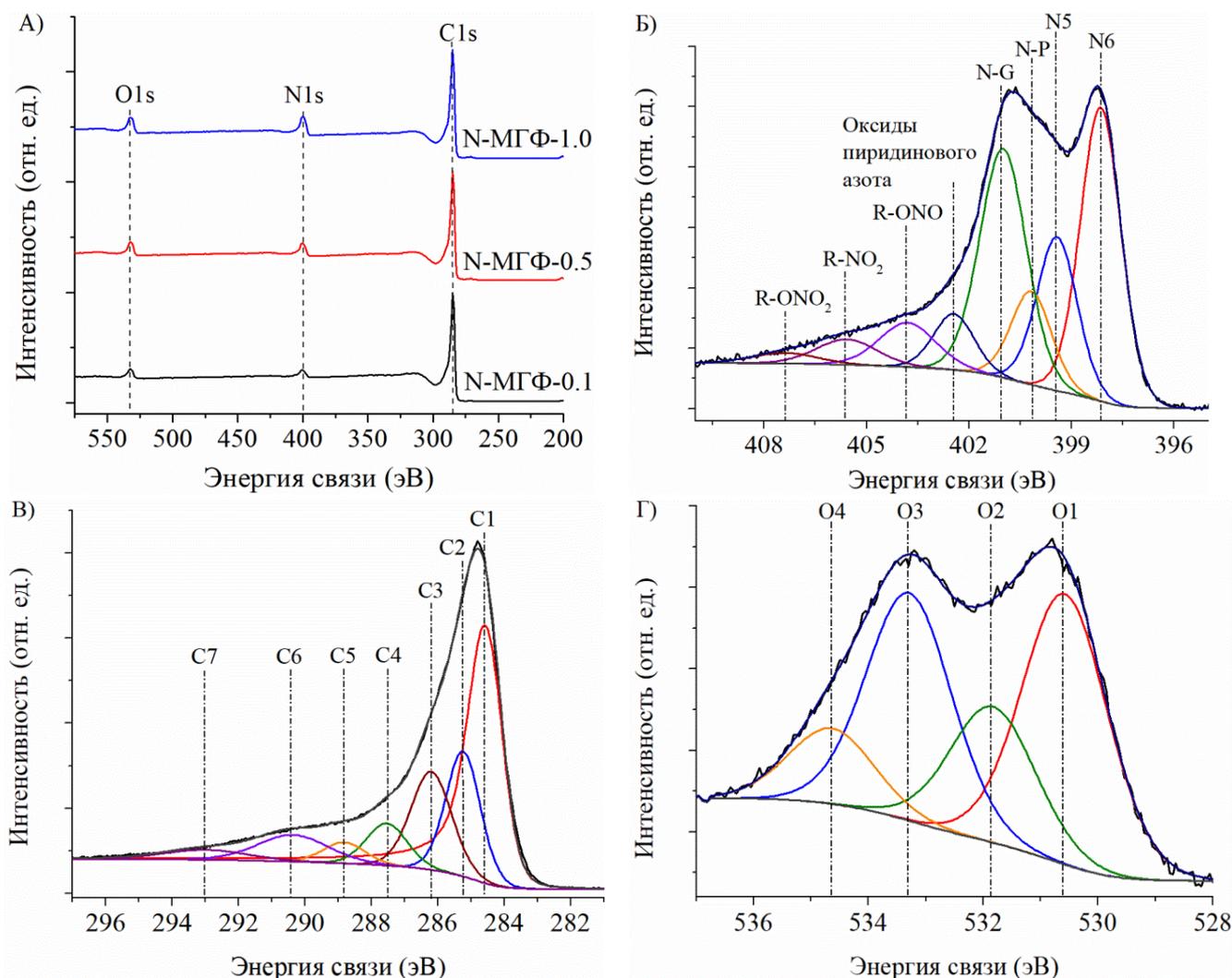


Рисунок 42 – Обзорные спектры РФЭС N-МГФ (а), спектры N1s (б), C1s (в) и O1s (г) N-МГФ-1.0.

Таблица 11 – Содержание компонентов спектра N1s (ат. %).

УНС	N6	N5	N-P	N-G	Оксиды N6	RONO	RNO ₂	RONO ₂	Общее содержание
N-МГФ-0.1	1.1	0.6	0.5	1.6	0.4	0.4	0.2	0.2	5.0
N-МГФ-0.5	2.0	1.1	0.8	2.3	0.5	0.6	0.3	0.2	7.8
N-МГФ-1.0	2.8	1.6	1.2	3.2	0.6	0.7	0.4	0.2	10.7
N-УНТ-650	0.9	0.3	0.1	0.9	0.2	0.4	0.1	0.1	3.0

N-УНТ-750	0.8	0.2	0.1	1.1	0.2	0.3	0.1	0	2.8
N-УНТ-850	0.6	0.1	0	1.2	0.1	0.1	0.1	0	2.2

В спектре C1s выделены семь компонент (Рисунок 42, в). Ассиметричный пик при 284.5 эВ (C1) относится к sp^2 -гибридизованным формам углерода [63,212], при этом симметричный пик с энергией связи 285.2 эВ (C2) характеризует sp^3 -C [51,63] и дефектные sp^2 -C атомы, напрямую связанные с акцепторными группами [92]. C3 компонента при 286.2 эВ относится к C_{sp^3-N} и C_{sp^3-O} связям, а C4 при 287.3 эВ – $C_{sp^2=N}$ и $C_{sp^2=O}$ формам углерода [30,51,63,213]. Линия C5 при 288.5 эВ характеризует O–C=O формы углерода. Компоненты с большими энергиями связи определены как $C_{sp^2} \pi-\pi^*$ (C6; 290.5 эВ) и C_{sp^2} (C7; 293.0 эВ) плазмоны. В спектре O1s (Рисунок 42, г) выделены различные формы кислорода в составе карбонильных групп, входящих в состав хинонов и пиридоновых фрагментов (O1; 530.6 eV), гидроксильных групп и в виде простых эфиров (O2; 531.8 эВ), в составе сложных эфиров (O3; 533.3 эВ) и карбоксильных групп (O4; 534.8 эВ) [63,114]. Содержание компонентов спектров C1s и O1s представлено в Таблицах 12, 13. Образование окисленных форм на поверхности изучаемых материалов, вероятно, обусловлено постсинтетическим отжигом с целью удаления неструктурированных форм углерода.

Таблица 12 – Содержание компонентов спектра O1s (ат. %).

УНС	O1	O2	O3	O4	Общее содержание
N-МГФ-0.1	0.8	0.8	1.1	0.1	2.8
N-МГФ-0.5	0.8	0.5	1.3	0.1	2.7
N-МГФ-1.0	0.6	0.8	1.4	0.1	2.9
N-УНТ-650	0.6	0.4	0.4	0.1	1.5
N-УНТ-750	0.9	0.7	0.9	0.2	2.7
N-УНТ-850	1.0	0.3	0.4	0.1	1.8

Таблица 13 – Содержание компонентов спектра C1s (ат. %).

УНС	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Общее содержание
N-МГФ-0.1	42.1	21.9	9.6	4.3	5.2	6.5	2.7	92.2
N-МГФ-0.5	44.2	18.2	10.0	4.2	4.9	6.7	1.4	89.5

N-МГФ-1.0	38.4	14.5	13.7	5.5	3.6	8.1	2.6	86.4
N-УНТ-650	58.1	17.5	4.1	2.4	3.5	8.2	1.7	95.5
N-УНТ-750	59.2	17.9	3.7	2.0	3.4	6.8	1.5	94.5
N-УНТ-850	60.4	16.8	3.3	2.0	2.8	8.1	1.9	95.3

Структурные параметры N-УНС изучены методом КР-спектроскопии (Рисунок 43). Появление линии D1 в КР-спектре УНС связано с нарушением симметрии графеновых плоскостей в результате гетерозамещения или образования краевых атомов [118,166].

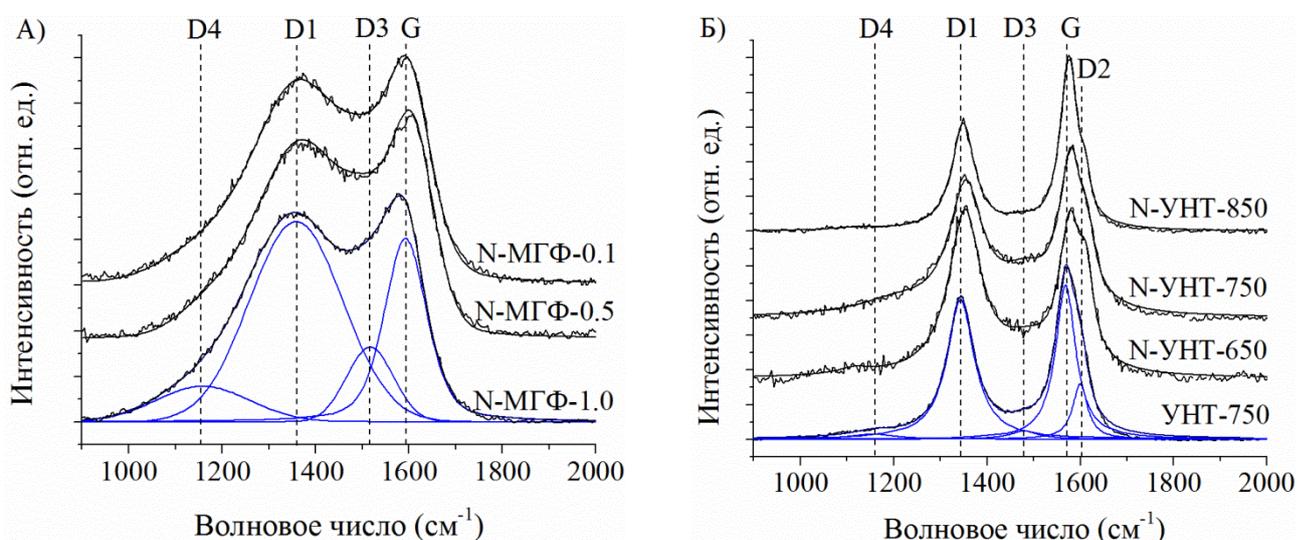


Рисунок 43 – КР-спектры N-МГФ (а), УНТ-750 и N-УНТ (б).

Действительно, увеличение содержания азота в структуре N-УНС приводит к росту отношения площадей S_{D1}/S_G , подтверждая тот факт, что введение азота способствует возникновению новых дефектных состояний и увеличению разупорядоченности графеновых слоёв (Таблица 14). Установлено, что отношение S_{D1}/S_G , рассчитанное для N-МГФ, в 1.5 раза превышает величину, определённую для недопированных материалов (Таблица 9). Возникновение линии D2 в КР спектре связано с нарушением симметрии внешних графеновых плоскостей [118], причём интенсивность D2 напрямую коррелирует с интенсивностью линии D1 [131]. Кроме того, азот пиридинового и пиррольного типов приводит к образованию вакансий в графеновой плоскости, которые вводят дополнительные краевые атомы. Доля N6 и N5 уменьшается при увеличении температуры синтеза N-УНТ за счёт их термической деструкции и перегруппировки в замещающие формы азота (Таблица 11), приводя к

«сшиванию» краевых атомов [61] и, как следствие, к снижению S_{D2}/S_G и S_{D1}/S_G (Таблица 14). Уменьшение S_{D3}/S_G может быть вызвано изменением числа дефектов в упаковке графеновых слоёв. В частности, дефекты упаковки в N-УНТ характеризуются наличием многочисленных перемычек на поверхности трубок, число которых падает с уменьшением доли азота в структуре материала, приводя к заметному снижению S_{D3}/S_G . Отношение S_{D4}/S_G в КР спектрах изученных материалов практически не меняется.

Таблица 14 – Данные КР-спектроскопии и текстурные характеристики N-МГФ.

УНС	S_{D1}/S_G	S_{D2}/S_G	S_{D3}/S_G	S_{D4}/S_G	$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}^{\text{а}}$	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}^{\text{б}}$
N-МГФ-0.1	1.31 ± 0.05	–	0.38 ± 0.08	0.35 ± 0.09	50	1070
N-МГФ-0.5	1.61 ± 0.08	–	0.39 ± 0.04	0.29 ± 0.08	80	930
N-МГФ-1.0	1.73 ± 0.15	–	0.31 ± 0.12	0.31 ± 0.09	30	730
УНТ-750	1.16 ± 0.06	0.24 ± 0.04	0.09 ± 0.02	0.10 ± 0.03	0	200
N-УНТ-650	1.89 ± 0.25	0.37 ± 0.05	0.33 ± 0.07	0.05 ± 0.02	0	180
N-УНТ-750	1.26 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.28 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0	160
N-УНТ-850	0.90 ± 0.11	0.09 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0	120

^а Удельная поверхность микропор ($S_{\text{микро}}$) рассчитана согласно методу t-plot.

^б Удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) определена согласно методу ВЕТ.

Согласно классификации IUPAC [204], изотермы N-МГФ (Рисунок 44, а) относятся к изотермам II и IV типов, характерных для макропористых и мезопористых материалов. Ветви десорбции исследованных образцов N-МГФ-0.1 и N-МГФ-0.5 содержат скачок в интервале $P/P^0 = 0.4 - 0.5$, который подтверждает существование пор типа «бутылочное горлышко» [204], в то время как отсутствие кавитации в N-МГФ-1.0 указывает на большую доступность пор для ионов электролита. В отличие от N-МГФ, рассматриваемые в данной работе N-УНТ представляют собой макропористые материалы (Рисунок 44, б), поры в которых сформированы преимущественно в местах агломерации трубок. Согласно ПЭМ, полученные трубки представляют собой протяжённые цилиндрические структуры с преимущественно закрытыми концами, которые затрудняют анализ материала методом азотной порометрии. Образование таких закрытых каналов может быть связано с тем, что рост трубки на металлической частице

катализатора протекает в двух противоположных направлениях, в результате которого частица кобальта остаётся внутри полости трубки и не вымывается в процессе очистки. Действительно, согласно данным термического анализа, зольность N-УНТ после кипячения в соляной кислоте составляет 3 – 5 масс.% и соответствует окисленным примесям металлических частиц катализатора. Закрытые концы УНТ могут приводить к тому, что поверхность каналов внутри трубок оказывается недоступной для ионов электролита, в то время как наличие большого числа макропор в местах контакта трубок увеличивает путь, требуемый для миграции носителей заряда к углеродной поверхности в процессе формирования ДЭС, уменьшая скорость накопления заряда. Установлено, что при введении азота наблюдается заметное снижение удельной поверхности N-УНС (Таблица 14), что может быть связано с бóльшей полярностью N-УНС, в отличие от недопированных структур, которая приводит к увеличению контактной площади между отдельными частицами материала [214]. При этом основной вклад в удельную площадь поверхности N-МГФ вносят мезопоры, в то время как доля микропор незначительна и не зависит от доли ацетонитрила в прекурсорной смеси.

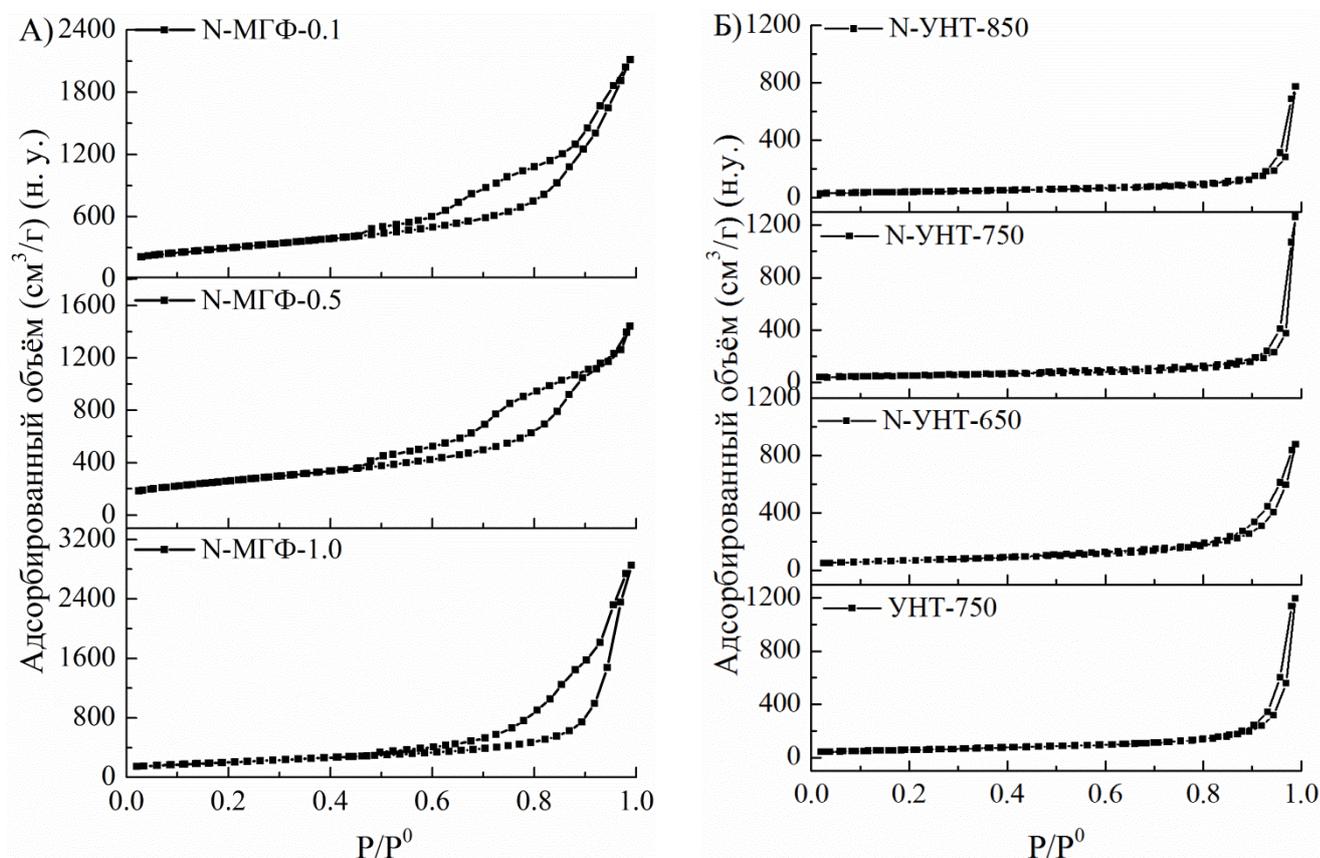


Рисунок 44 – Изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота N-МГФ (а) и N-УНТ (б).

3.3.2. Изучение механизма термической дефункционализации

В процессе нагревания присутствующие на углеродной поверхности функциональные группы подвергаются термической деградации, которая приводит к их перераспределению и изменению химического состава материала. Как правило, нагрев азотсодержащих углеродных структур сопровождается образованием ряда газообразных продуктов: H_2O , CO , CO_2 , NO и HCN [91]. Для определения механизма термической деградации в ходе выполнения диссертационной работы изучен процесс дефункционализации групп с поверхности образца N-УНТ-750, предварительно обработанного концентрированным раствором азотной кислоты в течение 0.5 ч с целью повышения концентрации пиридоновых фрагментов (N-УНТ-750-ох-0.5) [51]. Для того чтобы проследить процессы образования и удаления H_2O , CO , CO_2 , NO и HCN с поверхности N-УНТ-750-ох-0.5, проведена математическая деконволюция кривых десорбции $m/z = 18, 27, 28, 30, 43, 44$ с выделением компонент, отнесение которых осуществляли на основании данных РФЭС и анализа литературных источников. На Рисунке 45 показаны зависимости ионного тока от температуры, зарегистрированные при скорости нагрева $40 \text{ }^\circ/\text{мин}$. Кислородсодержащие группы, присутствующие на поверхности углеродного материала, адсорбируют воду благодаря образованию водородных связей. Удаление адсорбированной воды происходит при нагреве до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (пик 18-I). Дальнейшее повышение температуры приводит к реакциям конденсации между соседними карбоксильными и гидроксильными группами, которые сопровождаются образованием воды (18-II). Процесс 18-III может быть связан с дегидратацией фенолов. Так как на поверхности рассматриваемого образца одновременно присутствуют как кислород-, так и азотсодержащие функциональные группы, интерпретация кривой десорбции $m/z = 28$ затрудняется вследствие одновременного образования двух газообразных продуктов – CO и N_2 . Согласно [199, 206], окисленные фрагменты, присутствующие на углеродной поверхности, в частности, карбонильные группы α -замещённых кетонов и α -кетокислот, а также азотные группы пиридоновой конфигурации разлагаются в низкотемпературной области с образованием CO (28-I). Напротив, деградация ангидридов протекает в интервале $300 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается выделением CO (28-II) и CO_2 (44-II). Дальнейшее повышение температуры усиливает взаимодействие соседних фенольных групп и лактонов, разложение которых протекает в области $540 - 970 \text{ }^\circ\text{C}$ (28-III). Профиль кривой

десорбции $m/z = 44$ (Рисунок 45, в) содержит четыре пика, температурные интервалы выделения которых соответствуют разложению карбоксильных групп (44-I), ангидридных групп (44-II), лактонов (44-III) и хинонов (44-IV) [86,92,216].

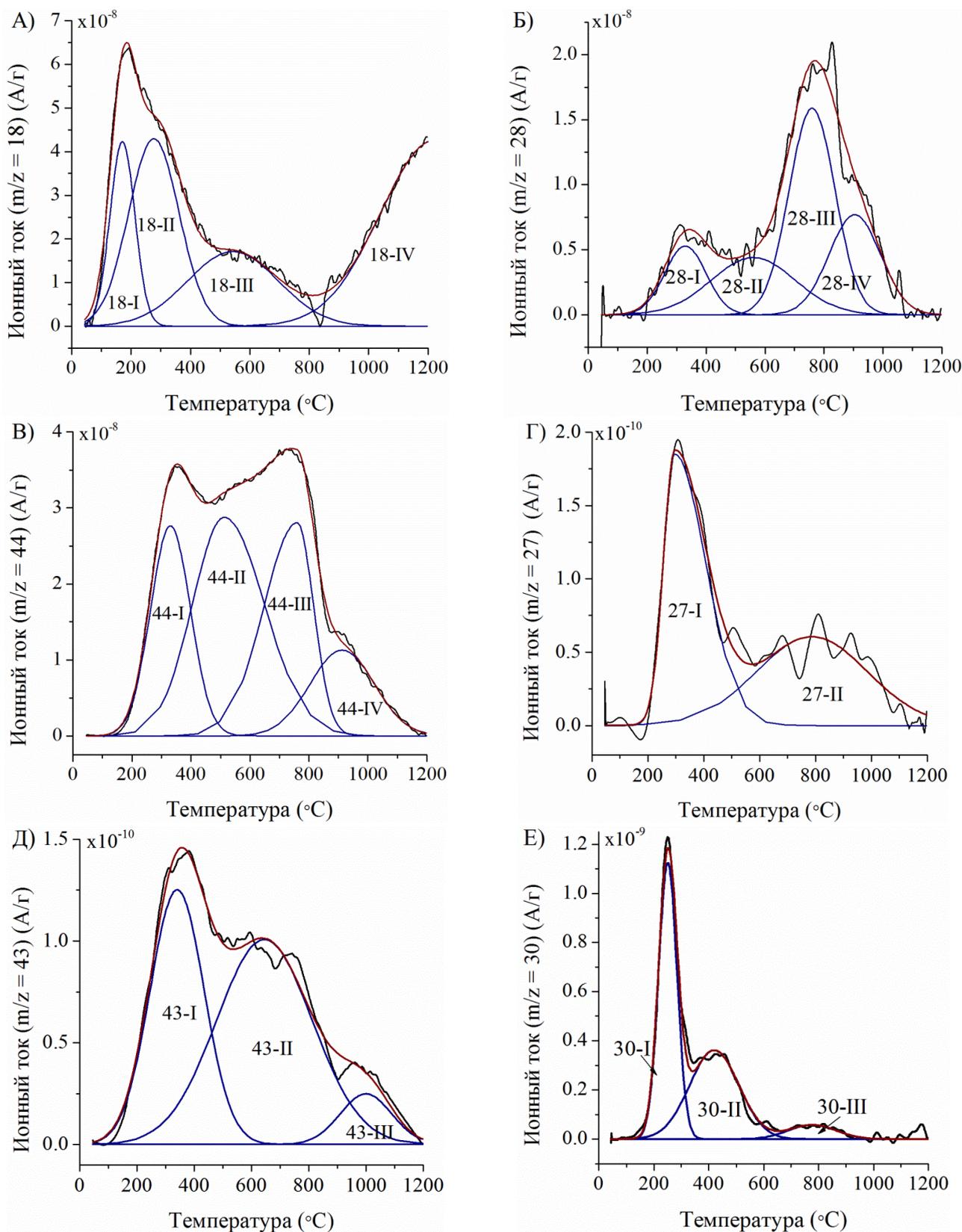


Рисунок 45 – Математическое разложение кривых $m/z = 18$ (а), 28 (б), 44 (в), 27 (г), 43 (д), 30 (е).

