

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-4-280-292>

УДК 666.3-127.7



Оригинальная статья

Д. В. Соловей*, П. С. Гринчук, М. В. Кияшко, А. В. Акулич

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь*

**КЕРАМОМАТРИЧНЫЙ КОМПОЗИТ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ
И ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА
ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

Аннотация. Представлены результаты исследований по получению пористого керамоматричного композитного материала C–N/SiC из карбида кремния и допированного азотом наноструктурированного углерода. Материал сформирован посредством прессования микропорошка (1 мкм) карбида кремния и пропитки раствором карбамида (источник азота) в фенолформальдегидном лаке (источник углерода), сушки и пиролиза в атмосфере азота. Получена максимальная при 50 °С концентрация карбамида в растворе (16 мас.%) с вязкостью 134,3 мПа·с. Термогравиметрический анализ в азоте высушенного раствора выявил многостадийное разложение с остаточной массой C–N 48 % при 1000 °С. Исследования элементного состава показали содержание азота 1,4 мас.% в композите C–N/SiC (до 7 % от активной массы C–N). В структуре композита углерод-азотный слой C–N (до 12 мас.%), распределенный внутри пор матрицы и покрывающий зерна SiC, является рентгеноаморфным и обладает комплексным наноразмерным рельефом со средним размером пор 1,0–1,5 нм. По данным электрохимических исследований удельная емкость материала C–N/SiC и активного слоя C–N составляет 16,84 и 153,2 Ф/г соответственно, а эквивалентное сопротивление тестовой суперконденсаторной ячейки с электродами C–N/SiC равно 0,567 Ом для образцов с максимальным допированием. Electrodes работают по сорбционно-десорбционному механизму накопления и отдачи заряда, что характерно для классического суперконденсатора, работающего на двойном электрическом слое без присутствия окислительно-восстановительных реакций на электродах. Выявлено влияние технологических режимов пиролиза на электрофизические параметры ячейки: более низкие значения температуры пиролиза и давления азота в камере позволяют повысить удельную емкость материала и понизить эквивалентное сопротивление ячейки. Полученные результаты демонстрируют возможность применения C–N/SiC-материала для изготовления электродов суперконденсаторов.

Ключевые слова: керамоматричный композит, карбид кремния, азотное допирование, наноструктурированный углерод, суперконденсатор

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T21ЭТ-006). Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией синтеза и анализа микро- и наноразмерных материалов Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси С. А. Филатову за помощь в определении удельной поверхности материалов, а также научному сотруднику лаборатории теплофизических измерений Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси К. В. Николаевой за помощь в проведении термогравиметрических исследований.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Соловей Дмитрий Владимирович** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиационно-конвективного теплообмена Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. E-mail: solovei@hmti.ac.by; *Гринчук Павел Семенович* – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор физико-математических наук, заведующий отделением термофизики и заведующий лабораторией радиационно-конвективного теплообмена Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-4124-3186>. E-mail: gps@hmti.ac.by; *Кияшко Михаил Викторович* – научный сотрудник лаборатории радиационно-конвективного теплообмена Института тепло- и массообмена А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. E-mail: manilmsteen@tut.by; *Акулич Андрей Владимирович* – научный сотрудник лаборатории радиационно-конвективного теплообмена Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0002-3236-7742>. E-mail: akulich.av@mail.ru

Вклад авторов: *Соловей Дмитрий Владимирович* – разработка концепции и научной идеи, постановка исследовательских целей и задач, разработка методологии и планирование исследований, сбор, анализ и обобщение литературных данных, разработка дизайна экспериментального исследования, синтез композитного материала, проведение электрохимических измерений, сбор, анализ и систематизация полученных экспериментальных данных, проведение сравнительного анализа и обобщение результатов исследований, формулировка выводов и интерпретация

*Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

результатов; написание текста рукописи, редактирование, оформление, работа с графическим материалом; *Гринчук Павел Семенович* – обоснование концепции и научной идеи, редактирование текста рукописи; *Кияшко Михаил Викторович* – экспериментальная подготовка образцов, проведение рентгеноструктурных исследований, анализ и систематизация полученных экспериментальных данных, обобщение результатов исследований, написание текста рукописи, критический пересмотр и редактирование текста рукописи, работа с графическим материалом; *Акулич Андрей Владимирович* – подготовка образцов для анализа, механическая обработка.