Для того чтобы изучить механизм термической дефункционализации азотных групп, N-УНТ-750-ох-0.5 были отожжены в атмосфере аргона при 150 °С, 350 °С, 500 °С, 700 °С, 850 °С, 1000 °С и 1200 °С в течение 2 часов, а затем изучены методом РФЭС (Рисунок 46).

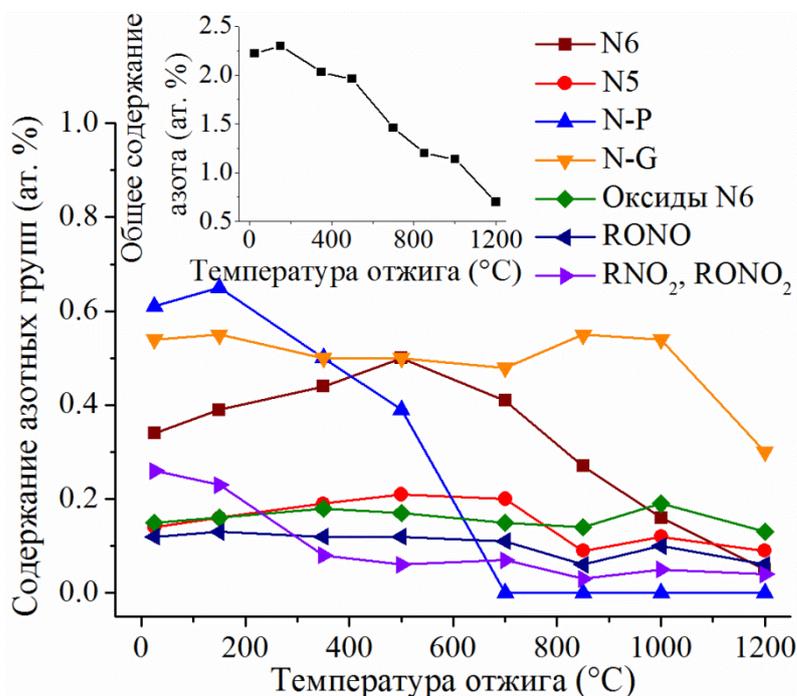


Рисунок 46 – Изменение содержания азотных групп в процессе отжига N-УНТ-750-ох-0.5.

Установлено, что общее содержание азота падает с увеличением температуры отжига с 2.2 до 0.7 ат. %. Показано, что пиридоновые фрагменты полностью разлагаются до 700 °С. Напротив, содержание пиридиновых групп N6 растёт до 500 °С, а затем уменьшается, в то время как пиррольные формы азота сохраняют стабильность до 700 °С. На Рисунке 47 представлен механизм термической деструкции азотсодержащих групп с поверхности углеродного материала, основанный на анализе данных РФЭС и спектров десорбции ТГА-МС. Известно, что пиридоновый азот может существовать в виде двух таутомерных форм – 2-пиридона (А) и 2-пиридинола (В) [217], термический распад которых приводит к образованию СО и N5 [215], а также N6 [61] соответственно. Разложение 2-пиридона сопровождается образованием HCN ($m/z = 27$) и HCNO ($m/z = 43$) [218] (27-I, 43-I, Рисунок 45, г, д). Термическая деструкция пиридиновых форм азота протекает при температурах выше 500 °С и приводит к выделению HCN (27-II). При разложении пиррольного азота образуются HCN (27-II) и N₂ [61,91]. Кроме того, в области температур выше 500 °С происходит перегруппировка

азотных групп N5 и N6 в более стабильные замещающие формы, соответствующие структуре индолизина (C) и хинолизина (D) (Рисунок 47). Методом РФЭС установлено, что термический распад азота замещающего типа начинается при температурах выше 1000 °C (27-II, 28-IV, 43-III).

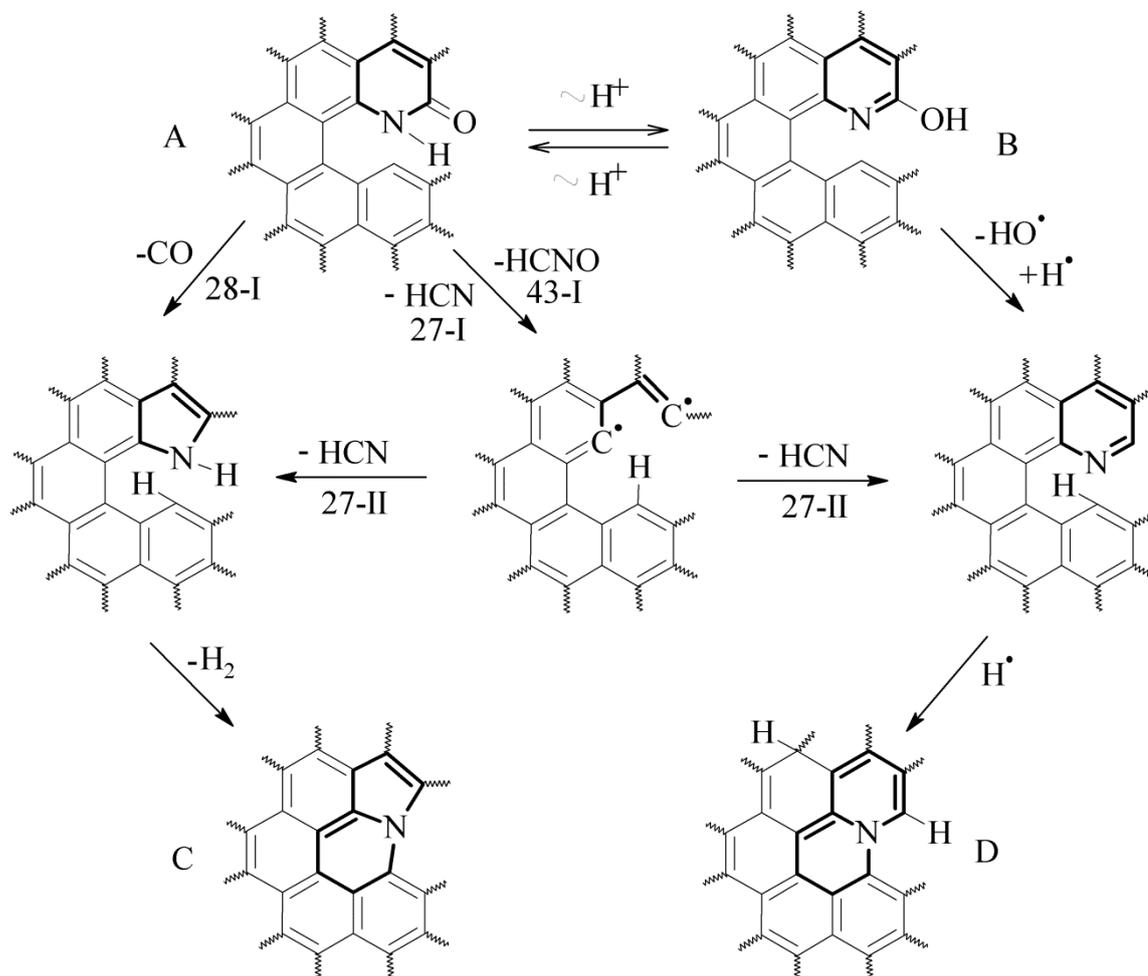


Рисунок 47 – Механизм термической дефункционализации азотсодержащих групп.

Профиль кривой десорбции $m/z = 30$ (Рисунок 45, е) содержит три области, температурные интервалы которых связаны с преимущественным распадом NO_2 -групп. Пик выделения NO (30-I) может быть обусловлен разложением нитритных эфиров, которые образуются в результате перегруппировки $NO_2 - ONO$ [219,220] (Рисунок 48). Кроме того, редокс-процессы, протекающие между NO_2 - и α -функциональными группами, могут приводить к формированию нитрозо-производных [221] (30-II). Образование нитрозо-фенолов в результате декарбоксилирования о-нитробензойной кислоты происходит при температуре 220 – 350 °C [222]. Пиролиз нитрозобензола начинается при 275 °C [223] и сопровождается выделением NO (30-II). Также следовые

количества NO могут выделяться в результате разложения 2-пиридона [218]. Образование NO в области высоких температур ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) может быть связано с деструкцией NO_2 -групп [223], которые принимают участие в окислении бензольных колец до феноксирадикалов. Кроме того, окисление HCN также сопровождается выделением NO при температурах $\sim 727\text{ }^{\circ}\text{C}$ [224].

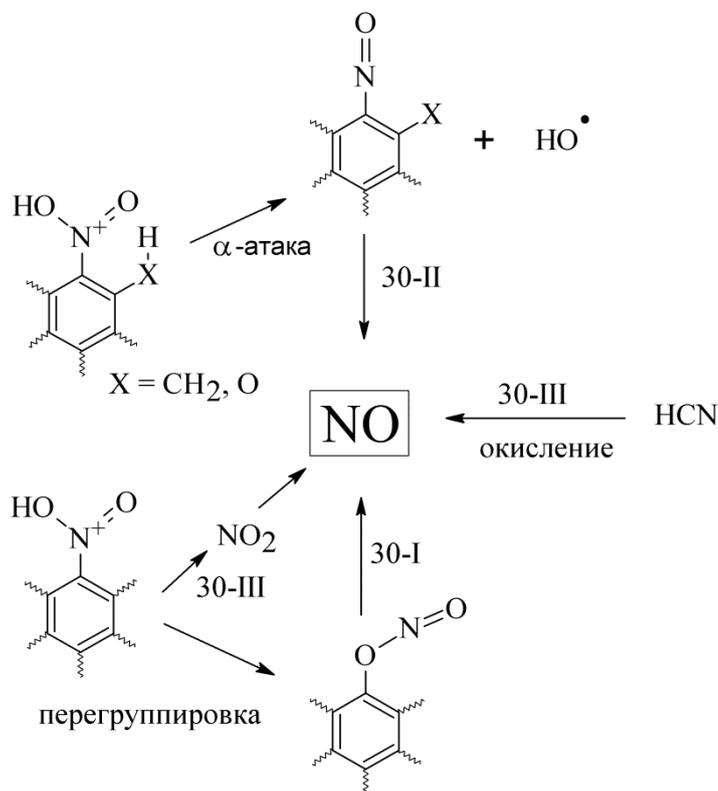


Рисунок 48 – Механизм выделения NO в результате термической деструкции азотсодержащих групп.

3.3.3. Влияние степени гетерозамещения на характеристики СК

С целью сравнения ёмкостных характеристик N-УНС с разной степенью допирования N-МГФ и УНТ изучены в составе СК с использованием 1.2 М $\text{N}^+\text{Et}_4\text{TFSI}^-$ в качестве электролита [209,225]. Форма вольтамперных кривых, приближенная к прямоугольной, указывает на реализацию механизма хранения энергии, основанного на формировании ДЭС на границе электрод/электролит (Рисунки 49, 50). При увеличении скорости сканирования прямоугольная форма ЦВА практически сохраняется. Возникающие при этом искривления (Рисунок 49, б), характерные для высоких скоростей циклирования, обусловлены снижением времени накопления заряда, вследствие чего часть внутренних пор становится недоступна ионам электролита и не принимает участия в образовании ДЭС, также приводя к уменьшению ёмкости.

Значения удельной ёмкости материала, рассчитанные путём интегрирования кривой развёртки ($v = 5 - 200$ мВ/с), определяются содержанием азота и растут в ряду N-МГФ-0.1 (93 – 119 Ф/г) – N-МГФ-0.5 (108 – 140 Ф/г) – N-МГФ-1.0 (115 – 167 Ф/г) (Рисунок 49, в). Полученные значения для N-МГФ согласуются с данными ГЗР: удельная ёмкость N-МГФ-0.1, N-МГФ-0.5 и N-МГФ-1.0 при плотности тока 0.5 А/г составляет 116 Ф/г, 132 Ф/г и 152 Ф/г соответственно, в то время как ёмкость недопированных материалов, рассчитанная в аналогичных условиях, не превышает 105 Ф/г (Глава 3.2.2). В отличие от N-МГФ, удельная ёмкость трубок ниже и не превышает 18 Ф/г (УНТ-750), 21 Ф/г (N-УНТ-850), 32 Ф/г (N-УНТ-750) и 38 Ф/г (N-УНТ-650) (Рисунок 50, б). Низкая ёмкость трубок по сравнению с МГФ в основном обусловлена значительно меньшей удельной площадью поверхности трубок, доступной для формирования ДЭС, и низким содержанием азота.

В главе 3.2.2 показано, что ёмкостные параметры СК на основе МГФ определяются пористыми характеристиками материала. В частности, увеличение удельной поверхности МГФ приводит к росту соответствующих значений ёмкости. Напротив, в отличие от недопированных материалов, ёмкость N-МГФ растёт при уменьшении $S_{\text{ВЕТ}}$ (Таблица 14). Наблюдаемая зависимость может быть обусловлена изменением электронной структуры материала в результате гетерозамещения. В этом случае ёмкостные характеристики электрода определяются в большей степени не значением площади поверхности, а вкладом каждого типа азота, входящего в структуру материала. Согласно РФЭС, содержание азотных групп N5 и N6 наибольшее в N-МГФ-1.0 и превышает значения, определённые для N-УНТ. Ранее в работе [226] показано, что наличие N5 и N6 может приводить к возникновению обратимых фарадеевских процессов, обеспечивающих появление псевдоёмкости, в то время как N-G улучшает электропроводность электродного материала. Кроме того, гетерозамещение приводит к формированию на поверхности УНС активных N-центров, которые понижают сопротивление на межфазной границе раздела [227], повышая транспортные свойства системы.

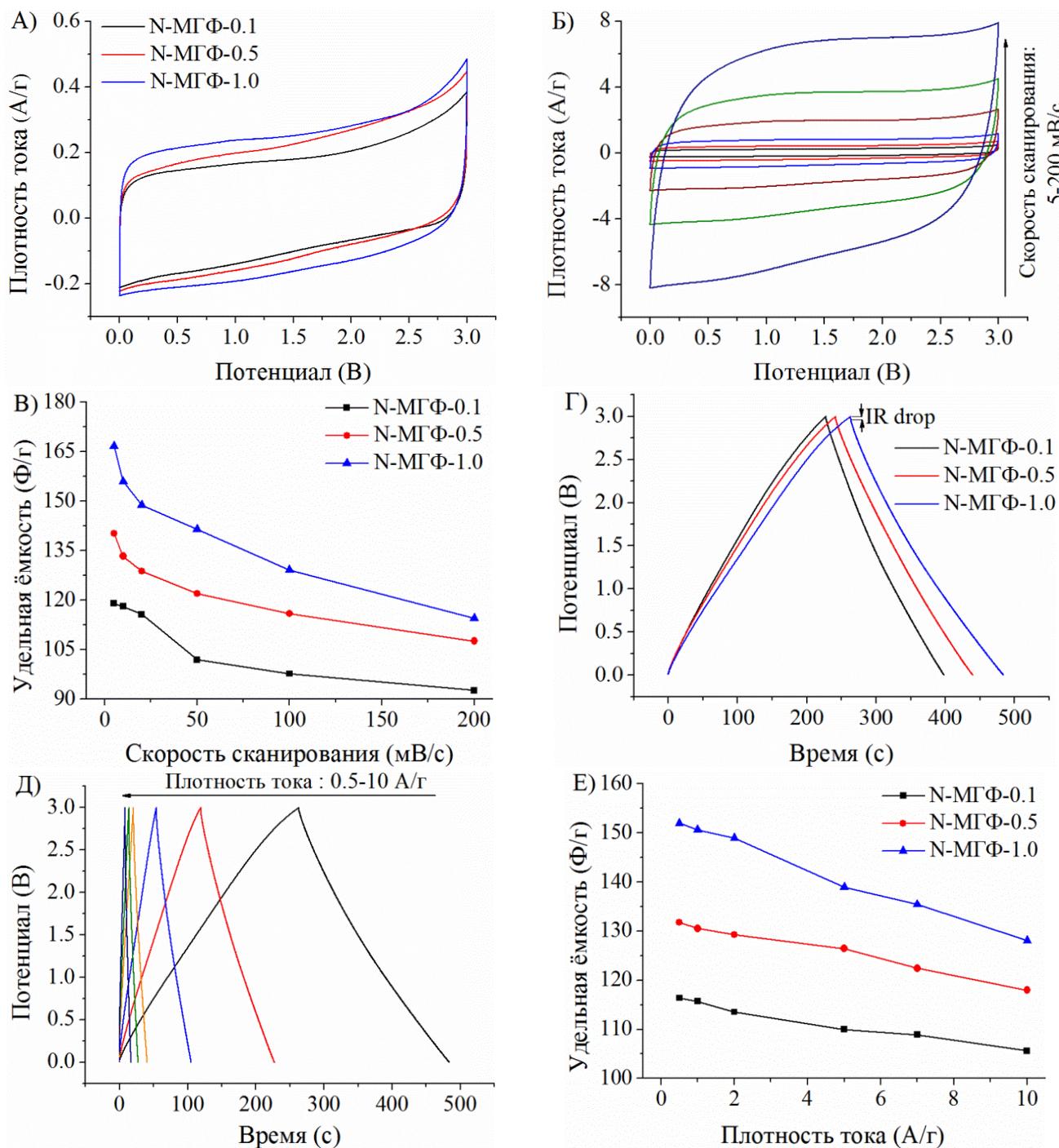


Рисунок 49 – Кривые ЦВА N-МГФ (а) ($v=5$ мВ/с). Профили кривых ЦВА N-МГФ-1.0 ($v = 5 - 200$ мВ/с) (б). Удельная ёмкость от скорости циклирования N-МГФ (в). Заряд – разрядные кривые N-МГФ при $i=0.5$ А/г (г) и N-МГФ-1.0 при $i = 0.5 - 10$ А/г (д).

Удельная ёмкость N-МГФ от плотности тока (е).

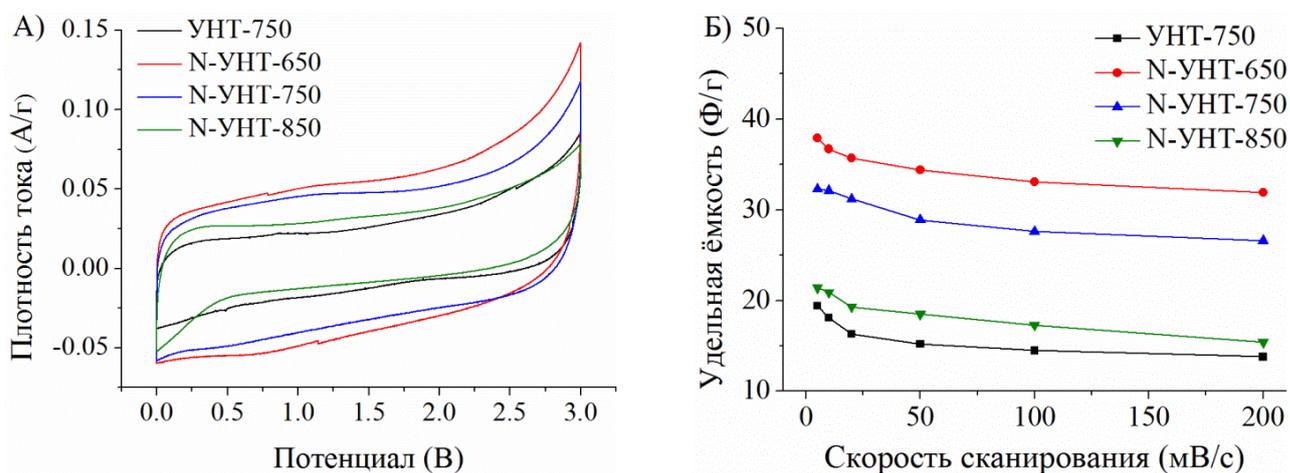


Рисунок 50 – Кривые ЦВА УНТ-750 и N-УНТ (а) ($v=5$ мВ/с). Удельная ёмкость от скорости циклирования УНТ-750 и N-УНТ (б).

СК на основе N-УНС изучены методом спектроскопии импеданса в интервале частот 0.1 – 400 кГц (Рисунок 51). Годограф импеданса, полученный для N-УНС с разным содержанием азота, в области высоких частот имеет вид полуокружности, пересечение которой с действительной осью Z' даёт внутреннее сопротивление системы R_s , включающее сопротивление электродного материала, сопротивление электролита и контактное сопротивление между электродным материалом и токосъёмником [228]. Значения R_s уменьшаются при увеличении доли азота в материале и составляют 2.0, 1.7 и 1.5 Ом для N-МГФ-0.1, N-МГФ-0.5 и N-МГФ-1.0 и 2.6, 2.4, 1.9 и 1.6 Ом для УНТ-750, N-УНТ-850, N-УНТ-750 и N-УНТ-650 соответственно. Кроме того, наименьший диаметр полуокружности, полученный для СК на основе N-МГФ-1.0, указывает на то, что структура N-МГФ-1.0 обеспечивает наибольшую скорость переноса заряда среди изученных материалов. Действительно, неподелённая пара электронов в составе групп N5 и N6, содержание которых наибольшее в N-МГФ-1.0, повышает адсорбцию ионов ИЖ на поверхности электрода [26], ускоряя процесс накопления заряда и формирование ДЭС. Энергетические характеристики изученных материалов представлены на диаграмме Рагона (Рисунок 51, в, г). Введение азота в углеродные слои МГФ приводит к росту удельной энергии СК, которая достигает 36.1 Вт·ч/кг (N-МГФ-0.1), 40.9 Вт·ч/кг (N-МГФ-0.5), 46.3 Вт·ч/кг (N-МГФ-1.0) и превосходит значения, определённые для недопированных структур (Глава 3.2.2). Замена N-МГФ на трубки и их азотзамещённые производные приводит к снижению удельной энергии, которая не превышает 3.7 Вт·ч/кг

(УНТ-750), 4.4 Вт·ч/кг (N-УНТ-850), 5.8 Вт·ч/кг (N-УНТ-750) и 11.6 Вт·ч/кг (N-УНТ-650).