Для цитирования: Керамоматричный композит из карбида кремния и допированного азотом наноструктурированного углерода для электродов суперконденсаторов / Д. В. Соловей [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 4. – С. 280–292. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-4-280-292>

Поступила в редакцию: 24.03.2023

Доработанный вариант: 24.11.2023

Утверждена к публикации: 30.11.2023

Подписана в печать: 15.12.2023

Original article

Dmitry V. Solovei*, Pavel S. Grinchuk, Mikhail V. Kiyashko, Andrei V. Akulich

*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus*

CERAMIC MATRIX COMPOSITE BASED ON SILICON CARBIDE AND NANOSTRUCTURED NITROGEN-DOPED CARBON FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODES

Abstract. The results of studies on the production of a porous ceramic-matrix composite material C–N/SiC from silicon carbide and nitrogen-doped nanostructured carbon for subsequent use as supercapacitor electrodes are presented. The material is formed by pressing silicon carbide micropowder (1 μm) and impregnating with a solution of carbamide (nitrogen source) in phenol-formaldehyde varnish (carbon source), curing and pyrolysis in a nitrogen atmosphere. The maximum concentration of carbamide was obtained in the solution (16 wt.%) at 50 °C with a viscosity of 134.3 mPa·s. Thermogravimetric analysis in nitrogen of the cured solution revealed multistage decomposition with a residual mass of C–N of 48 % at 1000 °C. Studies of the elemental composition showed a nitrogen content of 1.4 wt.% in C–N/SiC composite (up to 7 % of C–N active mass). In the composite structure, the C–N carbon-nitrogen layer (up to 12 wt.%) distributed inside the matrix pores and covering the SiC grains is X-ray amorphous has a complex nanoscale relief with an average pore size of 1.0–1.5 nm. According to electrochemical studies, the specific capacitance of the C–N/SiC material and the C–N active layer is 16.84 and 153.2 F/g respectively, and the equivalent resistance of the test supercapacitor cell with C–N/SiC electrodes is 0.567 Ohm for samples with maximum doping. The electrodes operate according to the sorption-desorption mechanism of charge accumulation and release, which is typical for a classic supercapacitor based on a double electric layer without the presence of redox reactions on the electrodes. The influence of technological regimes of pyrolysis on the electrophysical parameters of the cell is revealed: lower values of the pyrolysis temperature and nitrogen pressure in the chamber lead to an increase of the material specific capacitance and reduction of the cell equivalent resistance. The obtained results demonstrate the possibility of utilizing C–N/SiC material for the manufacture of supercapacitor electrodes.

Key words: ceramic matrix composite, silicon carbide, nitrogen doping, nanostructured carbon, supercapacitor

Acknowledgements: this work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant no. T21ET-006). The authors are grateful to Dr. Sergei A. Filatov, Head of the Laboratory for Synthesis and Analysis of Micro- and Nanosized Materials at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, for assistance in determining of the materials specific surface area, and to K. V. Nikolaeva, Researcher of the Laboratory of Thermophysical Measurements at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, for assistance in thermogravimetric research.

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Dmitry V. Solovei** – Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher in the Radiation-Convective Heat Exchange Laboratory at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: solovei@hmti.ac.by; *Pavel S. Grinchuk* – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Head of the Department of Thermophysics and Head of the Radiation-Convective Heat Exchange Laboratory at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0002-4124-3186>. E-mail: gps@hmti.ac.by; *Mikhail V. Kiyashko* – Researcher of the Radiation-Convective Heat Exchange Laboratory at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: manilmsteen@tut.by; *Andrei V. Akulich* – Researcher of the Radiation-Convective Heat Exchange Laboratory at A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0002-3236-7742>. E-mail: akulich.av@mail.ru

Contribution of the authors: *Dmitry V. Solovei* – creation of a concept and scientific idea, research goals and objectives, development of methodology and research planning, collection, analysis and generalization of literature data, design development of an experimental research, synthesis of a composite material, electrochemical measurements, collection, analysis and systematization of the obtained experimental data, comparative analysis and summarizing of the research results, formulating conclusions and interpreting the results, work with graphic material; *Pavel S. Grinchuk* – substantiation of the

concept and scientific idea, editing the text of the manuscript; *Mikhail V. Kiyashko* – experimental preparation of samples, X-ray diffraction studies, analysis and systematization of the obtained experimental data, generalization of research results, writing the text of the manuscript, critical review and editing of the text of the manuscript, work with graphic material; *Andrei V. Akulich* – preparation of samples for analysis, mechanical processing.