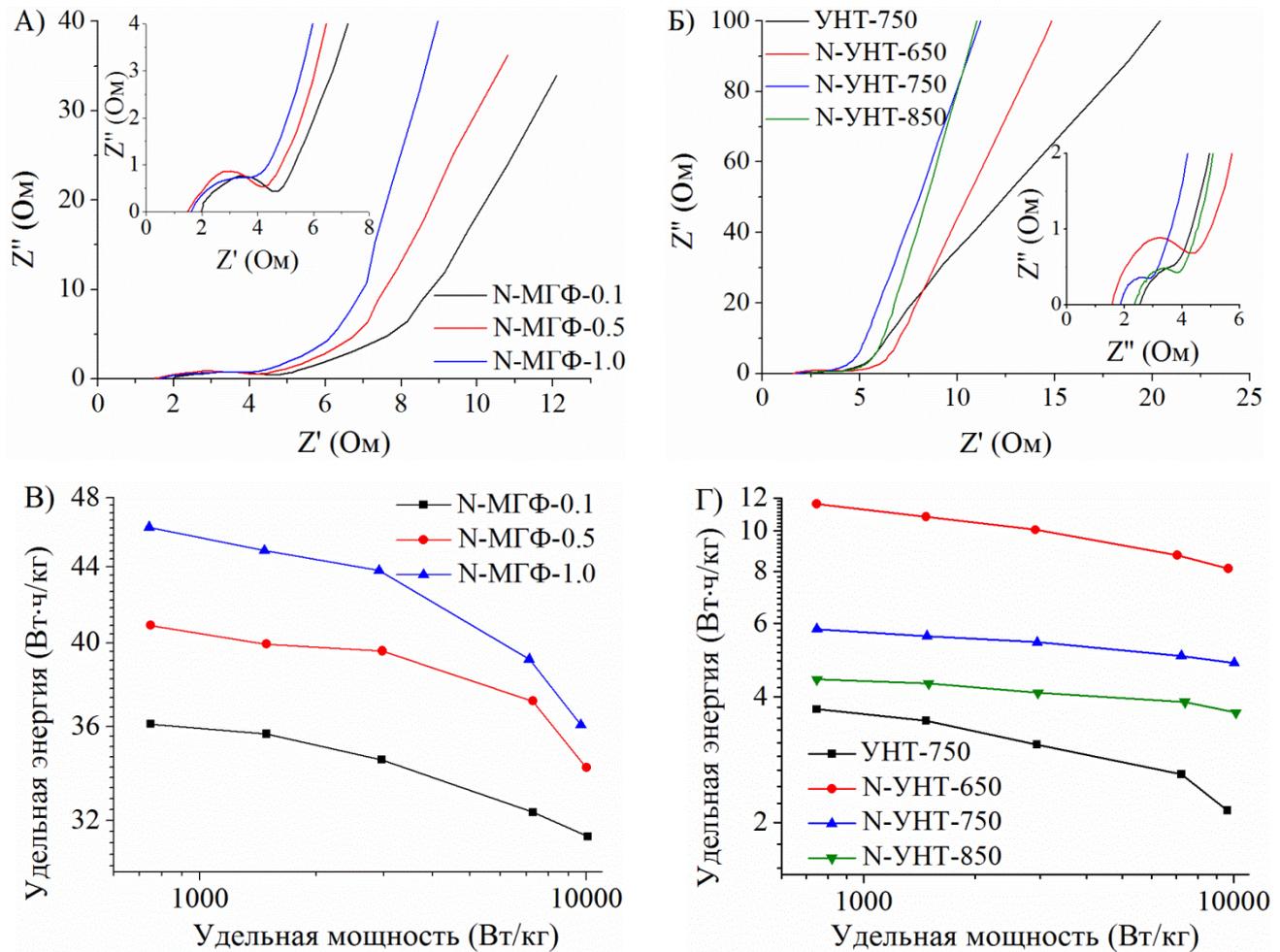


Рисунок 51 – Годограф импеданса N-MGF (а) и N-УНТ (б). Диаграмма Рагона N-MGF (в) и N-УНТ (г).

На основании полученных данных установлено, что ёмкостные характеристики материала в основном определяются влиянием двух факторов: удельной поверхностью и степенью гетерозамещения. В частности, введение азота в графеновые слои приводит к образованию азотных активных центров в структуре УНС, которые, с одной стороны, вносят вклад общую ёмкость рассматриваемой системы за счет псевдоёмкости, а с другой стороны, понижают сопротивление переноса заряда и улучшают адсорбцию ионов электролита в порах электродного материала, облегчая формирование ДЭС. В отличие от УНТ, мезопористая структура N-MGF обеспечивает лучший перенос ионов электролита за счёт сокращения путей их миграции к внутренней поверхности пор, повышая скорость накопления заряда.

3.4. Зависимость характеристик СК от физико-химических свойств электродного материала и состава электролита

Данный раздел посвящен решению широкого комплекса задач, направленных на изучение влияния типа азотсодержащего прекурсора (ацетонитрила, бутиламина и пиридина) на степень гетерозамещения материала, продолжительности (15, 30, 60 и 90 минут) и температуры синтеза (800 °С и 900 °С) на морфологические и пористые характеристики, а также проведение электрохимических испытаний и изучение взаимосвязи между геометрическими размерами катиона ИЖ ($N^+Me_4TFSI^-$, $N^+Et_4TFSI^-$, $N^+Bu_4TFSI^-$ и EMIMTFSI, BMIMTFSI) и ёмкостными характеристиками сборок на основе N-МГФ [229–232].

3.4.1. Влияние условий синтеза на физико-химические и морфологические особенности N-МГФ

В данном разделе синтез N-МГФ проводили, одновременно варьируя три параметра – тип прекурсора, температуру и продолжительность синтеза. В качестве прекурсоров использовали ацетонитрил, пиридин и бутиламин, отличающихся содержанием азота и давлением насыщенных паров. Методом ПЭМ установлено, что форма полученных N-МГФ не зависит от температуры синтеза и типа N-прекурсора, а определяется лишь формой темплата MgO, что согласуется с ранее полученными результатами для недопированных материалов (Глава 3.2) и N-МГФ с варьируемым содержанием азота (Глава 3.3). С другой стороны, увеличение времени и температуры синтеза приводит к утолщению частиц материала за счёт нарастания новых графеновых слоёв.

Характеризация поверхностного состава полученных пиролизом ацетонитрила, бутиламина и пиридина материалов методом РФЭС представлена в Таблице 15. Установлено, что использование ацетонитрила в сочетании с коротким временем синтеза позволяет получать N-МГФ с наибольшим содержанием азота в углеродной структуре (10.9 ат. %). С увеличением продолжительности и температуры синтеза общее содержание азота в N-МГФ падает. В Главе 3.3.2 изучена эволюция азотных функциональных групп в процессе нагревания. Установлено, что нагревание в атмосфере аргона приводит к полному разложению пиридиновых форм азота с поверхности N-УНТ до 700 °С, в то время как доля азота пиридинового типа растёт до 500 °С, а затем уменьшается, при этом пиррольный азот сохраняет стабильность до 700

°С. Наблюдаемые изменения в поверхностном составе N-УНТ обусловлены термической перегруппировкой одних азотных форм в другие, сопровождающейся образованием замещающего азота при высоких температурах. Действительно, короткий синтез N-МГФ в течение 15 минут позволяет получать материал с высоким содержанием различных типов азота, в то время как в процессе длительного синтеза наряду с образованием азотных групп происходит также и их термическая трансформация, о чём свидетельствует увеличение доли замещающего азота и уменьшение содержания менее термически стабильных азотных групп.

Методом КР-спектроскопии изучена дефектность полученных материалов. Показано, что отношение площадей линий S_{D1}/S_G (Таблица 15) коррелирует с общим содержанием азота в углеродной структуре. Напротив, увеличение температуры и длительности проведения синтеза способствует графитизации углеродного материала вследствие уменьшения турбостратного характера и, как результат, снижению соответствующих значений S_{D3}/S_G .

Изотермы адсорбции-десорбции полученных материалов практически одинаковы для всех образцов и соответствуют комбинации изотерм IV и II типов, характеризующих мезо- и макропористые материалы, соответственно [204]. Установлено, что удельная площадь поверхности исследованных образцов уменьшается при увеличении времени и температуры синтеза за счёт роста числа слоёв в отдельной углеродной частице. При этом в образцах, полученных в течение 30 – 90 минут, изотермы характеризуются отсутствием участка насыщения при P/P^0 , близких к единице, что обусловлено вкладом внешней поверхности между агломерированными частицами N-МГФ. Кроме того, при увеличении температуры синтеза распределение пор сдвигается в сторону большего размера. Высокая доля макропористости электродных материалов может оказывать негативное влияние на использование таких структур в составе суперконденсаторов. В частности, наличие макропор не только снижает доступную поверхность для ионов электролита в процессе формирования ДЭС, но и повышает пути миграции носителей заряда к поверхности электрода, увеличивая время зарядки. Напротив, высокая доля мезопористости обеспечивает быструю диффузию ионов электролита вглубь пористой структуры электродного материала. Методом t-plot показано, что наибольший вклад в общее значение удельной площади поверхности от микропор наблюдается в образцах, полученных пиролизом пиридина и бутиламина при 800 °С в течение 15 минут, в то

время как в N-МГФ, синтез которых проведён разложением ацетонитрила, доля микропор незначительна и их содержание заметно уменьшается с ростом температуры и продолжительности синтеза. Высокая доля микропор, особенно микропор типа «бутылочное горлышко» и пор сложной морфологии в составе углеродного материала, может создавать диффузионные ограничения при движении ионов электролита на основе ИЖ в глубь поры.

В Главах 3.2 и 3.3 показано, что ёмкость электродного материала растёт с увеличением площади удельной поверхности и степени допирования углеродной структуры. Следовательно, оптимальный подбор пористых характеристик электродного материала в сочетании с высоким содержанием гетероатомов позволяет достигать высоких ёмкостных и энергетических характеристик СК. В ряду изученных в настоящем разделе материалов N-МГФ, полученные пиролизом ацетонитрила при 800 °С, обладают наибольшими значениями удельной площади поверхности, высоким содержанием азота в структуре и низкой микропористостью, что позволяет рассматривать данные материалы как наиболее перспективные для их применения в составе СК.

Таблица 15 – Характеризация N-МГФ.

УНС	Элементный состав, ат. %			Содержание азотных групп, ат. %					S_{Di}/S_G			$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}^a$	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}^b$
	С	О	N	N6	N5	N-P	N-G	Оксиды пиридинового азота	S_{D1}/S_G	S_{D3}/S_G	S_{D4}/S_G		
N-МГФ-А-800-15	85.9	3.2	10.9	3.2	1.8	1.5	3.0	0.7	1.79 ± 0.09	0.32 ± 0.12	0.26 ± 0.08	50	1000
N-МГФ-А-800-30	86.4	2.9	10.7	2.8	1.6	1.1	3.2	0.6	1.73 ± 0.15	0.31 ± 0.12	0.31 ± 0.09	30	730
N-МГФ-А-800-60	89.8	1.3	9.0	1.9	1.0	0.1	4.2	0.8	1.64 ± 0.11	0.27 ± 0.08	0.40 ± 0.02	70	590
N-МГФ-А-800-90	90.0	0.8	9.1	1.9	0.9	0.1	4.4	0.8	1.64 ± 0.13	0.24 ± 0.10	0.35 ± 0.04	30	450
N-МГФ-А-900-15	88.4	1.6	10.0	2.8	1.6	0.1	3.9	0.9	1.55 ± 0.06	0.30 ± 0.07	0.40 ± 0.03	0	820
N-МГФ-А-900-30	88.4	2.1	9.5	2.5	1.5	0.1	4.0	0.8	1.48 ± 0.10	0.28 ± 0.10	0.43 ± 0.08	0	370
N-МГФ-А-900-60	88.7	2.4	8.9	2.3	1.3	0	4.1	0.7	1.45 ± 0.06	0.18 ± 0.04	0.48 ± 0.11	0	230
N-МГФ-А-900-90	88.9	2.4	8.7	2.1	1.1	0	4.2	0.6	1.44 ± 0.03	0.17 ± 0.05	0.46 ± 0.11	0	160

N-МГФ-Б-800-15	88.7	2.3	9.0	2.5	2.0	0	2.3	0.8	1.56 ± 0.08	0.21 ± 0.04	0.47 ± 0.05	310	1170
N-МГФ-Б-800-30	91.0	1.2	7.8	1.7	1.0	0	3.3	0.7	1.54 ± 0.10	0.20 ± 0.01	0.42 ± 0.04	50	1060
N-МГФ-Б-800-60	90.9	2.0	7.1	1.5	1.0	0	2.6	0.6	1.52 ± 0.06	0.07 ± 0.02	0.41 ± 0.04	40	720
N-МГФ-Б-800-90	92.4	1.1	6.5	1.2	0.6	0	2.8	0.7	1.49 ± 0.07	0.10 ± 0.03	0.44 ± 0.04	40	520
N-МГФ-Б-900-15	92.0	1.1	6.9	1.5	1.1	0	2.3	0.9	1.47 ± 0.10	0.18 ± 0.07	0.43 ± 0.02	70	670
N-МГФ-Б-900-30	92.0	1.2	6.8	1.5	0.8	0	2.7	0.7	1.45 ± 0.03	0.18 ± 0.06	0.45 ± 0.05	20	310
N-МГФ-Б-900-60	92.8	0.8	6.4	1.1	0.5	0	3.0	0.7	1.44 ± 0.05	0.12 ± 0.02	0.41 ± 0.06	10	290
N-МГФ-Б-900-90	92.7	1.9	5.4	1.2	0.6	0	2.6	0.5	1.43 ± 0.07	0.14 ± 0.04	0.42 ± 0.04	10	210
N-МГФ-П-800-15	89.0	2.2	8.8	2.0	1.2	0.2	3.3	0.7	1.53 ± 0.09	0.23 ± 0.11	0.44 ± 0.04	160	1180
N-МГФ-П-800-30	89.9	1.4	8.7	2.1	1.2	0	3.4	0.6	1.45 ± 0.06	0.31 ± 0.20	0.43 ± 0.05	50	980
N-МГФ-П-800-60	90.3	1.2	8.5	1.9	1.0	0	3.5	0.7	1.43 ± 0.12	0.27 ± 0.10	0.44 ± 0.08	50	650

N-МГФ-П-800-90	91.0	0.7	8.3	1.7	0.8	0	3.9	0.8	1.41 ± 0.09	0.25 ± 0.11	0.44 ± 0.09	20	550
N-МГФ-П-900-15	91.8	1.8	6.4	1.3	0.8	0	2.8	0.5	1.50 ± 0.21	0.23 ± 0.12	0.45 ± 0.03	80	900
N-МГФ-П-900-30	92.2	1.2	6.6	1.2	0.8	0	2.9	0.6	1.42 ± 0.13	0.31 ± 0.15	0.44 ± 0.02	60	700
N-МГФ-П-900-60	91.7	1.8	6.5	1.0	0.9	0	3.1	0.5	1.38 ± 0.20	0.27 ± 0.11	0.46 ± 0.03	50	610
N-МГФ-П-900-90	92.0	1.8	6.2	1.0	0.8	0	3.2	0.5	1.33 ± 0.09	0.24 ± 0.12	0.43 ± 0.06	50	480

^a Удельная поверхность микропор ($S_{\text{микро}}$) рассчитана согласно методу t-plot.

^b Удельная поверхность ($S_{\text{вст}}$) определена согласно методу BET.

3.4.2. Влияние состава электролита на ёмкостные характеристики N-МГФ и стабильность работы СК

В данном разделе рассмотрены корреляции между размером катиона и ёмкостными характеристиками N-МГФ, полученных пиролизом ацетонитрила при 800°C, в составе СК на основе двух серий электролитов: 1.3 М N⁺Me₄TFSI⁻, 1.2 М N⁺Et₄TFSI⁻, 0.8 М N⁺Bu₄TFSI⁻ и 1.4 М EMIMTFSI, 1.2 М BMIMTFSI.

На Рисунке 52 приведены кривые ЦВА N-МГФ, зарегистрированные при скорости циклирования 5 мВ/с для разных растворов ИЖ. В ряду тетраалкиламмонийных ИЖ форма кривой ЦВА, полученная для 1.3 М N⁺Me₄TFSI⁻, отлична от прямоугольной и содержит широкую ступень в интервале потенциалов 0.7 В – 2.5 В, наличие которой указывает на протекание необратимых реакций в процессе циклирования. Напротив, приближенная к прямоугольной форма кривых ЦВА, полученная для 1.2 М N⁺Et₄TFSI⁻ и 0.8 М N⁺Bu₄TFSI⁻, свидетельствует о преобладании механизма накопления заряда, основанного на электростатической адсорбции ионов электролита в пористой структуре электрода. Кривые ЦВА 1.4 М EMIMTFSI и 1.2 М BMIMTFSI содержат небольшой узкий пик при потенциалах 1.2 В – 1.8 В. Данный пик обусловлен взаимодействием электроположительного имидазольного кольца с кислородсодержащими поверхностными группами [26,156,233]. Однако общая концентрация кислорода в составе N-МГФ невелика (Таблица 15), поэтому наблюдаемые электрохимические взаимодействия с имидазольным кольцом катиона не вносят существенный вклад в псевдоёмкость. Установлено, что удельная ёмкость N-МГФ уменьшается при увеличении размера катиона, входящего в состав ИЖ (Рисунок 53). При этом наибольшие значения ёмкости в ряду изученных материалов получены при использовании N-МГФ-А-800-15 в составе СК. При увеличении скорости циклирования с 5 до 1500 мВ/с соответствующие значения ёмкости уменьшаются с 201 до 99 Ф/г (1.3 М N⁺Me₄TFSI⁻), с 193 до 83 Ф/г (1.2 М N⁺Et₄TFSI⁻), с 162 до 57 Ф/г (0.8 М N⁺Bu₄TFSI⁻), с 188 до 75 Ф/г (1.4 М EMIMTFSI) и с 180 до 65 Ф/г (1.2 М BMIMTFSI) (Рисунок 53, а). Размер сольватированного иона EMIM⁺ (1.77 нм) в ацетонитриле выше соответствующего значения N⁺Et₄ (1.30 нм) [234]. Однако при низких скоростях сканирования значения удельной ёмкости, полученные для 1.2 М N⁺Et₄TFSI⁻ и 1.4 М EMIMTFSI близки. Одной из возможных причин является планарная структура ионов EMIM⁺, которая, в отличие от сферической формы N⁺Et₄, обеспечивает лучшую

компактизацию ионов ИЖ в порах. Кроме того, вследствие делокализации заряда катионы EMIM^+ менее ассоциированы с противоионами TFSI^- в сравнении с N^+Et_4 . Диаметр десольватированного катиона N^+Bu_4 (1.1 нм [235]) практически в два раза превышает размер N^+Et_4 (0.67 нм [15]). Следовательно, мобильность объёмного катиона N^+Bu_4 значительно ниже мобильности N^+Et_4 . Кроме того, бóльшие размеры N^+Bu_4 приводят к менее компактной упаковке катионов в порах катода в процессе зарядки и, соответственно, снижают удельную ёмкость N-МГФ.

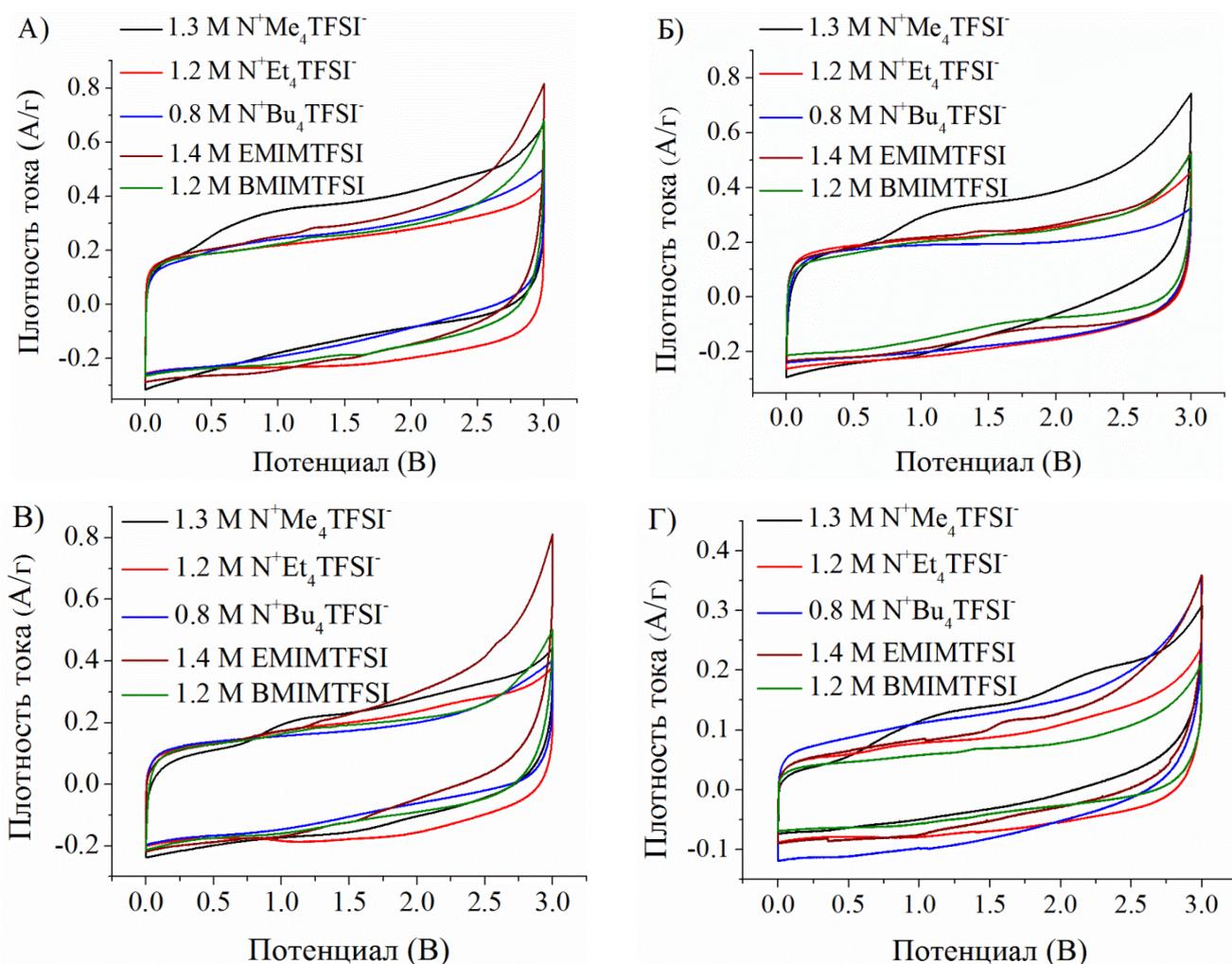


Рисунок 52 – Кривые ЦВА N-МГФ-А-800-15 (а), N-МГФ-А-800-30 (б), N-МГФ-А-800-60 (в) и N-МГФ-А-800-90 (г) ($v = 5 \text{ мВ/с}$).

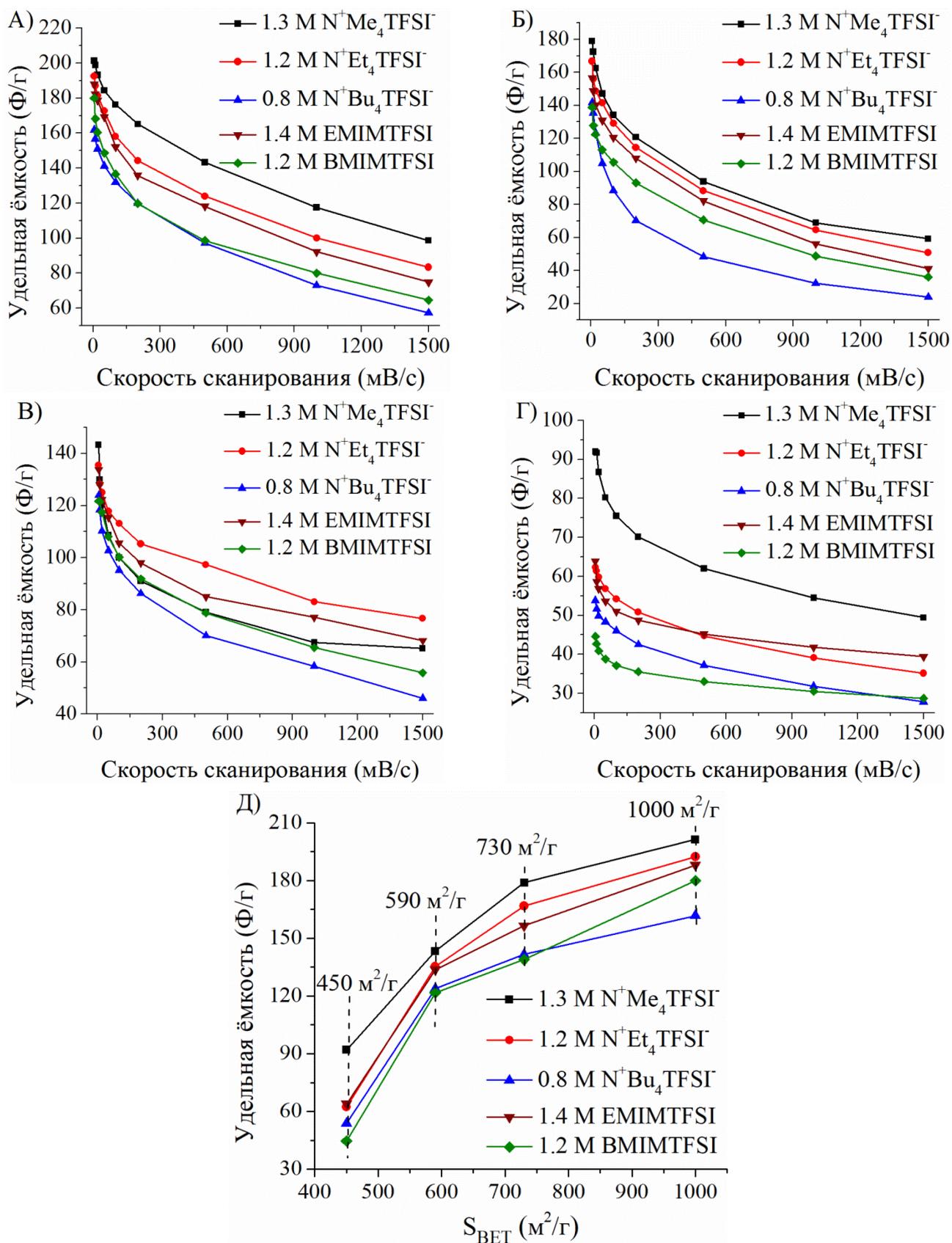


Рисунок 53 – Удельная ёмкость N-МГФ-А-800-15 (а), N-МГФ-А-800-30 (б), N-МГФ-А-800-60 (в) и N-МГФ-А-800-90 (г) от скорости циклирования. Наибольшие значения удельной ёмкости от удельной площади поверхности N-МГФ (д).

Замена N-МГФ на электродный материал, полученный при большем времени синтеза, приводит к заметному снижению ёмкостных характеристик. Так, удельная ёмкость N-МГФ-А-800-90, рассчитанная методом ЦВА, в составе СК сборки не превышает 92 Ф/г (1.3 М N⁺Me₄TFSI⁻), 62 Ф/г (1.2 М N⁺Et₄TFSI⁻), 54 Ф/г (0.8 М N⁺Bu₄TFSI⁻), 64 Ф/г (1.4 М EMIMTFSI) и 45 Ф/г (1.2 М BMIMTFSI) (Рисунок 53, г). Такое различие обусловлено влиянием двух факторов – удельной площади поверхности и распределением типов азота в образцах. Как показано выше (Глава 3.4.1), увеличение времени синтеза приводит к уменьшению S_{ВЕТ} рассматриваемых материалов с 1000 м²/г (N-МГФ-А-800-15) до 450 м²/г (N-МГФ-А-800-90) и сдвигу среднего размера пор в сторону бóльших значений. Как следствие, снижается доступная для ионов электролита поверхность, участвующая в формировании ДЭС. Кроме того, рост среднего размера пор приводит к увеличению расстояния, которое преодолевают ионы электролита при их миграции к внутренней поверхности пор, и, как следствие, повышает время, требуемое для накопления заряда в процессе зарядки СК [26]. Методом РФЭС установлено, что в результате увеличения времени синтеза наблюдается удаление термически нестабильных пиридоновых форм азота и перегруппировка пиррольных и пиридиновых групп в замещающие конфигурации азота. Как известно [236], N5 и N6 могут принимать участие в фарадеевских процессах, которые повышают общую ёмкость материала за счёт вклада псевдоёмкости. Однако содержание таких групп падает наряду с уменьшением доступной площади поверхности при увеличении продолжительности синтеза, ухудшая ёмкостные характеристики изучаемых материалов. Стоит отметить, что удельная ёмкость N-МГФ, обладающих заметно меньшими значениями удельной площади поверхности, превышает их недопированные аналоги (Рисунки 38, е; 53, д), подтверждая тот факт, что введение азотных групп создаёт на поверхности активные N-центры, которые участвуют в формировании псевдоёмкости.

Отклонение от формы, близкой к треугольной, заряд-разрядных кривых, полученных при использовании 1.4 М EMIMTFSI и 1.2 М BMIMTFSI (Рисунок 54), подтверждает протекание фарадеевских реакций в процессе зарядки СК. Определённые методом ГЗР значения удельной ёмкости согласуются с данными ЦВА. Наибольшие значения ёмкости получены при использовании 1.3 М N⁺Me₄TFSI⁻ в качестве электролита (Рисунок 55).

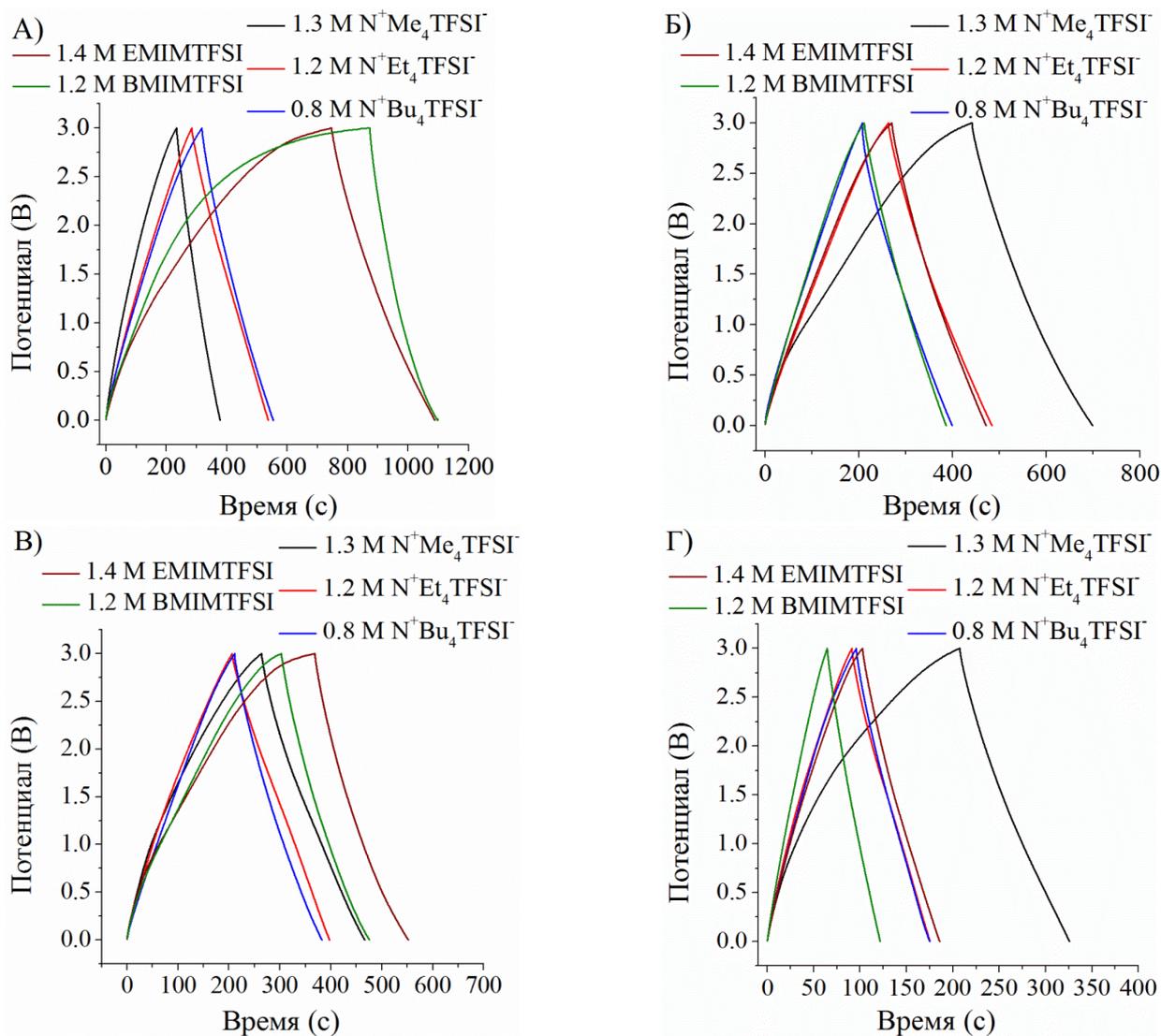


Рисунок 54 – Заряд – разрядные кривые N-МГФ-15 (а), N-МГФ-30 (б), N-МГФ-60 (в) и N-МГФ-90 (г) ($i=0.5$ А/г).

Соответствующие значения ёмкости, рассчитанные при $i = 0.5$ А/г, составляют 199 Ф/г (N-МГФ-А-800-15), 175 Ф/г (N-МГФ-А-800-30), 136 Ф/г (N-МГФ-А-800-60) и 82 Ф/г (N-МГФ-А-800-90). Высокие значения ёмкости при использовании 1.3 М $N^+Me_4TFSI^-$ обусловлены наименьшим кристаллографическим размером N^+Me_4 (0.347 нм [170]) в ряду изученных ИЖ, благодаря которому ионы N^+Me_4 создают большую плотность заряда в порах N-МГФ. Очевидно, что наименьший размер EMIM⁺ обуславливает большую подвижность и высокую плотность укладки катионов на поверхности электрода в процессе зарядки по сравнению с BMIM⁺. Наибольшие значения удельной ёмкости, рассчитанные при 0.5 А/г для 1.4 М EMIMTFSI, составляют 172 Ф/г (N-МГФ-А-800-15), 146 Ф/г (N-МГФ-А-800-30), 123 Ф/г (N-МГФ-А-800-60) и 56 Ф/г (N-МГФ-А-800-90), в то время как для 1.2 М BMIMTFSI равны 156 Ф/г (N-МГФ-А-

800-15), 128 Ф/г (N-МГФ-А-800-30), 117 Ф/г (N-МГФ-А-800-60) и 39 Ф/г (N-МГФ-А-800-90). Наименьшая ёмкость N-МГФ-А-800-90 в ряду изучаемых материалов обусловлена меньшей долей поверхности, доступной для накопления заряда.

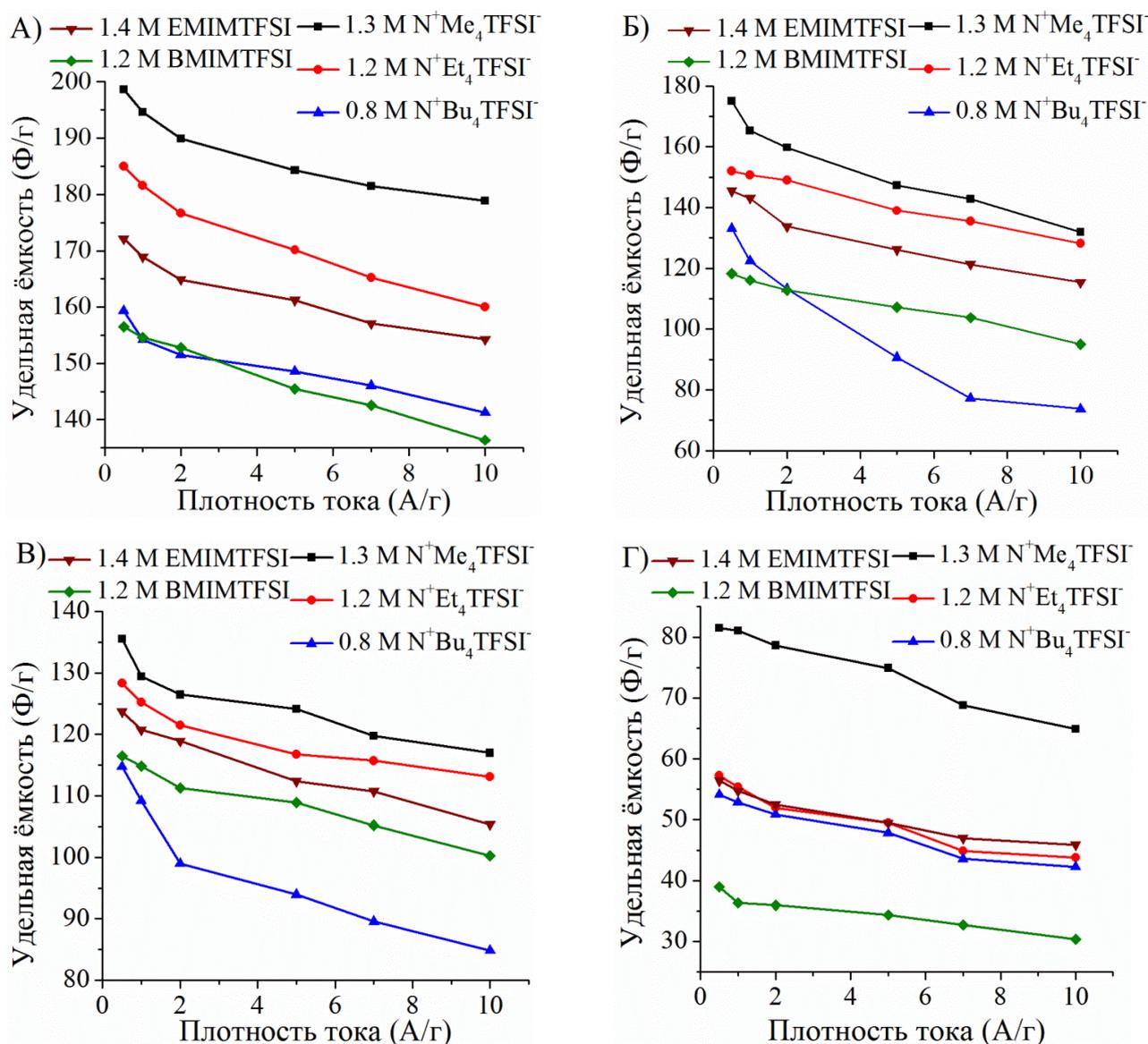


Рисунок 55 – Удельная ёмкость N-МГФ-А-800-15 (а), N-МГФ-А-800-30 (б), N-МГФ-А-800-60 (в) и N-МГФ-А-800-90 (г) от плотности тока.

Энергетические характеристики N-МГФ представлены на диаграмме Рагона (Рисунок 56). Наибольшее значение удельной энергии СК (61.3 Вт·ч/кг при мощности 0.74 кВт/кг) получено путём комбинации электродного материала наибольшей площади поверхности и высокой степени гетерозамещения (N-МГФ-А-800-15) с электролитом на основе ИЖ, в состав которой входит катион наименьшего размера (N⁺Me₄TFSI⁻). Даже при повышении удельной мощности до 14.2 кВт/кг удельная энергия остаётся высокой и

равна 50.1 Вт·ч/кг. При увеличении размера катиона в составе ИЖ наибольшие значения удельной энергии СК на основе N-МГФ-А-800-15 уменьшаются и составляют 57.1 Вт·ч/кг ($N^+Et_4TFSI^-$), 48.8 Вт·ч/кг ($N^+Bu_4TFSI^-$) для тетраалкиламмонийных и 50.8 Вт·ч/кг (EMIMTFSI), 48.6 Вт·ч/кг (BMIMTFSI) и имидазолиевых ИЖ.

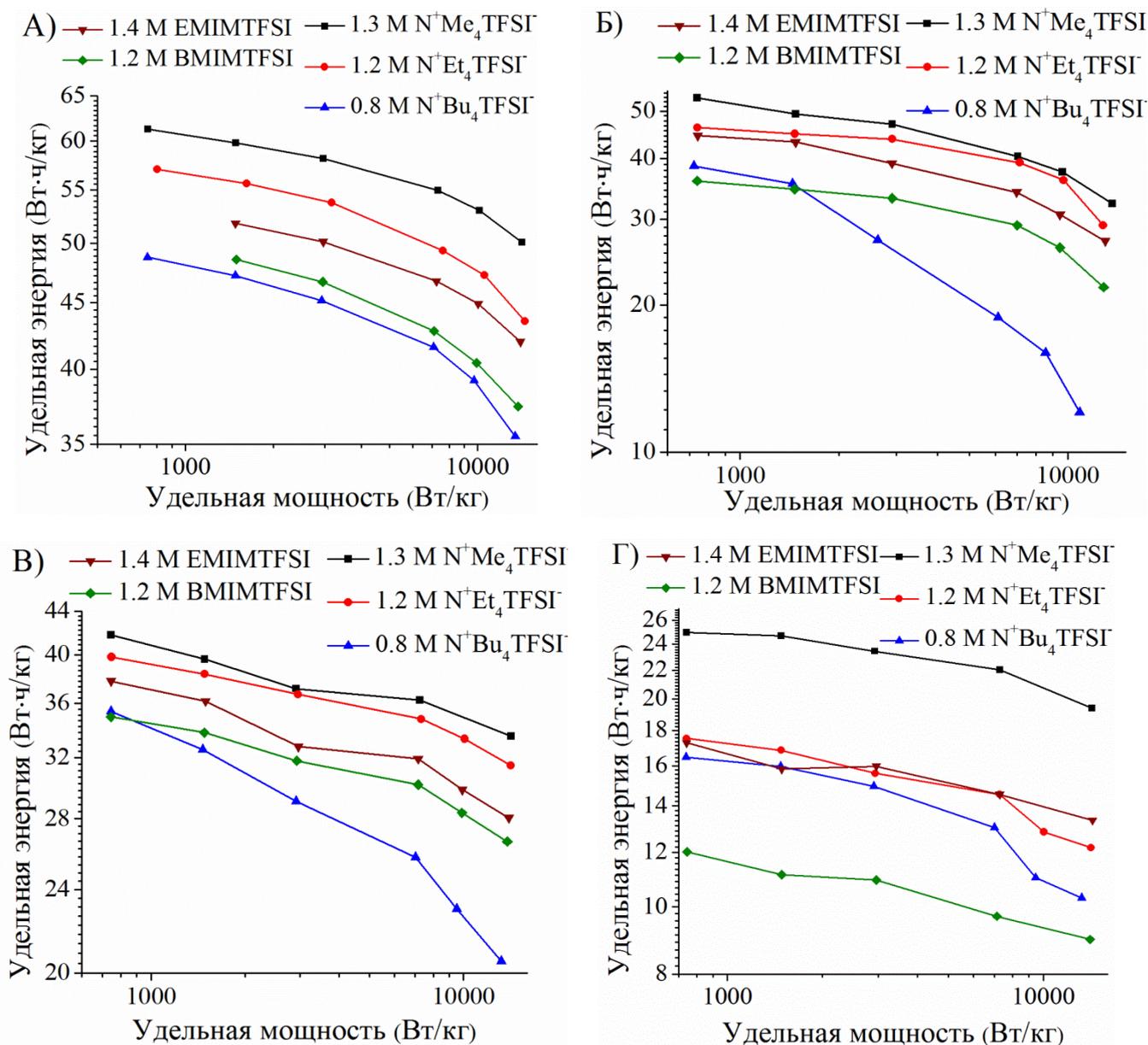


Рисунок 56 – Диаграмма Рагона N-МГФ-А-800-15(а), N-МГФ-А-800-30 (б), N-МГФ-А-800-60 (в) и N-МГФ-А-800-90 (г).

На Рисунке 57 показана электрохимическая стабильность сборок при их длительном циклировании в течение 2000 циклов. Установлено, что удельная ёмкость N-МГФ в составе СК на основе 1.2 M $N^+Et_4TFSI^-$, 0.8 M $N^+Bu_4TFSI^-$, 1.4 M EMIMTFSI и 1.2 M BMIMTFSI после 2000 циклов меняется незначительно, причём падение не

превышает 20 % от исходной величины, в то время как СК сборки на основе 1.3 М $N^+Me_4TFSI^-$ полностью теряют устойчивость при циклировании в течение менее 500 циклов. Так как кристаллографический размер N^+Me_4 (0.347 нм [170]) меньше, чем межплоскостное расстояние в УНС (0.35 – 0.38 нм [166]), то катионы N^+Me_4 могут интеркалировать между графеновыми плоскостями [237] и, как следствие, к деградации катода, которая подтверждается увеличением удельной ёмкости N-МГФ при циклировании. С ростом числа циклов такая интеркаляция приводит к разрушению материала катода. При этом отслоившиеся частицы катодного материала осаждаются на поверхности и в порах сепаратора, приводя к увеличению тока утечки через сепаратор, заметному падению удельной ёмкости и снижению работоспособности устройства (Рисунок 58, а). Так как морфология N-МГФ-А-800-15 сохраняется после циклирования (Рисунок 58, б, в), то основной причиной потери работоспособности сборки является практически полное отслаивание фрагментов агломерированных чешуек N-МГФ-А-800-15 с поверхности токосъёмника. Анализ полученных данных показывает, что стабильность сборки в процессе циклирования – важнейший параметр, определяющий практическое применение данного суперконденсатора. Несмотря на высокие ёмкостные характеристики, достигаемые комбинацией N-МГФ-А-800-15 и 1.3 М $N^+Me_4TFSI^-$, низкая стабильность СК, не превышающая 400 циклов, вследствие деградации катода в процессе циклирования существенно ограничивает использование $N^+Me_4TFSI^-$ в качестве электролита в составе СК сборки для данного типа материала.