For citation: Solovei D. V., Grinchuk P. S., Kiyashko M. V., Akulich A. V. Ceramic matrix composite based on silicon carbide and nanostructured nitrogen-doped carbon for supercapacitor electrodes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 4, pp. 280–292 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-4-280-292>

Received: 24.03.2023

Modified version: 24.11.2023

Approved for publication: 30.11.2023

Signed to the press: 15.12.2023

Введение. Развитие современного материаловедения в области суперконденсаторных накопителей электрической энергии сводится к двум основным направлениям: создание новых материалов как таковых и внедрение дополнительных примесей в уже существующие материалы. В качестве основного химического элемента, применяемого в суперконденсаторах выступает углерод, а точнее его различные аллотропные формы (активированные угли, технический углерод, нанопористый углерод, нанотрубки, графен и т. д.). Создание нового углеродного материала с улучшенными характеристиками – очень трудоемкий и длительный процесс, поэтому для повышения энергоемких свойств уже имеющихся материалов применяется дополнительное допирование углерода азотом. В последнее десятилетие было доказано, что допированные азотом углеродные материалы (ДАУМ) являются многообещающими для увеличения емкости без значительного ущерба для высокой скорости зарядки и длительности срока службы [1]. Также новые ДАУМ демонстрируют хорошую электронную проводимость, и их легко производить с низкими затратами [2, 3]. Кроме того, за последние несколько лет азот стал наиболее изученным легирующим гетероатомом для углеродсодержащих электродных материалов. Допирование азотом приводит к увеличению удельной поверхности углеродного материала через увеличение пористости, что напрямую влияет на емкость [6]. Повышенное содержание азота способствует улучшению смачивания поверхности электролитом и прониканию жидкости в нанометровые поры [7, 8]. При встраивании в графеновую плоскость атом азота может создавать некоторые функциональные группы: нитрозогруппу (NO), аминогруппу (NH₂), цианогруппу (CN) и др. Данные группы выступают центрами в окислительно-восстановительных реакциях [9], что приводит к появлению фарадеевских процессов и в целом позволяет повысить емкость допированного материала от 100–150 до 400–800 Ф/г [8]. Также одно из преимуществ создания данных групп связано с проявлением электрофильных свойств, что способствует лучшей адсорбции и взаимодействию с отрицательно заряженными ионами электролита [10].

Методы допирования азотом углеродных материалов, применяемых для суперконденсаторов, можно условно разделить на полностью высокотемпературные (химические газофазные, или CVD), низкотемпературные (химические жидкостные) с последующим отжигом (карбонизацией) при высоких температурах, методы пиролиза в азотной атмосфере и электродуговые. Процесс CVD сам по себе часто используется для синтеза углеродных наноматериалов (нанотрубки, графен, нановолокна и др.). Температура процесса составляет 800–1100 °С, а в качестве исходных компонентов применяются углерод- и азотсодержащие газы (CH₄, CH₃CN), дополнительно к которым в зону реакции добавляются азотсодержащие прекурсоры (газообразный аммиак и др.) [11, 12]. Такими методами можно получить содержание азота до 3 %. В [13] показано, что использование смеси паров полистирола и мочевины, вводимых в CVD-реактор с помощью газа носителя H₂/Ar, позволяет поднять содержание азота в материале до 4,8 ат.%, а с применением различных органических прекурсоров можно достичь значений до 10 ат.%.

Химические жидкостные методы основаны на низкотемпературной (60–180 °С) химической реакции углерод- и азотсодержащих компонентов и последующей карбонизации продукта при более высоких температурах (обычно до 1000 °С). Так, в [14] в качестве источника углерода и азота использовался анилин, который смешивался с водным раствором соляной кислоты и хлоридом железа (катализатор), затем после полимеризации при 100 °С и сушки полученный продукт карбонизировался при 900 °С в атмосфере азота. Таким образом, формировался порошок

мезопористого материала, содержащего углерод (94,54 %), допированный азотом (2,61 %), и кислород. В [15] приготавливалась смесь углеродных нановолокон и пиррола в водном растворе пероксодисульфата аммония, служащего основным источником азота. После полимеризации отфильтрованный остаток промывался в этаноле и воде, просушивался при 60 °С, а затем карбонизировался при температурах от 500 до 1100 °С в атмосфере азота для получения допированных углеродных нановолокон. Содержание азота, полученное данным методом, составляло от 4 до 12 %, причем уменьшалось с повышением температуры карбонизации. В других работах проводили химическое допирование оксида графена с помощью этилендиамина [16], гидразина [17] и глюкозамина [18]. В конечном материале, получаемом описанными методами, количество азота может достигать 18 %.

В методах высокотемпературного пиролиза органических полимеров прекурсорами могут служить винилпиридиновые каучуки, фенолформальдегидные смолы, как в чистом виде, так и содержащие азотные компоненты. Так, в результате пиролиза винилпиридина в азотной атмосфере при температурах 500–1000 °С в [19, 20] получено количество азота в конечном материале от 1,9 до 7,3 %. В [6] путем пиролиза фенольной смолы в атмосфере аммиака при температурах 500–800 °С получали ДАУМ с содержанием азота 5–12 % в зависимости от технологических режимов обработки (температура, скорость потока газа). В [21] в качестве исходного полимера использовался полииндол, который смешивался со щелочью КОН и пиролизировался в азотной атмосфере при температурах до 700 °С, что дало содержание азота в конечном материале до 7,5 %. При использовании меламинсодержащей формальдегидной смолы исследователи смогли повысить содержание азота в конечном материале до 20,9 % [22].

Еще одним методом получения ДАУМ является использование дугового разряда в азотсодержащей атмосфере. Например, в [23] с помощью дугового разряда между графитовыми электродами в атмосфере аммиака были получены многослойные графеновые чешуйки допированные азотом, а в [24] в атмосфере азота были получены углеродные нановискеры с содержанием азота порядка 6,3 %. Однако данный метод обладает наименьшей из перечисленных методов производительностью и обеспечивает в среднем наименьшее содержание азота в ДАУМ: как правило, 1–3 % [25].

Авторами данной статьи ранее был разработан керамический матричный композитный материал на основе карбида кремния и наноструктурированного углерода с физическими параметрами, подходящими для использования в суперконденсаторах [26, 27].

Цель данного исследования – допирование функционального углеродного слоя композита азотом для улучшения энергофизических параметров материала электродов.

Экспериментальные методики и материалы. Композитный материал электродов C–N/SiC изготавливался из коммерческого монодисперсного порошка карбида кремния марки М1 со средним размером зерен порядка 1 мкм. Заготовки электродов с размерами 107 × 107 мм и толщиной 4 мм получали путем прессования смеси порошка М1 (80 мас.%) со связующим – раствором бакелитового лака ЛБС-1 (ГОСТ 901-78 «Лаки бакелитовые. Технические условия») в изопропиловом спирте, при давлении 1,0–1,2 МПа с последующей сушкой в вентилируемом шкафу для удаления спирта и летучих компонентов лака. Полученные заготовки имели открытую пористость 55 % и содержали 2,8 мас.% сухого остатка бакелитового лака внутри микропористой матрицы карбида кремния (97,2 мас.%). Для введения в ее поры дополнительного углерода и азота проводилась пропитка заготовок бакелитовым лаком ЛБС-1, в котором был растворен карбамид как источник азота. Содержание карбамида в растворе задавалось равным 0, 10, 13 и 16 мас.% для различных образцов. Пропитка осуществлялась в автоклавной установке с использованием газообразного азота при избыточном давлении 0,35 МПа. После пропитки и сушки образцы пиролизировались в атмосфере азота при различных температурах (900, 1000 и 1200 °С) и остаточных давлениях 100 и 400 мм рт. ст. Содержание пиролизированного остатка C–N в полученном композите C–N/SiC рассчитывалось по массе образца перед пропиткой и после пиролиза и составляло 11–13 мас.% в зависимости от условий его приготовления.

Для контроля эффективности пропитки при различных концентрациях раствора измерялась его динамическая вязкость с помощью вискозиметра Brookfield DVE Viscometer (Brookfield

АМЕТЕК, США). Термогравиметрический анализ высушенного при 120 °С раствора проводился с помощью дериватографа NETZSCH STA 449F3 (NETZSCH, Германия) в атмосфере азота при температуре от комнатной до 1100 °С. Морфология, микроструктура, фазовый и элементный состав композита C–N/SiC исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра ADANI PowDix600 (ADANI, РБ) с CuK_α -излучением и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Leo-1420 при ускоряющем напряжении 10 кВ с применением энергодисперсионного анализа рентгеновского излучения (EDX). Удельная поверхность определялась методом адсорбции азота с помощью анализатора ASAP2020 (Micromeritics Instruments Corporation, США) и оценки по модели BET. Для изготовления тестовых суперконденсаторных ячеек к образцам полученных электродов припаивались титановые выводы. Пайка осуществлялась в вакууме с применением свинцового припоя. Электрохимические исследования проводились по двухэлектродной схеме с водным тестовым электролитом на основе раствора сульфата натрия 1М под контролем высокоточного источника-измерителя Keithley 2460 (Tektronix, Великобритания), с программным обеспечением Kickstart 2 от производителя и коммутационным блоком, обеспечивающим подключение ячейки к прибору.