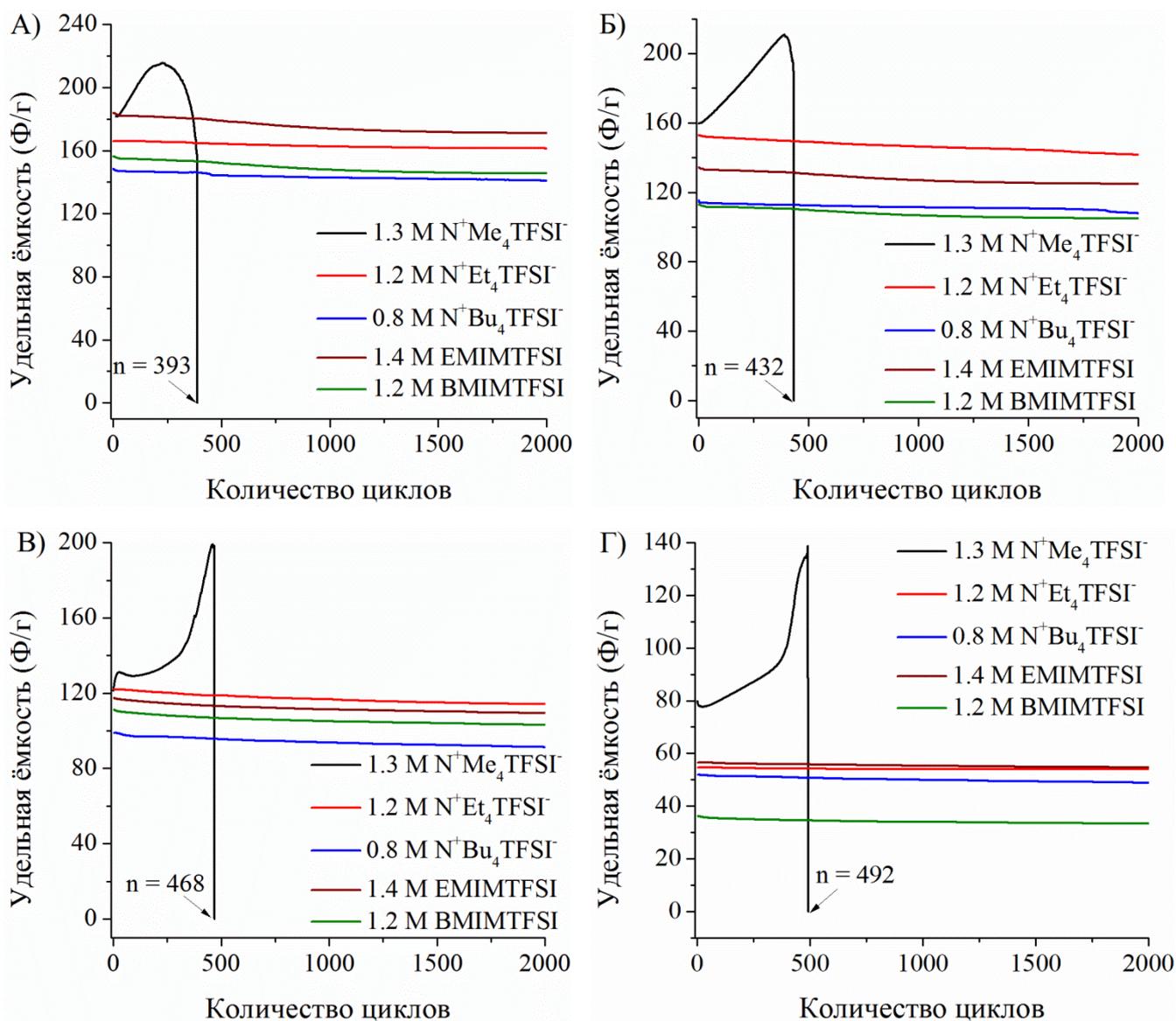


Рисунок 57 – Изменение удельной ёмкости при циклировании N-МГФ-А-800-15 (а), N-МГФ-А-800-30 (б), N-МГФ-А-800-60 (в) и N-МГФ-А-800-90 (г).

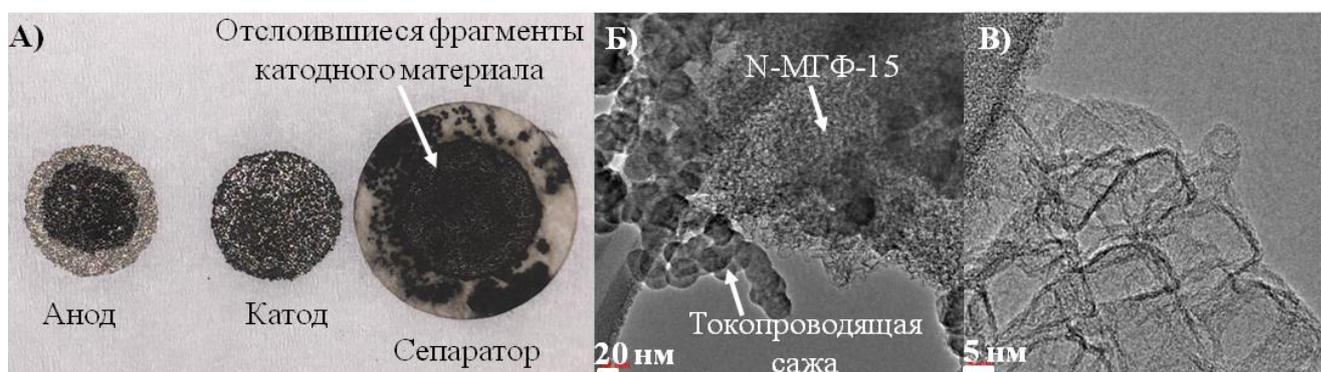


Рисунок 58 – Внешний вид сепаратора, катода и анода СК на основе N-МГФ-15 и 1.3 M $N^+Me_4TFSI^-$ (а) и микрофотографии ПЭМ электродного материала (б) и N-МГФ-А-800-15 (в) после циклирования.

3.5. Изучение окислительной функционализации N-УНС

Использование различных окислителей является одним из методов поверхностной модификации углеродного материала. В рамках выполнения диссертационной работы в данном разделе на примере N-УНТ-750 и N-МГФ-А-800-30 изучена способность гетерозамещённых структур к окислению 65 масс.% раствором азотной кислоты, выявлено влияние функционализации на физико-химические характеристики рассматриваемых материалов [51].

Методом ПЭМ установлено (Рисунок 59), что окислительная обработка N-УНТ-750 в течение 0.5 – 4 ч приводит к открытию внутренних каналов N-УНТ вследствие вымывания металлических частиц катализатора без существенного изменения морфологии материала. Напротив, при дальнейшем повышении длительности окисления наблюдается полное исчезновение «бамбукообразной» сегментированной структуры, характерной для неокисленных N-УНТ (Рисунок 41), а также уменьшение среднего диаметра трубок и их «нарезание» в местах локального разрушения внешних графеновых слоёв вблизи дефектных участков. Наличие большого числа краевых атомов на границах N-МГФ обеспечивает их более быстрое окисление при коротком времени функционализации (Рисунок 60), в отличие от N-УНТ, в результате которой происходит формирование плотных агломератов между соседними графеновыми частицами за счёт взаимодействия кислородсодержащих групп, образующихся на краях графеновых плоскостей в процессе обработки материала азотной кислотой.

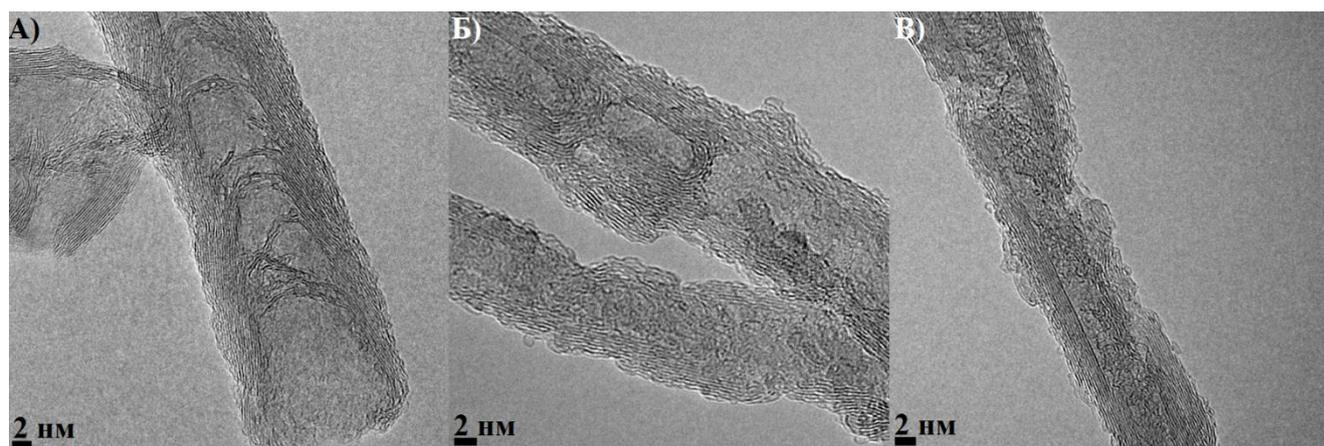


Рисунок 59 – Микрофотографии ПЭМ N-УНТ-750, окисленных в течение 0.5 ч (а), 7 ч (б) и 12 ч (в).

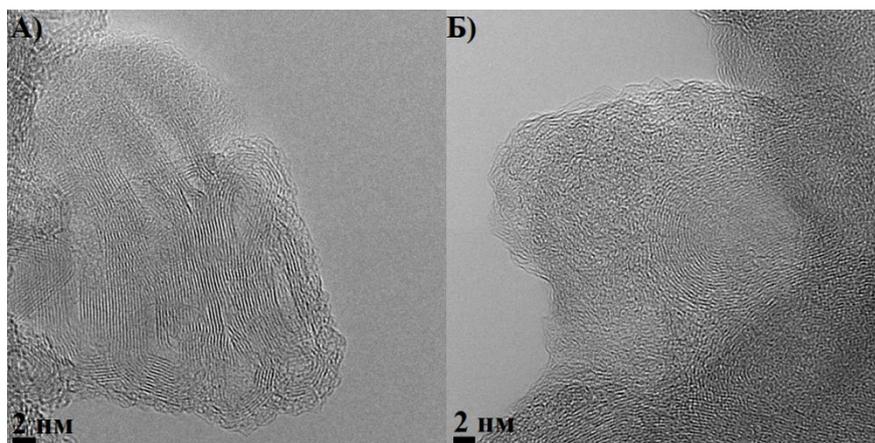


Рисунок 60 – Микрофотографии ПЭМ N-МГФ-А-800-30, окисленных HNO_3 в течение 0.5 ч (а) и 5 ч (б).

Увеличение дефектности N-УНТ в процессе окисления подтверждается данными КР-спектроскопии (Рисунок 61, а).

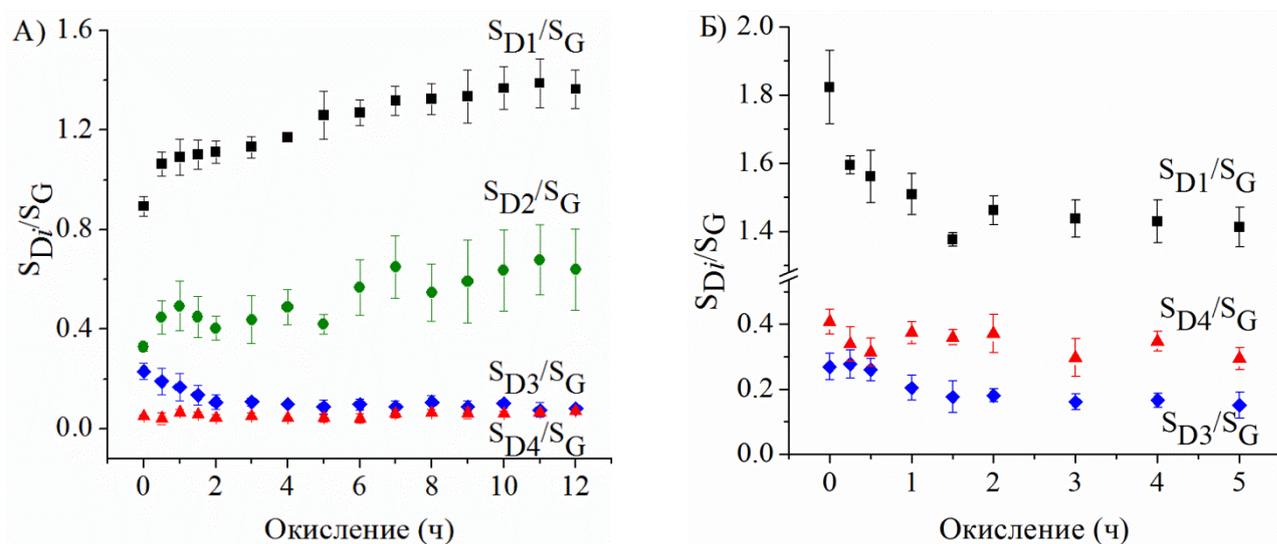


Рисунок 61 – Анализ КР-спектров N-УНТ-750 (а) и N-МГФ-А-800-30 (б), окисленных азотной кислотой.

Установлено, что повышение времени обработки приводит к росту отношений линий S_{D1}/S_G и S_{D2}/S_G вследствие развития пористости и уменьшения длин трубок при окислении, которое сопровождается увеличением числа краевых атомов. Полоса D3 указывает на наличие аморфного углерода [63] и дефектов упаковки графеновых слоёв [202]. Так как удаление аморфного углерода происходит на стадии отжига N-УНТ в процессе очистки материала после синтеза, то снижение значений S_{D3}/S_G при окислении связано с разрушением «бамбукообразной» структуры трубок, в отличие от УНТ, не содержащих азота [131]. Отношение S_{D4}/S_G практически не меняется в процессе функционализации. Уменьшение значений S_{D1}/S_G при окислении N-МГФ (Рисунок 61,

б) может быть связано с образованием агломератов и укрупнением графеновых частиц вследствие «склеивания» соседних углеродных «чешуек» за счёт сродства кислородсодержащих поверхностных групп, вводимых при окислении. Снижение значений S_{D3}/S_G обусловлено удалением малых графеновых кластеров, а также образованием более жёстких графеновых структур.

Методом РФЭС установлено, что в первые часы окисления наблюдается резкое снижение общего содержания азота в структуре материала (Рисунок 62). При дальнейшем повышении длительности обработки (более 2 ч для N-МГФ-А-800-30 и 4 ч для N-УНТ-750) концентрация азота меняется незначительно. Наблюдаемые зависимости могут быть обусловлены неравномерным распределением азота в объеме и на поверхности материала. Действительно, вследствие разницы в скоростях объёмной и поверхностной диффузии атомов азота и углерода в частице катализатора, встраивание азота осуществляется преимущественно в поверхностные слои N-УНТ в процессе их роста [52], которые удаляются в начале окисления (0.5 – 4 ч). Кроме того, нитрование краевых атомов углерода может компенсировать уменьшение доли ряда азотных групп в процессе функционализации. На Рисунках 62, б, г показано изменение содержания азотных форм при окислении N-УНС. Установлено, что содержание пиридоновых фрагментов растёт и достигает наибольшего значения 2.5 ат. % и 0.6 ат. % при окислении N-МГФ-А-800-30 и N-УНТ-750 в течение 1 ч и 1.5 ч соответственно, при этом концентрация пиридиновых, пиррольных и замещающих форм азота снижается. Увеличение доли пиридинового типа азота в начале кислотной обработки может быть обусловлено окислением пиридинового и замещающего азота (Рисунок 63). Дальнейшее увеличение продолжительности функционализации приводит к окислению образующихся пиридоновых форм, вследствие чего их концентрация уменьшается. Наличие нитрогрупп на поверхности окисленных N-УНС (Рисунок 62, NO_x) связано с нитрованием краевых атомов углерода π-ароматической системы. Общее содержание нитрогрупп на поверхности N-УНТ-750 снижается через 1 час кислотной обработки, что, вероятно, отражает уменьшение количества активных центров, доступных для электрофильных атак. Дальнейшее окисление не изменяет содержание функциональных групп –NO₂, по-видимому, из-за равенства скоростей их образования и разложения.

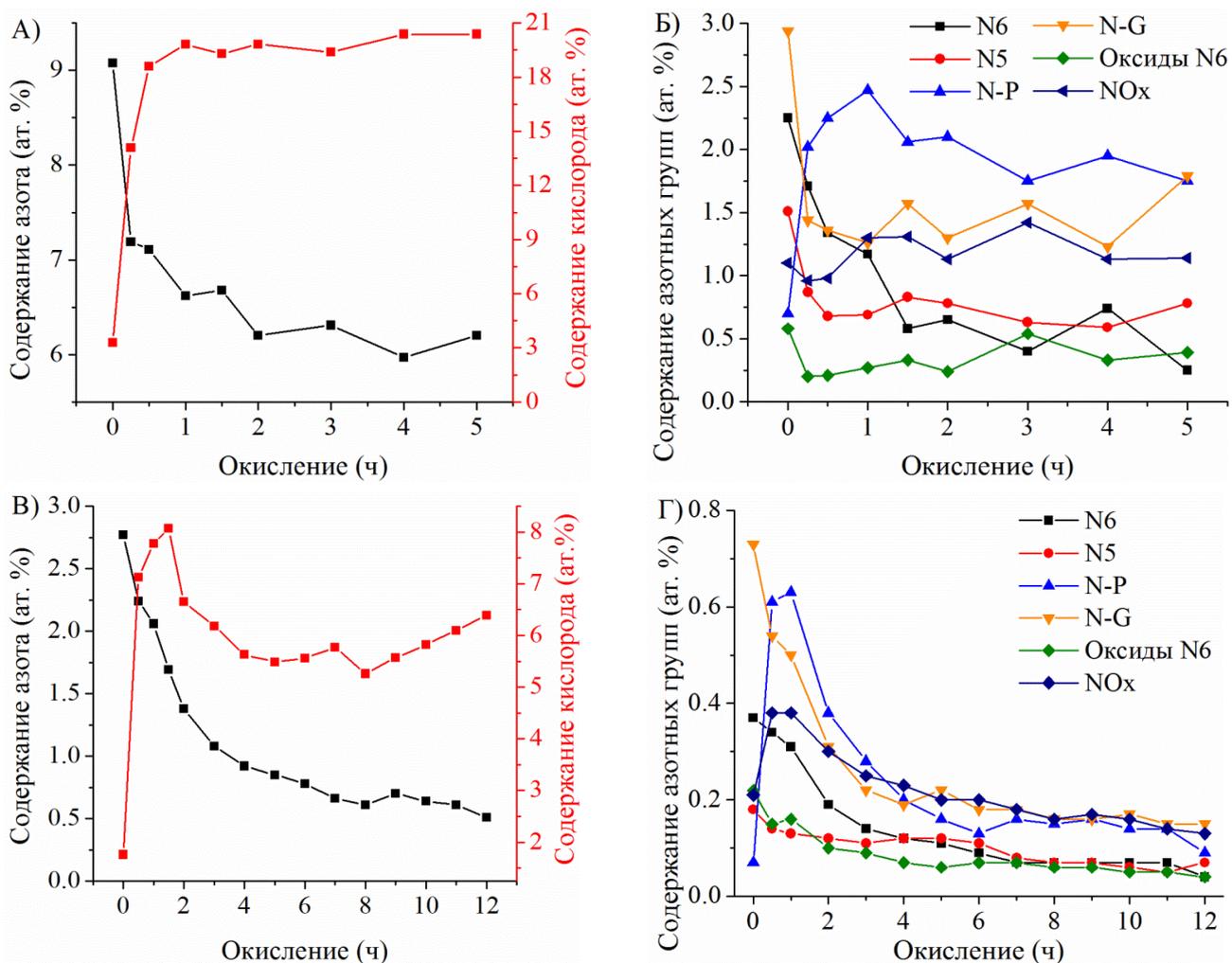


Рисунок 62 – Изменение общего содержания азота, кислорода и азотных групп в процессе окисления N-МГФ-А-800-30 (а, б) и N-УНТ-750 (в, г).

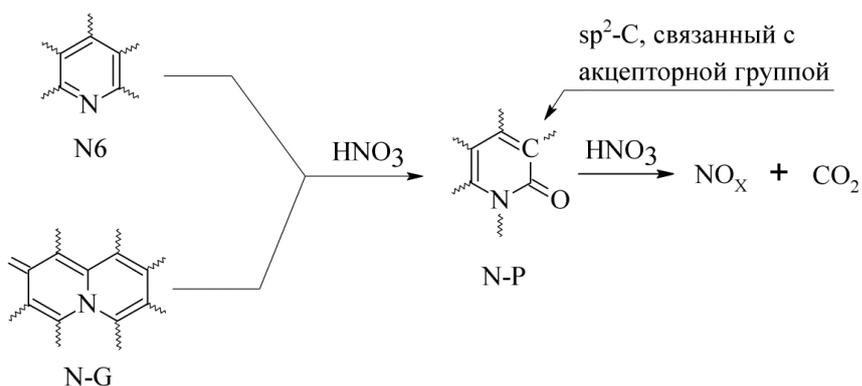


Рисунок 63 – Схема окисления пиридиновых и замещающих фрагментов.

Изотермы адсорбции-десорбции азота окисленных N-УНТ-750 показаны на Рисунке 64. В процессе окисления изотерма II типа, характерная для макропористых материалов, постепенно переходит в IV тип, соответствующий мезопористому адсорбенту. При окислении в течение 3 ч при высоких значениях p/p^0 наблюдается насыщение изотермы и выраженный гистерезис. Дальнейшее окисление приводит к

смещению гистерезиса в сторону более низких давлений, что свидетельствует об уменьшении размера мезопор. При времени окисления более 9 ч наблюдается резкий скачок изотермы десорбции в диапазоне $p/p^0 = 0.4-0.5$, наличие которого указывает на блокирование пор. Уменьшение размера пор при окислении N-УНТ-750 происходит в результате уплотнения материала из-за сродства функциональных групп друг к другу [76] и приводит к уменьшению общего объема пор при окислении (Рисунок 64, б). В то же время вклад микропор в общий объем пор остается небольшим. Напротив, удельная площадь поверхности растёт при окислении и достигает наибольшего значения $240 \text{ м}^2/\text{г}$ при окислении в течение 8 ч. Наблюдаемый рост площади обуславливается открытием внутренних каналов трубок в процессе кислотной обработки. Увеличение удельной площади, формируемой микропорами, в первые часы окисления связано с образованием дефектов на поверхности N-УНТ. Дальнейшее уменьшение $S_{\text{ВЕТ}}$ является результатом продолжающегося уплотнения дефектного материала. Увеличение площади микропор на этом этапе связано с преобразованием части мезопор в микропоры в результате уплотнения. В отличие от N-УНТ-750, окисление N-МГФ-А-800-30 в течение 1 ч приводит к резкому падению площади поверхности материала до $0 \text{ м}^2/\text{г}$, вызванного, вероятно, сильным взаимодействием кислородсодержащих групп соседних графеновых частиц.