Азотное допирование углеродного компонента композита. Технология получения разработанного ранее композитного C/SiC материала [26, 27] включает пропитку пористой карбидокремниевой матрицы бакелитовым лаком ЛБС-1, конвертируемым в углерод в результате сушки и высокотемпературного пиролиза в атмосфере азота. Допирование углерода азотом в данном технологическом процессе возможно с помощью введения азотсодержащего компонента в бакелитовый лак перед пропиткой. В процессе последующего пиролиза атомы азота встраиваются в структуру углеродного компонента, и формируется композитный материал C–N/SiC.

В качестве источника азота в настоящей работе применялся диамид угольной кислоты $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, известный также как карбамид (мочевина), который представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые в полярных растворителях (вода, спирты). В карбамиде на каждый атом углерода приходится два атома азота (всего 46,63 мас.%), ион NH_2^- является азотным нуклеофилом и вступает в реакцию замещения при термическом разложении органического полимерного источника углерода [28].

Так как для эффективной пропитки микропористой матрицы необходима низкая вязкость лака, он предварительно нагревался до температуры 50 °С в закрытой стеклянной таре при постоянном перемешивании магнитной мешалкой, после чего в лак постепенно добавлялся кристаллический карбамид по мере его растворения. Максимальная растворимость карбамида, определяемая по наличию нерастворенного остатка, составила 16 мас.%, что соответствует 7,5 мас.% азота в растворе. Измеренная динамическая вязкость лака без добавления карбамида была равна 115,2 мПа·с при 50 °С, что в 3,4 раза меньше вязкости при комнатной температуре (394,1 мПа·с). Благодаря низкой вязкости обеспечивается полная пропитка матрицы, что подтверждается сравнением массы заготовок до и после пропитки. Значения вязкости при различной концентрации раствора представлены в табл. 1. Видно, что при добавлении карбамида вязкость возрастает, но незначительно по сравнению с ее температурным изменением.

Т а б л и ц а 1. Значения динамической вязкости (мПа·с) раствора карбамида в лаке ЛБС-1
T a b l e 1. Dynamic viscosity values (mPa·s) of the carbamide solution in the varnish LBS-1

Концентрация карбамида, мас.%	Вязкость, мПа·с	
	при 21 °С	при 50 °С
0	394,1	115,2
10	397,6	123,8
13	433,5	127,4
16	468,1	134,3

Стадия пиролиза является определяющей при формировании допированного азотом углеродного C–N-слоя. При этом SiC-матрица служит химически инертной основой, а все особенности процесса обусловлены превращениями в высушенном остатке лака с карбамидом. Термогравиметрический

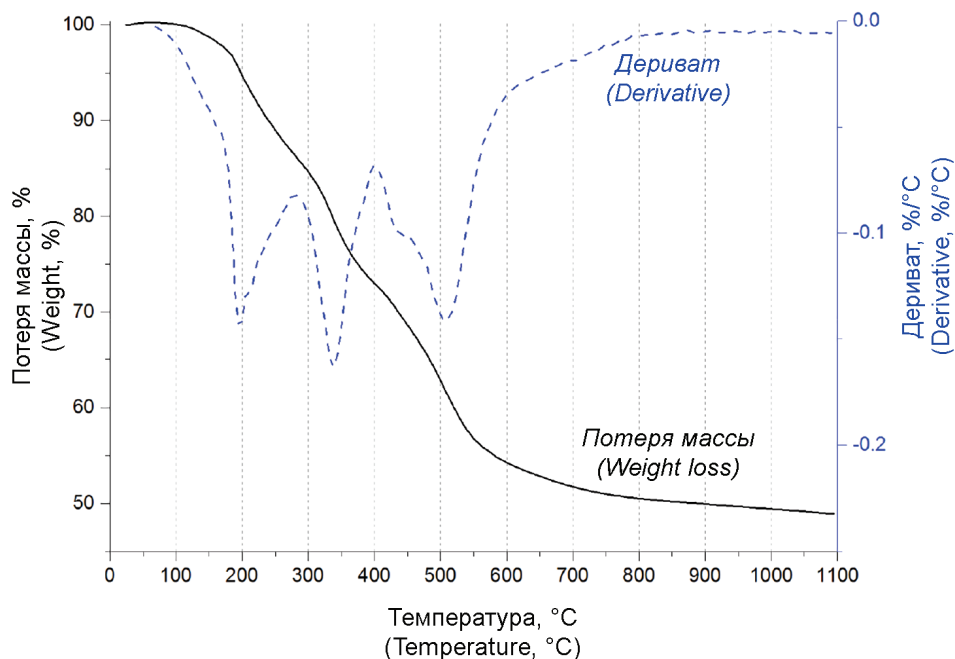


Рис. 1. Дериwатогpамма сухого pазwора лака ЛБС-1 и карбамида, полученная в атмосфере азота

Fig. 1. Thermogravimetric data of the cured solution of LBS-1 varnish and carbamide carried out in a nitrogen atmosphere

анализ предварительно высушенного при 120 °С насыщенного раствора карбамида в лаке ЛБС-1 свидетельствует о сложном механизме термического разложения (рис. 1).

Основной унос летучих продуктов пиролиза происходит в интервале температур от 160 до 700 °С, в котором на кривой изменения массы наблюдается несколько слабовыраженных изгибов. Минимум ее производной при температуре около 505 °С характерен для пиролиза чистого бакелитового лака, рассмотренного авторами [29], а остальные особенности обусловлены присутствием карбамида. При температурах до 200 °С основными продуктами пиролиза карбамида являются биурет и аммиак, а также циануровая кислота и промежуточные соединения, такие как циановая кислота и аммелид [28]. Первый минимум на графике производной при 195 °С (см. рис. 1) объясняется преимущественно уносом аммиака из образца на данном этапе. Температура второго минимума 340 °С соответствует разложению меламина, образование которого также характерно при пиролизе карбамида [28], и циануровой кислоты, однако сложность процесса не позволяет по имеющимся данным уверенно судить о механизме пиролиза. При температурах выше 500 °С изменение массы образца лака с карбамидом имеет такой же характер, как при пиролизе чистого лака, однако выход углеродного остатка по массе оказывается несколько ниже. При 1000 °С относительная масса остатка составляет 49 % в случае с карбамидом и около 57 % – для чистого лака [29], что означает больший унос газовых компонентов из системы лак/карбамид.

Морфология, микроструктура и элементный состав C–N/SiC-материала. Характерные изображения СЭМ композитного материала с различным увеличением показаны на рис. 2. Композит представляет собой высокопористую структуру, состоящую из частиц карбида кремния с размерами в среднем порядка 1 мкм и выраженной угловатой формой (рис. 2, b), соединенных пиролизированным углеродным остатком с наноразмерной слоисто-чешуйчатой морфологией. По данным адсорбционного анализа, удельная поверхность материала C–N/SiC составляет порядка 142 м²/г со средним размером пор в углероде 1,0–1,5 нм. С учетом удельной поверхности исходного порошка М1 карбида кремния (15,6 м²/г) нижняя оценка эквивалентной удельной поверхности в пересчете на углеродный остаток дает значение 1092 м²/г, которое превышает соответствующий показатель ряда углеродных материалов (углеткань, стеклоуглерод, сажа) и характерно для нанопористого углерода (аэрогель, технический углерод, многослойный графен и др.) [27].