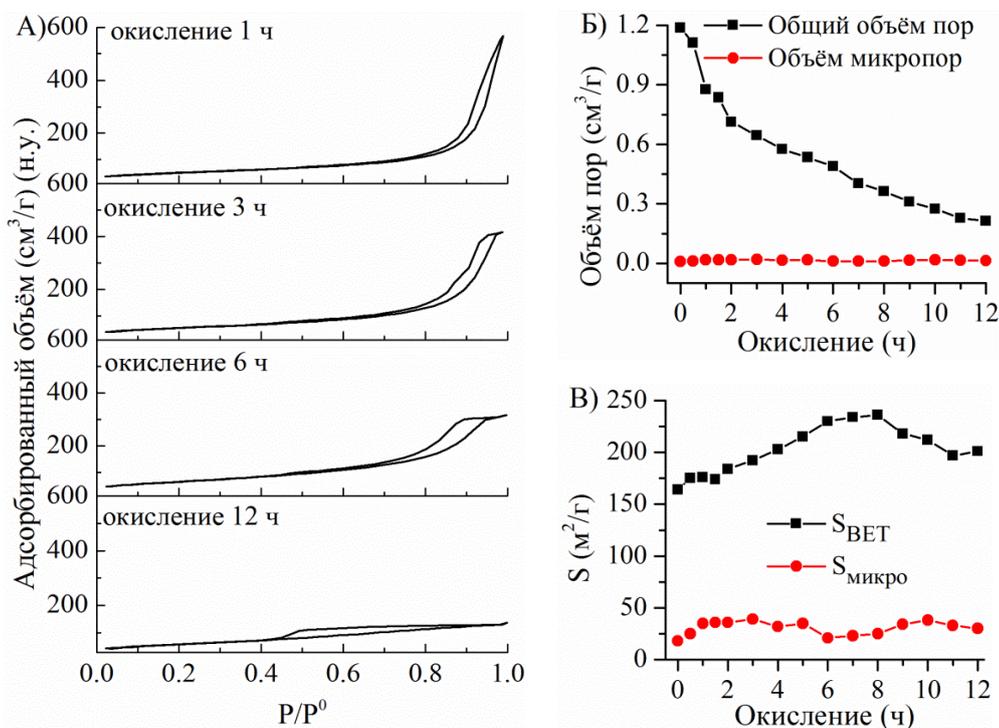


Рисунок 64 – Изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота (а), изменение объёма (б) и удельной площади поверхности (в) N-УНТ-750 при окислении.

Таким образом, процесс функционализации N-УНС основан на комбинации двух стадий: окисления и газификации N-содержащих фрагментов. Пиридоновые формы являются промежуточным продуктом окисления замещающего и пиридинового типов азота и образуются в начале окислительной обработки, увеличение длительности которой приводит к их необратимой деструкции. При этом обработка HNO_3 N-УНТ приводит к открытию внутренних каналов трубки и увеличению площади поверхности и степени мезопористости материала. В отличие от N-УНТ, окисление N-МГФ сопровождается резким падением $S_{\text{вент}}$ вследствие образования большого числа кислородсодержащих групп на краях графеновых плоскостей, сродство которых друг к другу приводит к сильному уплотнению материала и потере пористости.

3.6. Заключение. Сравнение полученных результатов с мировым уровнем

В данной работе проанализированы основные факторы, влияющие на физико-химические свойства УНС (углеродных нанотрубок и малослойных графитовых фрагментов) и их азотзамещённых аналогов, на ёмкостные и энергетические характеристики СК сборок на их основе. Выбор УНТ и МГФ обусловлен, в первую очередь, различной морфологией (УНТ – 1D протяжённые структуры, в то время как МГФ – двумерный материал, представляющий собой стопку графеновых слоёв), которая определяет удельную поверхность и пористость данных структур. Показано, что наличие у нанотрубок закрытых концов препятствует доступу ионов электролита во внутренние каналы и ограничивает их применение в составе СК сборок, при этом лишь небольшая часть поверхности, в основном образованная макропорами, принимает участие в накоплении заряда. Как правило, графеновые слои в составе УНС связаны ван-дер-ваальсовыми силами. Предложенный в данной работе темплатный метод синтеза МГФ позволяет получать двумерный материал с загнутыми краями, которые снижают агломерацию чешуек и, соответственно, повышают доступную поверхность для формирования ДЭС на границе электрод/электролит. Кроме того, такой подход обеспечивает высокую мезопористость материала, которая уменьшает пути для миграции ионов электролита к внутренней поверхности пор, повышая скорость накопления заряда.

Так как синтез УНТ основан на пиролизическом разложении прекурсорной смеси над частицами катализатора, то ограниченная растворимость азота в кобальтовой

частице в процессе роста трубки приводит к допированию только поверхностных слоёв трубки, в то время как гетерозамещение МГФ происходит во всём объёме материала. Вследствие различия в механизмах роста МГФ и УНТ наибольшее содержание азота в данных структурах составляет 10.9 ат.% (N-МГФ-А-800-15) и 3.0 ат.% (N-УНТ-650) соответственно. Температура, продолжительность синтеза являются основными параметрами, позволяющими контролировать тип встраиваемого азота и степень гетерозамещения. Установлено, что длительный синтез N-МГФ приводит к формированию замещающих форм азота. Доля пиридиновых и пиррольных форм растёт при снижении продолжительности пиролиза азотсодержащих прекурсоров. Анализ литературных данных позволил установить, что наличие замещающего азота улучшает электропроводность материала, в то время как пиридиновый и пиррольный азот создают активные поверхностные центры, принимающие участие в создании псевдоёмкости. Показано, что рост температуры синтеза приводит к снижению общего содержания азота в углеродной структуре вследствие термической перегруппировки одних азотных форм в другие, сопровождающейся образованием азотсодержащих газообразных продуктов, которые удаляются из реакционной зоны потоком азота.

На основании анализа полученных результатов выделены факторы, определяющие удельную ёмкость, энергетические характеристики и возможность практического применения СК:

1. Удельная площадь поверхности УНС. Развитая поверхность обеспечивает бóльший удельный заряд на единицу массы электрода, приводя к увеличению ёмкостных характеристик.
2. Распределение пор по размерам. Высокая доля мезопористости уменьшает пути миграции ионов электролита к поверхности пор и, следовательно, повышает скорость формирования ДЭС, в то время как макропоры приводят к увеличению расстояний, преодолеваемых ионами при движении в пористой структуре электродного материала в процессе зарядки СК.
3. Соответствие размера пор размерам ионов электролита. Как правило, ионы электролита сольватированы. В этом случае соответствие размера сольватной оболочки размеру поры определяет доступность данной поры для миграции соответствующего иона к её внутренней поверхности.

4. Гетерозамещение. Введение азота в графеновые слои УНС приводит к формированию активных центров, которые повышают электропроводность углеродного материала и вносят вклад в создание псевдоёмкости.

5. Выбор электролита и стабильность работы СК. Рабочий потенциал использования устройства СК определяется электрохимической стабильностью электролита и устойчивостью электродного материала в процессе циклирования.

В Таблице 16 проведено сравнение полученных в данной работе результатов с литературными данными, рассматривающими применение УНС в качестве электродного материала в составе суперконденсаторных сборок на основе ионных жидкостей. Установлено, что удельная ёмкость и удельная энергия СК на основе МГФ и N-МГФ сопоставимы или значительно превышают известные литературные данные. В отличие от активированных углей, высокая микропористость которых ограничивает доступность пористой структуры для ионов электролита, развитая мезопористость в сочетании с высокой площадью поверхности и наличием активных азотных центров позволяет рассматривать МГФ и N-МГФ в качестве перспективных материалов для их применения в устройствах хранения и преобразования энергии.

Таблица 16 – Сравнение полученных результатов с литературными данными.

УНС	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	[N], ат. %	ИЖ	Удельная ёмкость (Ф/г)	Удельная энергия (Вт·ч/кг)	Литература
УНТ-750	200	–	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	18 (5 мВ/с)	3.7	Данная работа
N-УНТ-650	120	3.0	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	38 (5 мВ/с)	11.6	Данная работа
N-УНТ-750	160	2.8	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	32 (5 мВ/с)	5.8	Данная работа
N-УНТ-850	180	2.2	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	21 (5мВ/с)	4.4	Данная работа
Углеродные микротрубки/ нанотрубки	1010	–	1 М [EMI]BF ₄ Водный раствор	60 (10 А/г)	70.9	[238]

Одностенные УНТ	1626	–	[EMIM]BF ₄	95.3 (1 мВ/с)	55	[239]
МГФ-800-15	1720	–	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	112 (5 мВ/с)	32.8	Данная работа
МГФ-800-30	1230	–	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	98 (5 мВ/с)	27.3	Данная работа
МГФ-800-60	900	–	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	72 (5 мВ/с)	19.9	Данная работа
МГФ-800-90	660	–	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	46 (5 мВ/с)	11.4	Данная работа
Нанопористый активированный уголь	2251	–	1 M [N ⁺ Et ₄]BF ₄	~35 (0.1 А/г)	30.51	[240]
Активированный уголь	–	–	[OMA][TFSI] [BMIM][Cl]	7.9 (1мА) 94.1	–	[148]
Активированный уголь	2112	–	[EMIM]Ac	84 – 122 (при 21 – 120 °С) (1 А/г)	4.3 – 7.4	[241]
Углеродные нанолисты	2183	0.27	[EMIM]BF ₄	147 (1 А/г)	45.5	[144]
Сажа	608	–	[EMIM]BF ₄	88.4 (0.1 А/г)	28	[242]
Сажа	608	–	1 M [N ⁺ Et ₄]BF ₄	64 (0.1 А/г)	14	[242]
Углерод	1018	–	PYR ₁₄ TFSI	140 (5 мВ/с)	47	[146]
Графен	677	–	[BMPY]TFSI	68 (0.1 А/г)	21.4	[243]
Графен	433	–	[EMIM]BF ₄	135 (0.5 А/г)	49	[208]

N-МГФ-0.1	1070	5.0	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	119 (5 мВ/с)	36.1	Данная работа
N-МГФ-0.5	930	7.8	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	140 (5 мВ/с)	40.9	Данная работа
N-МГФ-A-800-15	1000	10.9	1.3M N ⁺ Me ₄ TFSI ⁻	201 (5 мВ/с)	61.3	Данная работа
			1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	193 (5 мВ/с)	57.1	Данная работа
			0.8M N ⁺ Bu ₄ TFSI ⁻	162 (5 мВ/с)	48.8	Данная работа
			1.4M EMIMTFSI	188 (5 мВ/с)	51.8	Данная работа
			1.2M BMIMTFSI	180 (5 мВ/с)	48.6	Данная работа
N-МГФ-A-800-30	730	10.7	1.3M N ⁺ Me ₄ TFSI ⁻	179 (5 мВ/с)	53.2	Данная работа
			1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	167 (5 мВ/с)	46.3	Данная работа
			0.8M N ⁺ Bu ₄ TFSI ⁻	142 (5 мВ/с)	38.6	Данная работа
			1.4M EMIMTFSI	157 (5 мВ/с)	44.6	Данная работа
			1.2M BMIMTFSI	139 (5 мВ/с)	36.0	Данная работа
N-МГФ-A-800-60	590	9.0	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	136 (5 мВ/с)	39.8	Данная работа
N-МГФ-A-800-90	450	9.1	1.2M N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	62 (5 мВ/с)	17.5	Данная работа
N-графен	–	4.5	[EMIM]BF ₄	117 (0.1 А/Г)	36	[75]
N-графен	–	7.0	BMIMTFSI	121.2	51.55	[67]

				(10 A/г)		
N/S-графеновые аэрогели	146	5.4	[EMIM]BF ₄	169.4 (1 A/г)	75.7	[244]
N-графеновые аэрогели	111	4.5	[EMIM]BF ₄	126.3 (1 A/г)	~80	[74]
N-графеновые гидрогели	336	10.8	[BMIM]PF ₆	194.4 (0.5 A/г)	92.5	[73]
N/O-углерод	1285	2.5	[EMIM]BF ₄	201 (0.5 A/г)	111	[26]
N-графеновая нанопена	1028 – 1564	3.23 – 4.31	[EMIM]BF ₄	89 – 204 (0.25 A/г)	26.6 – 63.4	[70]

4. ВЫВОДЫ

1. В результате изучения состава, структуры и свойств двумерных УНС современными инструментальными методами установлено, что увеличение температуры и продолжительности их синтеза приводит к уменьшению удельной площади поверхности вследствие роста числа графеновых слоёв. Показано, что материал, полученный при температуре 800°C в течение 15 минут, характеризуется наибольшим значением $S_{\text{ВЕТ}} = 1720 \text{ м}^2/\text{г}$.
2. Обнаружено, что использование ацетонитрила в качестве источника азота в составе прекурсорной смеси обеспечивает одновременно мезопористость и наибольшее содержание азота (10.9 ат. %) в структуре N-МГФ.
3. Показано, что функционализация N-УНС концентрированным раствором азотной кислоты (65 масс. %) в течение 1 и 1.5 ч приводит к наибольшему количеству кислородных групп на поверхности N-МГФ (19.8 ат. %) и N-УНТ (8.1 ат. %) соответственно, при этом увеличение концентрации пиридоновых форм обусловлено окислением пиридиновых и замещающих азотных фрагментов.
4. Предложен механизм термической деструкции гетерозамещенных УНТ, заключающийся в первоначальном разложении пиридоновых фрагментов с образованием пиридиновых и пиррольных форм азота и ряда газообразных продуктов (NO, CO, HCN, HCNO). Дальнейший рост температуры приводит к перегруппировке пиридиновых и пиррольных азотных групп в более стабильные замещающие конфигурации.
5. Впервые получены зависимости электропроводности ионных жидкостей тетраалкиламмонийного и имидазолиевого ряда от температуры и их концентрации в ацетонитриле. Температурные зависимости электропроводности с высокой точностью описываются уравнениями Вогеля-Фулчера-Таммана и Литовица. Отклонение от уравнения Аррениуса связано с сильными ион-ионными взаимодействиями, приводящими к образованию ассоциатов.
6. Показано, что комбинация УНС, обладающих развитой мезопористостью и высокой степенью гетерозамещения, и электролитов на основе растворов 1.2 М

$N^+Et_4TFSI^-$ и 1.4 М EMIMTFSI в ацетонитриле обеспечивает наибольшие значения ёмкости (193 Ф/г) и удельной энергии (57.1 Вт·ч/кг) СК сборок за счёт оптимального соотношения размера ионов ИЖ и характеристик пористой структуры электродного материала, а также присутствия активных N-центров на его поверхности.

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Horn M. Supercapacitors: A new source of power for electric cars? / M. Horn, J. MacLeod, M. Liu, J. Webb, N. Motta // *Econ. Anal. Policy.* – 2019. – V. 61. – P. 93–103.
- [2] Wang G. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors / G. Wang, L. Zhang, J. Zhang // *Chem. Soc. Rev.* – 2019. – V. 41. – P. 797–828.
- [3] Frackowiak E. Carbon/carbon supercapacitors / E. Frackowiak, Q. Abbas, F. Béguin // *J. Energy Chem.* – 2013. – V. 22. – P. 226–240.
- [4] Miller J.R. Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications / J.R. Miller, A.F. Burke // *Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 17. – P. 53–57.
- [5] Hao L. Structural Evolution of 2D Microporous Covalent Triazine-based Framework towards the Study of high performance supercapacitors / L. Hao, J. Ning, B. Luo, B. Wang, Y. Zhang, Z. Tang, J. Yang, A. Thomas, L. Zhi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 219–225.
- [6] Pandolfo A.G. Carbon properties and their role in supercapacitors / A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 157. – P. 11–27.
- [7] Ong S.P. Electrochemical windows of room-temperature ionic liquids from molecular dynamics and density functional theory calculations / S.P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, G. Ceder // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 2979–2986.
- [8] Mensah-Darkwa K. Supercapacitor Energy Storage Device Using Biowastes: A Sustainable Approach to Green Energy / K. Mensah-Darkwa, C. Zequine, P. Kahol, R. Gupta // *Sustainability.* – 2019. – V. 11. – P. 414.
- [9] Inagaki M. Carbon materials for electrochemical capacitors / M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195. – P. 7880–7903.
- [10] Wang J. Crumpled Nitrogen-Doped Graphene for Supercapacitors with High Gravimetric and Volumetric Performances / J. Wang, B. Ding, Y. Xu, L. Shen, H. Dou, X. Zhang // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – P. 22284–22291.
- [11] Terrones M. N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties / M. Terrones, P.M. Ajayan, F. Banhart, X. Blase, D.L. Carroll, J.C.

Charlier, R. Czerw, B. Foley, N. Grobert, R. Kamalakaran, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, T. Seeger, H. Terrones // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2002. – V. 74. – P. 355–361.

[12] Sahoo M.K. Significance of optimal N-doping in mesoporous carbon framework to achieve high specific capacitance / M.K. Sahoo, P. Gogoi, G. Rajeshkhanna, S. V. Chilukuri, G.R. Rao // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 418. – P. 40–48.

[13] McCreery R.L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry / R.L. McCreery // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. P. – 2646–2687.

[14] Kiamahalleh M.V. Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials / M.V. Kiamahalleh, S.H.S. Zein, G. Najafpour, S.A.S. Sata, S. Buniran // *Nano.* – 2012. – V. 7. – P. 1230002.

[15] Béguin F. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors / F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 2219–2251.

[16] Rennie A.J.R. Nitrogen-enriched carbon electrodes in electrochemical capacitors: investigating accessible porosity using CM-SANS / A.J.R. Rennie, P.J. Hall // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 16774.

[17] Nxumalo E.N. Nitrogen doped carbon nanotubes from organometallic compounds: A review / E.N. Nxumalo, N.J. Coville // *Materials (Basel).* – 2010. – V.3. – 2141–2171.

[18] Hussein L. Towards a fine-tuning of surface chemistry in aligned carbon nanotubes induced by nitrogen plasma discharge post-treatment: a combined microscopic and spectroscopic study / L. Hussein // *RSC Adv.* – 2016. – V.6. – P. 13088–13100.

[19] Усачёв Д.Ю. Синтез и электронная структура графена, легированного атомами азота / Д.Ю. Усачёв, А.В. Фёдоров, О.Ю. Вилков, Б.В. Сеньковский, В.К. Адамчук // *Физика Твёрдого Тела.* – 2013. –Т. 55. – P. 1231–1237.

[20] Jalili S. Study of the electronic properties of Li-intercalated nitrogen doped graphite / S. Jalili, R. Vaziri // *Mol. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 687–694.

[21] Zheng B. Scanning tunneling microscopy simulations of nitrogen- and boron-doped graphene and single-walled carbon nanotubes / B. Zheng, P. Hermet, L. Henrard // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – P. 4165–4173.

[22] Schiros T. Connecting dopant bond type with electronic structure in n-doped graphene / T. Schiros, D. Nordlund, L. Pálová, D. Prezzi, L. Zhao, K.S. Kim, U. Wurstbauer, C. Gutiérrez, D. Delongchamp, C. Jaye, D. Fischer, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, D.R.

Reichman, P. Kim, M.S. Hybertsen, A.N. Pasupathy // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 4025–4031.

[23] Paek E. On the Origin of the Enhanced Supercapacitor Performance of Nitrogen-Doped Graphene / E. Paek, A.J. Pak, K.E. Kweon, G.S. Hwang // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 5610–5616.

[24] Podyacheva O.Y. Nitrogen-doped carbon nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis / O.Y. Podyacheva, Z.R. Ismagilov // *Catal. Today.* – 2015. – V. 249. – P. 12–22.

[25] Gong K. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction/ K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai // *Science.* – 2009. – V. 323. – P. 760–764.

[26] Dong X.-L. Highly sp^2 hybridized and nitrogen, oxygen dual-doped nanoporous carbon network: Synthesis and application for ionic liquid supercapacitors / X.-L. Dong, S.-Q. Wang, B. He, W.-C. Li // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2018. – V. 259. – P. 229–237.

[27] Hou P.X. Synthesis of nitrogen-containing microporous carbon with a highly ordered structure and effect of nitrogen doping on H_2O adsorption / P.X. Hou, H. Orikasa, T. Yamazaki, K. Matsuoka, A. Tomita, N. Setoyama, Y. Fukushima, T. Kyotani // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 5187–5193.

[28] Van Dommele S. Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts / S. Van Dommele, K.P. De Jong, J.H. Bitter // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 4859–4861.

[29] Bundaleska N. Large-scale synthesis of free-standing N-doped graphene using microwave plasma / N. Bundaleska, J. Henriques, M. Abrashev, A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria, A. Almeida, F.M. Dias, E. Valcheva, B. Arnaudov, K.K. Upadhyay, M.F. Montemor, E. Tatarova // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8. – P. 1–11.

[30] Wu G. Graphitic carbon nitride nanosheet electrode-based high-performance ionic actuator / G. Wu, Y. Hu, Y. Liu, J. Zhao, X. Chen, V. Whoehling, C. Plesse, G.T.M. Nguyen, F. Vidal, W. Chen // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. P. 7258.

[31] Ibrahim E.M.M. Synthesis, characterization, and electrical properties of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes with different nitrogen content / E.M.M. Ibrahim, V.O. Khavrus, A. Leonhardt, S. Hampel, S. Oswald, M.H. Rummeli, B. Büchner // *Diam. Relat. Mater.* – 2010. – V. 19. – P. 1199–1206.

[32] Ghosh K. Controllable growth of highly N-doped carbon nanotubes from imidazole: a structural, spectroscopic and field emission study / K. Ghosh, M. Kumar, T. Maruyama, Y. Ando // *J. Mater. Chem.* – 2010. – 20. – P. 4128–4134.

[33] Ionescu M.I. Nitrogen-doping effects on the growth, structure and electrical performance of carbon nanotubes obtained by spray pyrolysis method / M.I. Ionescu, Y. Zhang, R. Li, H. Abou-Rachid, X. Sun // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – P. – 4563–4568.

[34] Guo H.L. Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing-doping agents / H.L. Guo, P. Su, X. Kang, S.K. Ning // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1. – P. 2248–2255.

[35] Zhang Y. Single-wall carbon nanotubes synthesized by laser ablation in a nitrogen atmosphere / Y. Zhang, H. Gu, S. Iijima // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 73. – P. 3827–3829.

[36] Liu H. Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotube / H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, S. Desilets, H. Abou-Rachid, M. Jaidann, L.S. Lussier // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – P. 1498–1507.

[37] Кудашов А.Г. Газофазный синтез азотосодержащих углеродных нанотрубок и их электронные свойства / А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб, Н.Ф. Юданов, А.И. Романенко, Л.Г. Булушева, А.Г. Абросимов, А.Л. Чувилин, Е.М. Пажетов, А.И. Боронин // *Физика Твёрдого Тела.* – 2002. – Т. 44. – С. 626–629.

[38] Yadav R.M. Effect of growth temperature on bamboo-shaped carbon-nitrogen (C-N) nanotubes synthesized using ferrocene acetonitrile precursor / R.M. Yadav, P.S. Dobal, T. Shripathi, R.S. Katiyar, O.N. Srivastava // *Nanoscale Res. Lett.* – 2009. – V. 4. – P. 197–203.

[39] L. Vanyorek Surface and electro-surface characterization of surface-oxidized multi-walled N-doped carbon nanotubes / L. Vanyorek, R. Meszaros, S. Barany // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2014. – 448. – P. 140–146.