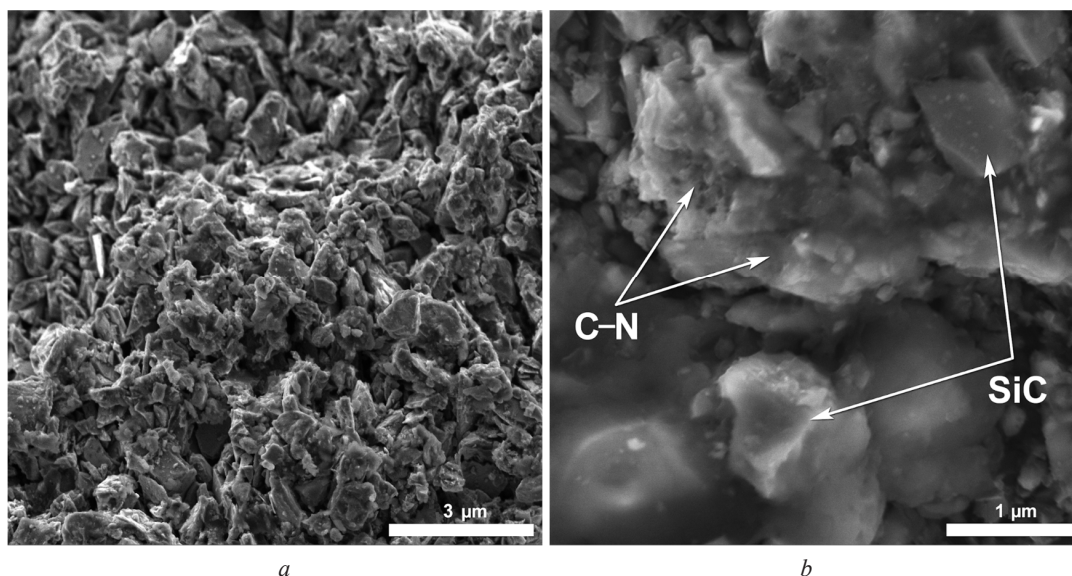


Рис. 2. СЭМ-изображения матричного композитного C–N/SiC материала: $a - \times 20\,000$; $b - \times 50\,000$

Fig. 2. SEM images of composite matrix C–N/SiC material: $a - \times 20,000$; $b - \times 50,000$

По результатам EDX-анализа (рис. 3) основными элементами материала C–N/SiC являются кремний, углерод, кислород и азот. Кремний и углерод составляют карбидокремниевую основу композита, избыток углерода относительно кремния принадлежит остатку от пиролиза лака с карбамидом, кислород присутствует преимущественно в окислах кремния на поверхности зерен исходного порошка SiC, азот внедрен в углеродный остаток при проведении технологических процессов допирования. В табл. 2 представлено количественное соотношение элементов на локальном участке поверхности излома. В среднем по данным EDX содержание азота в углеродном остатке достигает 7 мас.% в расчете на его массу, определенную по результатам взвешивания.

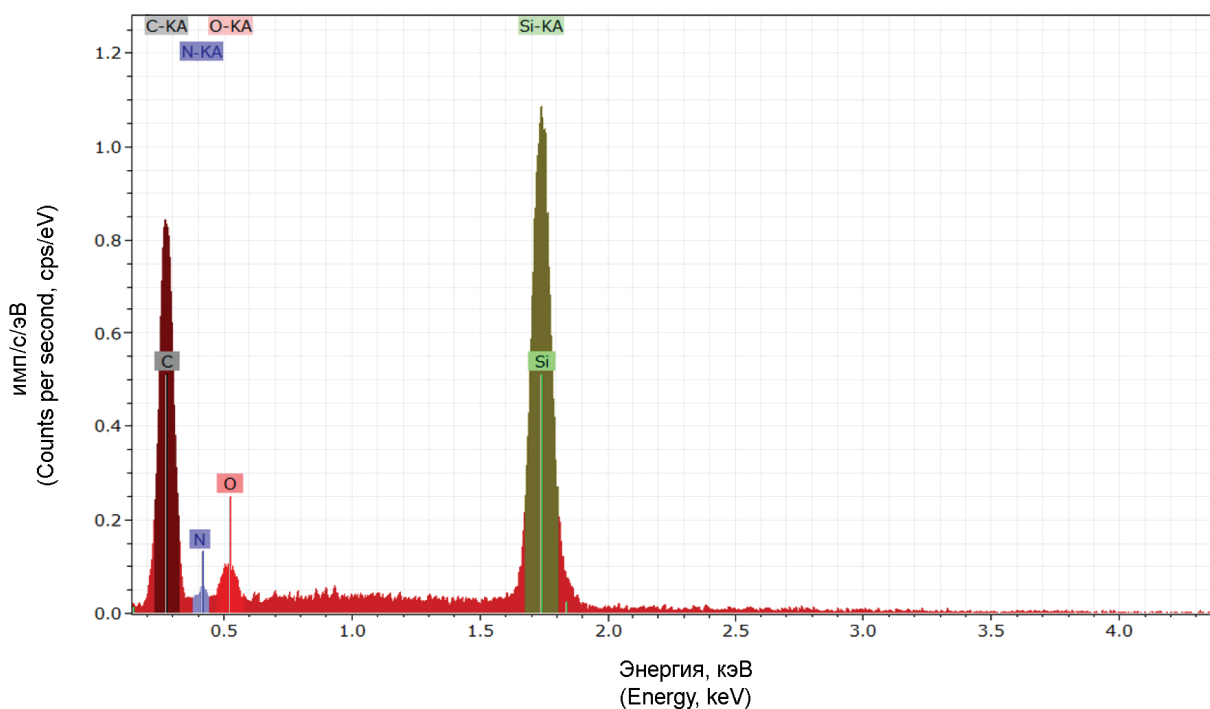


Рис. 3. Спектр EDX матричного композитного материала C–N/SiC

Fig. 3. EDX spectrum of composite matrix C–N/SiC material

Т а б л и ц а 2. Соотношение элементов в композитном материале C–N/SiC
 Table 2. Elemental ratios in composite C–N/SiC material