[40] Xie K. A reevaluation of the correlation between the synthesis parameters and structure and properties of nitrogen-doped carbon nanotubes / K. Xie, F. Yang, P. Ebbinghaus, A. Erbe, M. Muhler, W. Xia // *J. Energy Chem.* – 2015. – V. 24. – P. 407–415.

[41] Cao Y. Catalytic synthesis of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes using layered double hydroxides as catalyst precursors / Y. Cao, Y. Zhao, Q.X. Li, Q.Z. Jiao // *J. Chem. Sci.* – 2009. – V. 121. – P.225–229.

[42] Chizari K. The effect of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes / K. Chizari, A. Vena, L. Laurentius, U. Sundararaj // *Carbon*. – 2014. – V. 68. – P. 369–379.

[43] Wu T. Nitrogen and boron doped monolayer graphene by chemical vapor deposition using polystyrene, urea and boric acid / T. Wu, H. Shen, L. Sun, B. Cheng, B. Liu, J. Shen // *New J. Chem.* – 2012. – V. 36. – 1385–1391.

[44] Jang J.W. Structural study of nitrogen-doping effects in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes / J.W. Jang, C.E. Lee, S.C. Lyu, T.J. Lee, C.J. Lee // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – P. 2877–2879.

[45] Choi C.H. N-doped carbon prepared by pyrolysis of dicyandiamide with various $\text{MeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Me=Co, Fe, and Ni) composites: Effect of type and amount of metal seed on oxygen reduction reactions / C.H. Choi, S.H. Park, S.I. Woo // *Appl. Catal. B Environ.* – 2012. – V. 119–120. – P. 123–131.

[46] Ayala P. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications / P. Ayala, R. Arenal, M. Rümmele, A. Rubio, T. Pichler // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 575–586.

[47] John A.R. Open ended nitrogen-doped carbon nanotubes for the electrochemical storage of energy in a supercapacitor electrode / A.R. John, P. Arumugam // *J. Power Sources*. – 2015. – V. 277. – P. 387–392.

[48] García-García F.R. The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction / F.R. García-García, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 267–276.

[49] Czerw R. , Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes / R. Czerw, M. Terrones, J.C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P.M. Ajayan, W. Blau, M. Ruhle, D.L. Carroll // *Nano Lett.* – 2001. – V. 1. – P. 457–460.

[50] Sharifi T. Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion / T. Sharifi, F. Nitze, H.R. Barzegar, C.-W. Tai, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, L. Stobinski, T. Wagberg // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 3535–3541.

- [51] Arkhipova E.A. Structural evolution of nitrogen-doped carbon nanotubes: From synthesis and oxidation to thermal defunctionalization / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, N.E. Strokova, S.A. Chernyak, A. V. Shumyantsev, K.I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // *Carbon*. – 2017. – V. 125. – P. 20–31.
- [52] Wang Y.Y. Experimental studies of the formation process and morphologies of carbon nanotubes with bamboo mode structures / Y.Y. Wang, G.Y. Tang, F.A.M. Koeck, B. Brown, J.M. Garguilo, R.J. Nemanich // *Diam. Relat. Mater.* – 2004. – V. 13. – P. 1287–1291.
- [53] Lin C.H. The role of nitrogen in carbon nanotube formation / C.H. Lin, H.L. Chang, C.M. Hsu, A.Y. Lo, C.T. Kuo // *Diam. Relat. Mater.* – 2003. – V. 12. – P. 1851–1857.
- [54] Ishida K. The C-Co (Carbon-Cobalt) System / K. Ishida, T. Nishizawa // *J. Phase Equilibria*. – 1991. – V. 12. – P. 417–424.
- [55] Chizari K. The effects of catalyst on the morphology and physicochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotubes / K. Chizari, U. Sundararaj // *Mater. Lett.* – 2014. – V. 116. – P. 289–292.
- [56] Ai S. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene aerogels for electrochemical detection of dopamine / S. Ai, Y. Chen, Y. Liu, Q. Zhang, L. Xiong, H. Huang, L. Li, X. Yu, L. Wei // *Solid State Sci.* – 2018. – V. 86. – P. 6–11.
- [57] Hu Y. Effects of nitrogen doping on supercapacitor performance of a mesoporous carbon electrode produced by a hydrothermal soft-templating process / Y. Hu, H. Liu, Q. Ke, J. Wang // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – V. 2. – P. 11753.
- [58] Van Dommele S. Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes / S. Van Dommele, A. Romero-izquierdo, R. Brydson, K.P. De Jong, J.H. Bitter // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 138–148.
- [59] Li M. Integrated Synthesis of Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon from Melamine Resins with Superior Performance in Supercapacitors / M. Li, J. Xue // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – P. 2507–2517.
- [60] Bao J. Synthesis of nitrogen-doped graphene by thermal chemical vapor deposition method from a single liquid precursor / J. Bao, N. Kishi, T. Soga // *Mater. Lett.* – 2014. – V. 117. – P. 199–203.
- [61] Pels J.R. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis / J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, K.M. Thomas // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – P. 1641–1653.

[62] Cui L. Highly Conductive Nitrogen-Doped Graphene Grown on Glass toward Electrochromic Applications / L. Cui, X. Chen, B. Liu, K. Chen, Z. Chen, Y. Qi, H. Xie, F. Zhou, M.H. Rummeli, Y. Zhang, Z. Liu // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – V. 10. – P. 32622–32630.

[63] Perazzolo V. Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon as metal-free electrocatalysts for the in situ production of hydrogen peroxide / V. Perazzolo, C. Durante, R. Pilot, A. Paduano, J. Zheng, G.A. Rizzi, A. Martucci, G. Granozzi, A. Gennaro // *Carbon.* – 2015. – V. 95. – P. 949–963.

[64] Lu Q. The effect of nitrogen and / or boron doping on the electrochemical performance of non-caking coal-derived activated carbons for use as supercapacitor electrodes / Q. Lu, Y. Xu, S. Mu, W. Li // *New Carbon Mater.* – 2017. – V. 32. – P. 442–450.

[65] Arrigo R. Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes / R. Arrigo, M. Hävecker, R. Schlögl, D.S. Su // *Chem. Commun. (Camb).* – 2008. – P. 4891–4893.

[66] Shao Y. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications / Y. Shao, S. Zhang, M.H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 7491.

[67] Tamilarasan P. Nitrogen-Doped Graphene for Ionic Liquid Based Supercapacitors / P. Tamilarasan, S. Ramaprabhu // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2015. – V. 15. – P. 1154–1161.

[68] Panchakarla L.S. Synthesis, structure, and properties of boron- and nitrogen-doped graphene / L.S. Panchakarla, K.S. Subrahmanyam, S.K. Saha, A. Govindaraj, H.R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, C.N.R. Rao // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 4726–4730.

[69] Liu D. Porous nitrogen-doped graphene for high energy density supercapacitors in an ionic liquid electrolyte / D. Liu, C. Fu, N. Zhang, Y. Li, H. Zhou, Y. Kuang // *J. Solid State Electrochem.* – 2017. – V. 21. – P. 759–766.

[70] Ramakrishnan P. Nitrogen-doped carbon nanofoam derived from amino acid chelate complex for supercapacitor applications / P. Ramakrishnan, S. Shanmugam // *J. Power Sources.* – 2016. – V. 316. – P. 60–71.

[71] Gao B. One-step preparation of nitrogen-doped graphene nanosheets for high-performance supercapacitors / B. Gao, H. Zhou, J. Yang // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 409. – P. 350–357.

[72] Li Z. Mesoporous nitrogen-rich carbons derived from protein for ultra-high capacity battery anodes and supercapacitors / Z. Li, Z. Xu, X. Tan, H. Wang, C.M.B. Holt, T. Stephenson, B.C. Olsen, D. Mitlin // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – V. 6. – P. 871.

[73] Liu D. Three-dimensional porous nitrogen doped graphene hydrogel for high energy density supercapacitors / D. Liu, C. Fu, N. Zhang, H. Zhou, Y. Kuang // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 213. – P. 291–297.

[74] Chen Y. Nitrogen and sulfur co-doped porous graphene aerogel as an efficient electrode material for high performance supercapacitor in ionic liquid electrolyte / Y. Chen, Z. Liu, L. Sun, Z. Lu, K. Zhuo // *J. Power Sources.* – 2018. – V. 390. – P. 215–223.

[75] Suresh Balaji S. Supercritical fluid processing of N-doped graphene and its application in high energy symmetric supercapacitor / S. Suresh Balaji, M. Karnan, M. Sathish // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – V. 43. – P. 4044–4057.

[76] Chernyak S.A. Co catalysts supported on oxidized CNTs: Evolution of structure during preparation, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis / S.A. Chernyak, E.V. Suslova, A.S. Ivanov, A.V. Egorov, K.I. Maslakov, S.V. Savilov, V.V. Lunin // *Appl. Catal. A Gen.* – 2016. – V. 523. – P. 221–229.

[77] Mazov I. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / I. Mazov, V.L. Kuznetsov, I.A. Simonova, A.I. Stadnichenko, A. V. Ishchenko, A.I. Romanenko, E.N. Tkachev, O.B. Anikeeva // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – P. 6272–6280.

[78] Fu T. Influence of acid treatment on N-doped multi-walled carbon nanotube supports for Fischer – Tropsch performance on cobalt catalyst / T. Fu, R. Liu, J. Lv, Z. Li // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – V. 122. – P. 49–57.

[79] Tintang H. Using oxidation to increase the electrical conductivity of carbon nanotube electrodes / H. Tintang, J. Yi, C. Lung, X. Dong, P. Chen, Y. Chen, X. Hu, L. Poh, L. Li // *Carbon.* – 2009. – V. 47. – P. 1867–1870.

[80] Shin Y. Stability of multi-walled carbon nanotubes in commonly used acidic media / Y. Shin, I. Jeon, J. Baek // *Carbon.* – 2011. – V. 50. – P. 1465–1476.

[81] Rosenthal D. Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers / D. Rosenthal, M. Ruta, R. Schlögl, L. Kiwi-Minsker // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – P. 1835–1843.

[82] Bradley R.H. Surface studies of hydroxylated multi-wall carbon nanotubes / R.H. Bradley, K. Cassity, R. Andrews, M. Meier, S. Osbeck, A. Andreu, C. Johnston, A. Crossley // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – P. 4835–4843.

[83] Zhou W. Effective control of nanodefects in multiwalled carbon nanotubes by acid treatment / W. Zhou, S. Sasaki, A. Kawasaki // *Carbon.* – 2014. – V. 78. – P. 121–129.

[84] Wang Z. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions / Z. Wang, M.D. Shirley, S.T. Meikle, R.L.D. Whitby, S. V. Mikhalovsky // *Carbon.* – 2009. – V. 47. – P. 73–79.

[85] Shieh Y.T. Effects of polarity and pH on the solubility of acid-treated carbon nanotubes in different media / Y.T. Shieh, G.L. Liu, H.H. Wu, C.C. Lee // *Carbon.* – 2007. – V. 45. – P. 1880–1890.

[86] Figueiredo J.L. The role of surface chemistry in catalysis with carbons / J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira // *Catal. Today.* – 2010. – V. 150. – P. 2–7.

[87] Савилов С.В. Влияние морфологии структурированных углеродных наноматериалов на их способность к окислению / С.В. Савилов, А.С. Иванов, А.В. Егоров, М.Н. Кирикова, Е.А. Архипова, В.В. Лунин // *Журнал Физической Химии.* – 2016. – Т. 90. – С. 249–255.

[88] Xiao F. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications / F. Xiao // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 3295–3346.

[89] Likodimos V. Controlled surface functionalization of multiwall carbon nanotubes by HNO₃ hydrothermal oxidation / V. Likodimos, T.A. Steriotis, S.K. Papageorgiou, G.E. Romanos, R.R.N. Marques, R.P. Rocha, J.L. Faria, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, P. Falaras // *Carbon.* – 2014. – V. 69. – P. 311–326.

[90] Oh Y.J. Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor / Y.J. Oh, J.J. Yoo, Y. Il Kim, J.K. Yoon, H.N. Yoon, J.H. Kim, S. Bin Park // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 116. – P. 118–128.

[91] Xiao B. Reactions of nitrogen and oxygen surface groups in nanoporous carbons under inert and reducing atmospheres / B. Xiao, J.P. Boudou, K.M. Thomas // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 3400–3409.

[92] Chernyak S.A. Mechanism of Thermal Defunctionalization of Oxidized Carbon Nanotubes / S.A. Chernyak, A.S. Ivanov, N.E. Strokova, K.I. Maslakov, S.V. Savilov, V.V. Lunin // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. – P. 17465–17474.

[93] Srikanth I. Effect of high-temperature heat treatment duration on the purity and microstructure of MWCNTs / I. Srikanth, N. Padmavathi, P.S.R. Prasad, P. Ghosal, R.K. Jain, C. Subrahmanyam // *Bull. Mater. Sci.* – 2016. – V. 39. – P. 41–46.

[94] Chen M. Effect of purification treatment on adsorption characteristics of carbon nanotubes / M. Chen, H.W. Yu, J.H. Chen, H.S. Koo // *Diam. Relat. Mater.* – 2007. – V. 16. – P. 1110–1115.

[95] Li N. Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method / N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi // *Carbon.* – 2009. – V. 48. – P. 255–259.

[96] Motchelaho M.A.M. Effect of acid treatment on the surface of multiwalled carbon nanotubes prepared from Fe – Co supported on CaCO₃ : Correlation with Fischer – Tropsch catalyst activity / M.A.M. Motchelaho, H. Xiong, M. Moyo, L.L. Jewell, N.J. Coville // *Journal Mol. Catal. A Chem.* – 2011. – V. 335. – P. 189–198.

[97] Liu H. Thermal and chemical durability of nitrogen-doped carbon nanotubes / H. Liu, Y. Zhang, R. Li // *J. Nanoparticle Res.* – 2012. – V. 14. – P. 1016.

[98] Zhou J.-H. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR / J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan // *Carbon.* – 2007. – V. 45. – P. 785–796.

[99] Gaillard F. Study of oxygen groups at a porous carbon surface by a new fast intermittent thermodesorption technique / F. Gaillard, A. E. Hachimi, C. Descorme, M. Besson, J.-P. Joly, E.M. Polyanskaya, O.P. Taran, V.N. Parmon // *Carbon.* – 2011. – V. 49. – P. 2062–2073.

[100] Szymański G.S. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon / G.S. Szymański, Z. Karpiński, S. Biniak, A. Świątkowski // *Carbon.* – 2002. – V. 40. – P. 2627–2639.

[101] Gorgulho H.F. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption / H.F. Gorgulho, J.P.

Mesquita, F. Goncalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 1544–1555.

[102] Chizari K. Tuning of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction / K. Chizari, I. Janowska, M. Houille, I. Florea, O. Ersen, T. Romero, P. Bernhardt, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – V. 380. – 72–80.

[103] Cherkasov N.B. Bomb calorimetry as a bulk characterization tool for carbon nanostructures / N.B. Cherkasov, S. V. Savilov, A.S. Ivanov, V. V. Lunin // *Carbon*. – 2013. – V. 63. – P. 324–329.

[104] Varga M. Diamond / carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies / M. Varga, T. Izak, V. Vretenar, H. Kozak, J. Holovsky, A. Artemenko, M. Hulman, V. Skakalova, D. Su, A. Kromka // *Carbon*. – 2017. – V. 111. – P. 54–61.

[105] Lesiak B. C(sp²)/(sp³) hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and XAES study / B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, J. Zemek, P. Jiricek, A. Kromka, N. Rangam // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 452. – P.223–231.

[106] Chiang Y.C. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation / Y.C. Chiang, W.H. Lin, Y.C. Chang // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. P. – 2401–2410.

[107] Arechederra R.L. Growth of phthalocyanine doped and undoped nanotubes using mild synthesis conditions for development of novel oxygen reduction catalysts / R.L. Arechederra, K. Artyushkova, P. Atanassov, S.D. Minteer // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2010. – V. 2. – P. 3295–3302.

[108] Susi T. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms / T. Susi, T. Pichler, P. Ayala // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2015. – V. 6. – P. 177–192.

[109] Vautard F. Stability of carbon fiber surface functionality at elevated temperatures and its influence on interfacial adhesion / F. Vautard, H. Grappe, S. Ozcan // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 268. – P. 61–72.

[110] Hueso J.L. XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O₂, N₂ and H₂O plasmas / J.L. Hueso, J.P. Espinos, A. Caballero, J. Cotrino, A.R. Gonzalez-Elipse // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – P. 89–96.

[111] Wu Z.-S. Three-dimensional nitrogen and boron Co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors / Z.-S. Wu, A. Winter, L. Chen, Y. Sun, A. Turchanin, X. Feng, K. Müllen // *Adv. Mater.* –2012. – V. 24. – P. 5130–5135.

[112] T.T. Lin Porous nitrogen-doped graphene/carbon nanotubes composite with an enhanced supercapacitor performance / T.T. Lin, W.H. Lai, Q.F. Lu, Y. Yu // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 178. – P. 517–524.

[113] Gammon W.J. Experimental comparison of N (1s) X-ray photoelectron spectroscopy binding energies of hard and elastic amorphous carbon nitride films with reference organic compounds / W.J. Gammon, O. Kraft, A.C. Reilly, B.C. Holloway // *Carbon.* – 2003. – V. 41. – P. 1917–1923.

[114] Arrigo R. Tuning the acid/base properties of nanocarbons by functionalization via amination / R. Arrigo, M. Hävecker, S. Wrabetz, R. Blume, M. Lerch, J. McGregor, E.P.J. Parrott, J.A. Zeitler, L.F. Gladden, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D.S. Su // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 9616–9630.

[115] Suslova E. V. Study of nitrogen-doped carbon nanomaterials by bomb calorimetry / E. V. Suslova, K.I. Maslakov, S. V. Savilov, A.S. Ivanov, L. Lu, V. V. Lunin // *Carbon.* – 2016. – V. 102. – P. 506–512.

[116] Sahoo M. Green synthesis of boron doped graphene and its application as high performance anode material in Li ion battery / M. Sahoo, K.P. Sreena, B.P. Vinayan, S. Ramaprabhu // *Mater. Res. Bull.* – 2015. – V. 61. – P. 383–390.

[117] Ferrari A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 14095–14107.

[118] Sadezky A. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information / A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl // *Carbon.* – 2005. – V. 43. – P. 1731–1742.

[119] Washer G. Raman spectroscopy for the nondestructive testing of carbon fiber / G. Washer, F. Blum // *Res. Lett. Mater. Sci.* – 2008. – P. 1–3.

[120] Beyssac O. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy / O. Beyssac, B. Goffé, J.P. Petitet, E. Froigneux, M. Moreau, J.N. Rouzaud // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2003. – V. 59. – P. 2267–2276.

[121] Maldonado S. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping / S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – P. 1429–1437.

[122] McGuire K. Synthesis and Raman characterization of boron-doped single-walled carbon nanotubes / K. McGuire, N. Gothard, P.L. Gai, M.S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A.M. Rao // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – P. 219–227.

[123] Cattelan M. Microscopic view on a chemical vapor deposition route to boron-doped graphene nanostructures / M. Cattelan, S. Agnoli, M. Favaro, D. Garoli, F. Romanato, M. Meneghetti, A. Barinov, P. Dudin, G. Granozzi // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 1490–1495.

[124] Maldonado S. Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes / S. Maldonado, K.J. Stevenson // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 4707–4716.

[125] Bulusheva L.G. , Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes / L.G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I.A. Kinloch, I.P. Asanov, A.G. Kurennya, A.G. Kudashov, X. Chen, H. Song // *Phys. Status Solidi*. – 2008. – V. 245. – P. 1971–1974.

[126] Ni Z.H. Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing / Z.H. Ni, H.M. Wang, Y. Ma, J. Kasim, Y.H. Wu, Z.X. Shen // *ACS Nano*. – 2008. – V. 2. – P. 1033–1039.

[127] Ni Z.H. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening / Z.H. Ni, T. Yu, Y.H. Lu, Y.Y. Wang, Y.P. Feng, Z.X. Shen // *ACS Nano*. – 2008. – V. 2. – P. 2301–2305.

[128] Zafar Z. Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene / Z. Zafar, Z.H. Ni, X. Wu, Z.X. Shi, H.Y. Nan, J. Bai, L.T. Sun // *Carbon*. – 2013. – V. 61. – P. 57–62.

[129] Cuesta A. Raman microprobe studies on carbon materials / A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón // *Carbon*. – 1994. – V. 32. – P. 1523–1532.

[130] Shi L. Raman and XPS analyses of pristine and annealed N-doped double-walled carbon nanotubes / L. Shi, M. Sauer, O. Domanov, P. Rohringer, P. Ayala, T. Pichler // *Phys. Status Solidi*. – 2015. – V. 252. – P. 2558–2563.

[131] Chernyak S.A. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: A Raman spectroscopy view / S.A. Chernyak, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, A. V.

Egorov, Z. Shen, S.S. Savirov, V. V. Lunin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – P. 2276–2285.

[132] Chen T. Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors / T. Chen, L. Dai // *Mater. Today.* – 2013. – V. 16. – P. 272–280.

[133] Qu Q.T. Electrochemistry Communications Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li_2SO_4 , Na_2SO_4 and K_2SO_4 electrolytes / Q.T. Qu, B. Wang, L.C. Yang, Y. Shi, S. Tian, Y.P. Wu // *Electrochem. Commun.* – 2008. – V. 10. – P. 1652–1655.

[134] Montes-Morán M.A. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview / M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente // *Carbon.* – 2004. – V. 42. – P. 1219–1224.

[135] Lota G. Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance / G. Lota, B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, E. Frackowiak // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 404. – P. 53–58.

[136] Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application / E. Frackowiak // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – V. 9. – P. 1774–1785.

[137] Liu H. Effects of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of activated carbon nanotubes on the electrochemical performance in supercapacitors / H. Liu, H. Song, X. Chen, S. Zhang, J. Zhou, Z. Ma // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 285. – P. 303–309.

[138] Nasini U.B. Phosphorous and nitrogen dual heteroatom doped mesoporous carbon synthesized via microwave method for supercapacitor application / U.B. Nasini, V.G. Bairi, S.K. Ramasahayam, S.E. Bourdo, T. Viswanathan, A.U. Shaikh // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 250. – P. 257–265.

[139] Jeong H.M. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes / H.M. Jeong, J.W. Lee, W.H. Shin, Y.J. Choi, H.J. Shin, J.K. Kang, J.W. Choi // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – P. 2472–2477.

[140] Sevilla M. Surface modification of CNTs with N-doped carbon: an effective way of enhancing their performance in supercapacitors / M. Sevilla, L. Yu, L. Zhao, C.O. Ania, M. Titiric // *Sustain. Chem. Eng.* – 2014. – V. 2. – P. 1049–1055.

[141] Gueon D. Nitrogen-doped carbon nanotube spherical particles for supercapacitor applications: Emulsion-assisted compact packing and capacitance enhancement / D. Gueon, J.H. Moon // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – P. 20083–20089.

[142] Hagiwara R. A highly conductive room temperature molten fluoride: EMIF·2.3HF / R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V. 149. – P. 1–6.

[143] Timperman L. Electrochemistry communications phosphonium-based protic ionic liquid as electrolyte for carbon-based supercapacitors / L. Timperman, H. Galiano, D. Lemordant, M. Anouti // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V. 13. – P. 1112–1115.

[144] Zhou D. High energy supercapacitors based on interconnected porous carbon nanosheets with ionic liquid electrolyte / D. Zhou, H. Wang, N. Mao, Y. Chen, Y. Zhou, T. Yin, H. Xie, W. Liu, S. Chen, X. Wang // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – V. 241. – P. 202–209.

[145] Tian W. Unusual interconnected graphitized carbon nanosheets as the electrode of high-rate ionic liquid-based supercapacitor / W. Tian, Q. Gao, Y. Tan, Z. Li // *Carbon.* – 2017. – V. 119. – P. 287–295.

[146] Lazzari M. Mesoporous Carbon Design for Ionic Liquid-Based, Double-Layer Supercapacitors / M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino // *Fuel Cells.* – 2010. – V. 10. – P. 840–847.

[147] Lazzari M. Capacitance response of carbons in solvent-free ionic liquid electrolytes / M. Lazzari, M. Mastragostino, F. Soavi // *Electrochem. Commun.* – 2007. – V. 9. – P. 1567–1572.

[148] Wei D. Application of novel room temperature ionic liquids in flexible supercapacitors / D. Wei, T.W. Ng // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11. – P. 1996–1999.

[149] Qiu Y. High performance supercapacitors based on highly conductive nitrogen-doped graphene sheets / Y. Qiu, X. Zhang, S. Yang // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 12554–12558

[150] Krause A. High voltage electrochemical double layer capacitor containing mixtures of ionic liquids and organic carbonate as electrolytes / A. Krause, A. Balducci // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V. 13. – P. 814–817.

[151] Ruiz V. Ionic liquid–solvent mixtures as supercapacitor electrolytes for extreme temperature operation / V. Ruiz, T. Huynh, S.R. Sivakkumar, A.G. Pandolfo // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2. – P. 5591–5598.

[152] Schütter C. The use of binary mixtures of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide and aliphatic nitrile solvents as electrolyte for

supercapacitors / C. Schütter, A.R. Neale, P. Wilde, P. Goodrich, C. Hardacre, S. Passerini, J. Jacquemin, A. Balducci // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 220. – P. 146–155.

[153] Galiński M. Ionic liquids as electrolytes / M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51. – P. 5567–5580.

[154] Hagiwara R. Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a new room temperature ionic liquid / R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito // *J. Fluor. Chem.* – 1999. – V. 99. – P. 13–15.

[155] Lewandowski A. Relative molar Gibbs energies of cation transfer from a molecular liquid to ionic liquids at 298.15 K / A. Lewandowski, I. Stepniak // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – V. 5. – P. 4215–4218.

[156] Li J. Interactions between graphene and ionic liquid electrolyte in supercapacitors / J. Li, J. Tang, J. Yuan, K. Zhang, Q. Shao, Y. Sun, L.C. Qin // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 197. – P. 84–91.

[157] Ahmed M.B. Activated carbon preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption / M.B. Ahmed, M.A. Hasan Johir, J.L. Zhou, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, C. Richardson, M.A. Moni, M.R. Bryant // *J. Clean. Prod.* – 2019. – V. 225. – P. 405–413.

[158] Wei Q. Preparation and electrochemical performance of orange peel based-activated carbons activated by different activators / Q. Wei, Z. Chen, Y. Cheng, X. Wang, X. Yang, Z. Wang // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2019. – V. 574. – P. 221–227.

[159] Oginni O. Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics / O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, B. Dawson-Andoh, L. McDonald, E. Sabolsky // *Bioresour. Technol. Reports.* – 2019. – V. 7. – P. 100266.

[160] Wei L. Polypyrrole-derived activated carbons for high-performance electrical double-layer capacitors with ionic liquid electrolyte / L. Wei, M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – P. 827–834.

[161] Kislenco S.A. Molecular dynamics simulation of the electrochemical interface between a graphite surface and the ionic liquid [BMIM][PF₆] / S.A. Kislenco, I.S. Samoylov, R.H. Amirov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 5584–5590.

[162] Mysyk R. Electrochemistry communications saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor / R. Mysyk, F. Béguin // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11. – P. 554–556.

[163] Largeot C. , Relation between the ions and pore size for an electric double-layer capacitor / C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 2730–2731.

[164] Lin R. Microelectrode study of pore size , ion size , and solvent effects on the charge / discharge behavior of microporous carbons for electrical double-layer capacitors / R. Lin, P.L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, P. Simon // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – V. 156. – P. A7–A12.

[165] Никольский Б. П. Справочник химика: Том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. Часть 1 / Б. П. Никольский – М.: Книга по Требованию, 2013. – 490 с.

[166] Chernyak S.A. N-doping and oxidation of carbon nanotubes and jellyfish-like graphene nanoflakes through the prism of Raman spectroscopy / S.A. Chernyak, A.S. Ivanov, D.N. Stolbov, T.B. Egorova, K.I. Maslakov, Z. Shen, V. V Lunin, S. V Savilov // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 488. – P. 51–60.

[167] Arkhipova E.A. Effect of cation structure of tetraalkylammonium- and imidazolium-based ionic liquids on their conductivity / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // *Electrochim. Acta.* – 2019. – V. 297. – P. 842–849.

[168] Boruń A. Ionic association and conductance of ionic liquids in dichloromethane at temperatures from 278.15 to 303.15 K / A. Boruń, A. Bald // *Ionics (Kiel)*. – 2016. – V. 22. – P. 859–867.

[169] Wei X. Radical compatibility with nonaqueous electrolytes and its impact on an all-organic redox flow battery / X. Wei, W. Xu, J. Huang, L. Zhang, E. Walter, C. Lawrence, M. Vijayakumar, W.A. Henderson, T. Liu, L. Cosimbescu, B. Li, V. Sprenkle, W. Wang // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P. 8684–8687.

[170] Barthel J.M.G. *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions: Modern Aspects* / J.M.G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz. – Darmstadt : Steinkopf; New York : Springer , 1998. – 401 с.

[171] Casteel J.F. Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system / J.F. Casteel, E.S. Amis // *J. Chem. Eng. Data.* – 1972. – V. 17. – P. 55–59.

[172] Papović S. Effect of the alkyl chain length on the electrical conductivity of six (imidazolium-based ionic liquids + γ -butyrolactone) binary mixtures / S. Papović, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš // *J. Chem. Thermodyn.* – 2016. – V. 102. – P. 367–377.

[173] Zhang Q.G. Electrical conductivity of solutions of ionic liquids with methanol, ethanol, acetonitrile, and propylene carbonate / Q.G. Zhang, S.S. Sun, S. Pitula, Q.S. Liu, U. Welz-Biermann, J.J. Zhang // *J. Chem. Eng. Data.* – 2011. – V. 56. – P. 4659–4664.

[174] Zarrougui R. Effect of temperature and composition on the transport and thermodynamic properties of binary mixtures of ionic liquid N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and propylene carbonate/ R. Zarrougui, M. Dhahbi, D. Lemordant // *J. Solution Chem.* – 2010. – V. 39. – P. 921–942.

[175] Leys J. Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids / J. Leys, M. Wübbenhorst, C. Preethy Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans, S. Longuemart // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 128. – P. 1–7.

[176] Vraneš M. Density, excess properties, electrical conductivity and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + γ -butyrolactone binary mixtures / M. Vraneš, S. Papović, A. Tot, N. Zec, S. Gadžurić // *J. Chem. Thermodyn.* – 2014. – V. 76. – P. 161–171.

[177] Lam P.H. Conductivity, viscosity, and thermodynamic properties of propylene carbonate solutions in ionic liquids / P.H. Lam, A.T. Tran, D.J. Walczyk, A.M. Miller, L. Yu // *J. Mol. Liq.* – 2017. – V. 246. – P. 215–220.

[178] Aravindakshan N.P. The origin of the conductivity maximum in molten salts. II. SnCl_2 and HgBr_2 / N.P. Aravindakshan, C.M. Kuntz, K.E. Johnson, A.L.L. East // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – P. 124504.

[179] Raju K. Nanocomposite Polymer Electrolytes in Electrochemical Energy Storage Systems / K. Raju, S.A. Suthanthiraraj // *Nanomater. Adv. Batter. Supercapacitors.* – Cham : Springer, 2016. – P. 463–479.

[180] Gu G.Y. 2-Methoxyethyl (methyl) carbonate-based electrolytes for Li-ion batteries / G.Y. Gu, S. Bouvier, C. Wu, R. Laura, M. Rzeznik, K.M. Abraham // *Electrochim. Acta.* – 2000. – V. 45. – P. 3127–3139.

[181] Angell C.A. Formation of glasses from liquid and biopolymer /C.A. Angell // *Science.* – 1995. – V. 267. – P. 1924–1935.

[182] Tyrrell H.J.V. Theoretical interpretations of diffusion coefficients / H.J.V. Tyrrell, K.R. Harris // *Diffus. Liq.* – 1984. – P. 258–310.

[183] Litovitz T.A. Temperature dependence of the viscosity of associated liquids / T.A. Litovitz // *J. Chem. Phys.* – 1952. – V. 20. – P. 1088–1089.

[184] Bulut S. Temperature dependence of the viscosity and conductivity of mildly functionalized and non-functionalized [Tf₂N]-ionic liquids / S. Bulut, P. Eiden, W. Beichel, J.M. Slattery, T.F. Beyersdorff, T.J.S. Schubert, I. Krossing // *ChemPhysChem.* – 2011. – V. 12. – P. 2296–2310.

[185] Wang X. A review on the transport properties of ionic liquids / X. Wang, Y. Chi, T. Mu // *J. Mol. Liq.* 2014. – V. 193. – P. 262–266.

[186] Vila J. Temperature behavior of the electrical conductivity of emim-based Ionic liquids in liquid and solid states / J. Vila, C. Franjo, J.M. Pico, L.M. Varela, O. Cabeza // *Port. Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 25. – P. 163–172.

[187] Tokuda H. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation / H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. Bin, H. Susan, M. Watanabe // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 6103–6110.

[188] Bandrés I. Study of the conductivity behavior of pyridinium-based ionic liquids / I. Bandrés, D.F. Montaña, I. Gascón, P. Cea, C. Lafuente // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 2252–2257.

[189] Ikeda M. Bond strength-coordination number fluctuation model of viscosity: An alternative model for the vogel-fulcher-tammann equation and an application to bulk metallic glass forming liquids / M. Ikeda, M. Aniya // *Materials (Basel).* – 2010. – V. 3. – P. 5246–5262.

[190] Adam G. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids / G. Adam, J.H. Gibbs // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 43. – P. 139–146

[191] Senkov O.N. Description of the fragile behavior of glass-forming liquids with the use of experimentally accessible parameters / O.N. Senkov, D.B. Miracle // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2009. – V. 355. – P. 2596–2603.

[192] Yamamuro O. Heat capacity and glass transition of an ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride / O. Yamamuro, Y. Minamimoto, Y. Inamura, S. Hayashi, H. Hamaguchi // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 423. – P. 371–375.

[193] Tokuda H. Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids: 3. Variation of cationic structures / H. Tokuda, K. Ishii, A. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe // *J. Phys. Chem. B.* 2006. – V. 110. – P. 2833–2839.

[194] Varela L.M. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids Evidence of Vogel – Tamman – Fulcher behavior / L.M. Varela, O. Cabeza // *Fluid Phase Equilibria.* – 2006. – V. 242. – P. 141–146.

[195] Tokuda H. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids . 1 . Variation of anionic species / H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. Bin, H. Susan// *Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 42. – P. 16593–16600.

[196] Stoppa A. The conductivity of imidazolium-based ionic liquids from (248 to 468) K. Variation of the anio/ A. Stoppa, O. Zech, W. Kunz, R. Buchner // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55. – P. 1768–1773.

[197] Ghatee M.H. Temperature-dependent density and viscosity of the ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium Iodides: experiment and molecular dynamics simulation / M.H. Ghatee, M. Zare, F. Moosavi, A.R. Zolghadr // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55. – P. 3084–3088.

[198] Kalugin O.N. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range / O.N. Kalugin, I. V Voroshylova, A. V Riabchunova, E. V Lukinova, V. V Chaban // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 105. – P. 188–199.

[199] Ingenmey J. How to harvest Grotthuss diffusion in protic ionic liquid electrolyte systems / J. Ingenmey, S. Gehrke, B. Kirchner // *ChemSusChem.* – 2018. – V. 11. – P. 1900–1910.

[200] Arkhipova E.A. Thermophysical study of graphene nanoflakes by differential scanning calorimetry / E.A. Arkhipova, N.E. Strokova, Y.A. Tambovtseva, A.S. Ivanov, S.A.

Chernyak, K.I. Maslakov, T.B. Egorova, S. V Savilov, V. V Lunin // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2019. – V. 140. – P. 2641–2648

[201] Arkhipova E.A. Mesoporous graphene nanoflakes for high performance supercapacitors with ionic liquid electrolyte / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, A. V. Egorov, S. V Savilov, V. V. Lunin // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2020. – V. 294. – P. 109851.

[202] Hussain S. Nitrogen plasma functionalization of carbon nanotubes for supercapacitor applications / S. Hussain, R. Amade, E. Jover, E. Bertran // *J. Mater. Sci.* – 2013. – V. 48. – P. 7620–7628.

[203] Herdman J.D. A comparison of Raman signatures and laser-induced incandescence with direct numerical simulation of soot growth in non-premixed ethylene/air flames / J.D. Herdman, B.C. Connelly, M.D. Smooke, M.B. Long, J.H. Miller // *Carbon.* – 2011. – V. 49. – P. 5298–5311.

[204] Thommes M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)/ M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – V. 87. – P. 1051–1069.

[205] Kang J. Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes / J. Kang, J. Wen, S.H. Jayaram, A. Yu, X. Wang // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 115. – P. 587–598.

[206] Tian W. Renewable graphene-like nitrogen-doped carbon nanosheets as supercapacitor electrodes with integrated high energy-power properties / W. Tian, Q. Gao, L. Zhang, C. Yang, Z. Li, Y. Tan, W. Qian, H. Zhang // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – V. 4. – P. 8690–8699.

[207] Wang Q. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities / Q. Wang, J. Yan, Z. Fan // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – V. 9. – P. 729–762.

[208] Shao Q. Ionic liquid modified graphene for supercapacitors with high rate capability / Q. Shao, J. Tang, Y. Lin, J. Li, F. Qin, K. Zhang, J. Yuan, L.-C. Qin // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 176. – P. 1441–1446.

[209] Arkhipova E.A. Nitrogen-doped mesoporous graphene nanoflakes for high performance ionic liquid supercapacitors / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. V. Savilov // *Electrochim. Acta.* – 2020. – V. 353. – P. 136463.

[210] Sandoval S. Enhanced Thermal Oxidation Stability of Reduced Graphene Oxide by Nitrogen Doping / S. Sandoval, N. Kumar, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, A. Fuertes, G. Tobias // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 11999–12003.

[211] Kondo T. Atomic-scale characterization of nitrogen-doped graphite: Effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms / T. Kondo, S. Casolo, T. Suzuki, T. Shikano, M. Sakurai, Y. Harada, M. Saito, M. Oshima, M.I. Trioni, G.F. Tantardini, J. Nakamura // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2012. – V. 86. – P. 1–6.

[212] Hu A. Nanobuckling and x-ray photoelectron spectra of carbyne-rich tetrahedral carbon films deposited by femtosecond laser ablation at cryogenic temperatures / A. Hu, S. Griesing, M. Rybachuk, Q.B. Lu, W.W. Duley // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 102. – P. 074311.

[213] Zhang L. Structural evolution from metal-organic framework to hybrids of nitrogen-doped porous carbon and carbon nanotubes for enhanced oxygen reduction activity / L. Zhang, X. Wang, R. Wang, M. Hong // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 7610–7618.

[214] Chernyak S.A. Effect of type and localization of nitrogen in graphene nanoflake support on structure and catalytic performance of Co-based Fischer-Tropsch catalysts / S.A. Chernyak, D.N. Stolbov, A.S. Ivanov, S.V. Klovov, T.B. Egorova, K.I. Maslakov, O.L. Eliseev, V.V. Maximov, S.V. Savilov, V.V. Lunin // *Catal. Today.* – 2019. – V. 357. – P. 193–202.

[215] Brent D.A. Pyrolysis of 2-pyrone, coumarin, and 2-pyridone / D.A. Brent, J.D. Hribar, D.C. DeJongh // *J. Org. Chem.* – 1970. – V. 35. – P.135–137.

[216] Figueiredo J.L. Characterization of active sites on carbon catalysts / J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. – P. 4110–4115.

[217] Hillier I.H. On the mechanism of proton transfer in the 2-hydroxypyridine - 2-pyridone tautomeric equilibrium / I.H. Hillier, M.J. Scanlan // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 107. – P. 1–3.

[218] Hansson K.-M. The temperature's influence on the selectivity between HNCO and HCN from pyrolysis of 2,5-diketopiperazine and 2-pyridone / K.-M. Hansson, J. Samuelsson, L.-E. Åmand, C. Tullin // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – P. 2163–2172.

[219] Williams D.L.H. Rearrangement Reactions Involving the Amino, Nitro and Nitroso Groups / D.L.H. Williams // *PATAI'S Chem. Funct. Groups*. – 2009. – P. 1–35.

[220] Gray P. Aryl-substituted tertiary alkoxy radicals. Part II. Thermal decomposition of α,α -dimethylphenethyl nitrite / P. Gray, M.J. Pearson // *J. Chem. Soc.* – 1964. – V. 1097. – P. 5734–5743.

[221] Condit P.C. Thermal decomposition nitroxylenes and nitrobenzene / P.C. Condit, R.L. Haynor // *Ind. Eng. Chem.* – 1949. – V. 41. – P. 1700–1704.

[222] Andreozzi R. Thermal Decomposition of 2-nitrobenzoic acid / R. Andreozzi, T. Aquila, V. Esposito, R. Sanchirico // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* – 1997. – V. 69. – P. 297–300.

[223] Moldoveanu S.C. Pyrolysis of Other Nitrogen Containing Compounds / S.C. Moldoveanu // *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. 2010. V. 28. P. 365–396.

[224] Kilpinen P. Homogeneous N_2O chemistry at fluidized bed combustion conditions: a kinetic modeling study / P. Kilpinen, M. Hupa // *Combust. Flame*. – 1991. – V. 85. – P. 94–104.

[225] Arkhipova E.A. Nitrogen- and oxygen-doped multi-walled carbon nanotubes for supercapacitor with ionic liquid-based electrolyte / E.A. Arkhipova, A.S. Viktorova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, R.Y. Novotortsev // *Funct. Mater. Lett.* – 2020. – V. 13. – P. 2040002.

[226] Hulicova-Jurcakova D. Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors / D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G.Q. Lu, T.J. Bandoz // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 438–447.

[227] Dai S. A high-performance supercapacitor electrode based on N-doped porous graphene / S. Dai, Z. Liu, B. Zhao, J. Zeng, H. Hu, Q. Zhang, D. Chen, C. Qu, D. Dang, M. Liu // *J. Power Sources*. – 2018. – V. 387. – P. 43–48.

[228] Gong Y. Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors / Y. Gong, D. Li, Q. Fu, C. Pan // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* – 2015. – V. 25. – P. 379–385.

[229] Arkhipova E.A. Nitrogen doping of mesoporous graphene nanoflakes as a way to enhance their electrochemical performance in ionic liquid-based supercapacitors / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. V. Savilov // *J. Energy Storage*. – 2020. – V. 30. – P. 101464.

[230] Savilov S.V. Pyrolytic synthesis and characterization of N-doped carbon nanoflakes for electrochemical applications / S.V. Savilov, E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, Z. Shen, S.M. Aldoshin, V.V. Lunin // *Mater. Res. Bull.* – 2015. – V. 69. – P. 7–12.

[231] Arkhipova E.A. Effect of nitrogen doping of graphene nanoflakes on their efficiency in supercapacitor applications / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, S. V Savilov, K.I. Maslakov, S.A. Chernyak, Y.A. Tambovtseva, V. V Lunin // *Funct. Mater. Lett.* – 2018. – V. 11. – P. 1–4.

[232] Архипова Е.А. Гетерозамещение в графеновых слоях азотом - эффективный подход к повышению характеристик суперконденсаторов с электролитами на основе ионных жидкостей / Е.А. Архипова, А.С. Иванов, К.И. Маслаков, С.А. Черняк, С.В. Савилов // *Журнал Физической Химии*. – 2021. – Т. 95. – С. 459–464.

[233] Wei L. Electrical double layer capacitors with sucrose derived carbon electrodes in ionic liquid electrolytes / L. Wei, G. Yushin // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 4072–4079.

[234] Segalini J. Steric effects in adsorption of ions from mixed electrolytes into microporous carbon / J. Segalini, E. Iwama, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon // *Electrochem. Commun.* – 2012. – V. 15. – P. 63–65.

[235] Griffin J.M. Ion counting in supercapacitor electrodes using NMR spectroscopy / J.M. Griffin, A.C. Forse, H. Wang, N.M. Trease, P.L. Taberna, P. Simon, C.P. Grey // *Faraday Discuss.* – 2014. – V. 176. – P. 49–68.

[236] Sun L. Nitrogen-doped porous graphitic carbon as an excellent electrode material for advanced supercapacitors / L. Sun, C. Tian, Y. Fu, Y. Yang, J. Yin, L. Wang, H. Fu // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 564–574.

[237] Cooper A.J. Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations / A.J. Cooper, N.R. Wilson, I.A. Kinloch, R.A.W. Dryfe // *Carbon*. – 2014. – V. 66. – P. 340–350.

[238] Zhou Y. Open-ended carbon microtubes/carbon nanotubes for high-performance supercapacitors / Y. Zhou, J. Jin, L. Chen, Y. Zhu, B. Xu // *Mater. Lett.* – 2019. – V. 241. – P. 80–83.

[239] Zheng C. Ionic liquid coated single-walled carbon nanotube buckypaper as supercapacitor electrode / C. Zheng, W. Qian, Y. Yu, F. Wei // *Particuology.* – 2013. – V. 11. – P. 409–414.

[240] Boujibar O. A high energy storage supercapacitor based on nanoporous activated carbon electrode made from Argan shells with excellent ion transport in aqueous and non-aqueous electrolytes / O. Boujibar, A. Ghosh, O. Achak, T. Chafik, F. Ghamouss // *J. Energy Storage.* – 2019. – V. 26. – P. 100958.

[241] Haque M. Thermal influence on the electrochemical behavior of a supercapacitor containing an ionic liquid electrolyte / M. Haque, Q. Li, A.D. Smith, V. Kuzmenko, E. Köhler, P. Lundgren, P. Enoksson // *Electrochim. Acta.* – 2018. – V. 263. – P. 249–260.

[242] Potphode D. Pseudocapitance induced candle soot derived carbon for high energy density electrochemical supercapacitors: Non-aqueous approach / D. Potphode, C.S. Sharma // *J. Energy Storage.* 2020. – V. 27. – P. 101114.

[243] Xu Z. Electrochemical supercapacitor electrodes from sponge-like graphene nanoarchitectures with ultrahigh power density / Z. Xu, Z. Li, C.M.B. Holt, X. Tan, H. Wang, B.S. Amirkhiz, T. Stephenson, D. Mitlin // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3. – P. 2928–2933.

[244] Lu Z. Nitrogen and sulfur co-doped graphene aerogel with hierarchically porous structure for high-performance supercapacitors / Z. Lu, X. Xu, Y. Chen, X. Wang, L. Sun, K. Zhuo // *Green Energy Environ.* – 2020. – V. 5. – P. 69–75.