Элемент композитного материала	Доля элемента в композитном материале	
	в мас.%	в ат.%
Si	51,7	32,4
C	40,4	58,8
O	6,5	7,0
N	1,4	1,8

С помощью рентгенодифракционного анализа в материале C–N/SiC обнаруживается только кристаллический карбид кремния, представленный двумя основными политапами 6H и 15R (рис. 4). Углеродный остаток от пиролиза лака не дает дифракционных максимумов, главный из которых мог бы ожидаться в диапазоне углов 2θ от 20° до 30° (семейство плоскостей (002) структуры графита). Это свидетельствует об аморфной структуре углеродного остатка. Аналогичный результат был получен ранее при анализе композита C/SiC, синтезированного с использованием чистого бакелитового лака без допирования азотом [29].

Таким образом, метод допирования посредством растворения карбамида в лаке ЛБС-1, пропитки этим раствором SiC-матрицы и последующего пиролиза приводит к появлению в углеродном остатке азота, содержание которого можно варьировать подбором концентрации карбамида в растворе. Углеродный азотсодержащий остаток, пиролизированный в микро- и нанопорах карбидокремниевой матрицы, характеризуется высокой удельной поверхностью и размерами пор порядка 1 нм, благодаря чему имеет высокую эффективность в качестве активного C–N-слоя для электродов суперконденсатора.

Электрохимические исследования композитного материала. Для проведения электрохимических исследований и измерений регистрировались напряжение, ток и сопротивление в режиме четырехполюсника с частотой 24 измерения в секунду. Так как в тестах использовался водный электролит, максимальный потенциал ограничивался значением 1,2 В (потенциал разложения воды 1,23 В), а уровень тока задавался исходя из массового соотношения карбида кремния и допированного азотом углерода в материале электродов в расчете 10 мА на 1 г активного слоя C–N.

На рис. 5, а представлено семейство циклических вольт-амперных характеристик тестовой суперконденсаторной ячейки со скоростями развертки потенциала от 0,6 до 10,6 мВ/с. В интервале

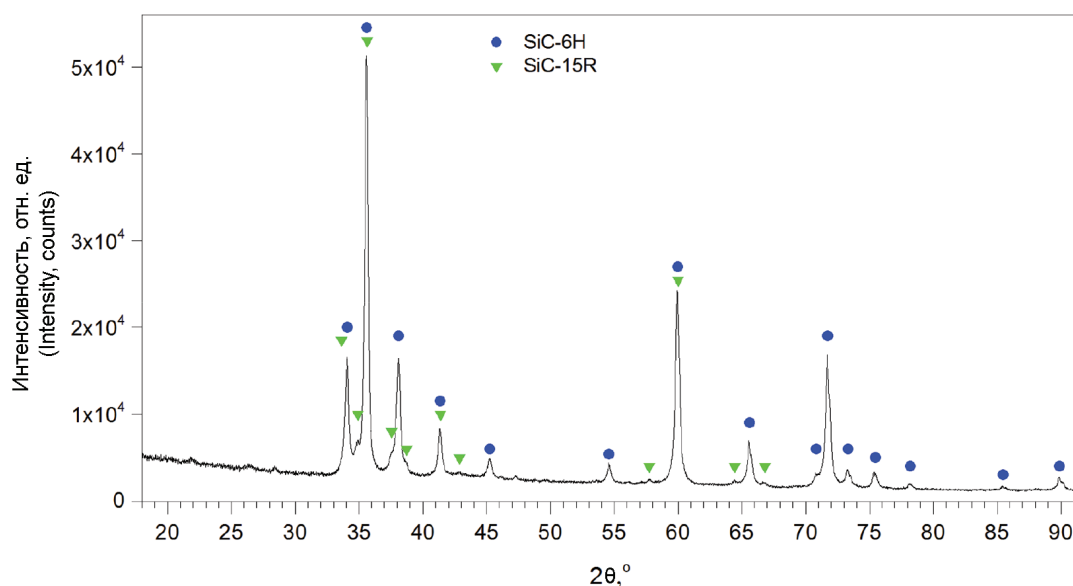


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма матричного композитного материала C–N/SiC

Fig. 4. X-ray diffractogram of composite matrix C–N/SiC material

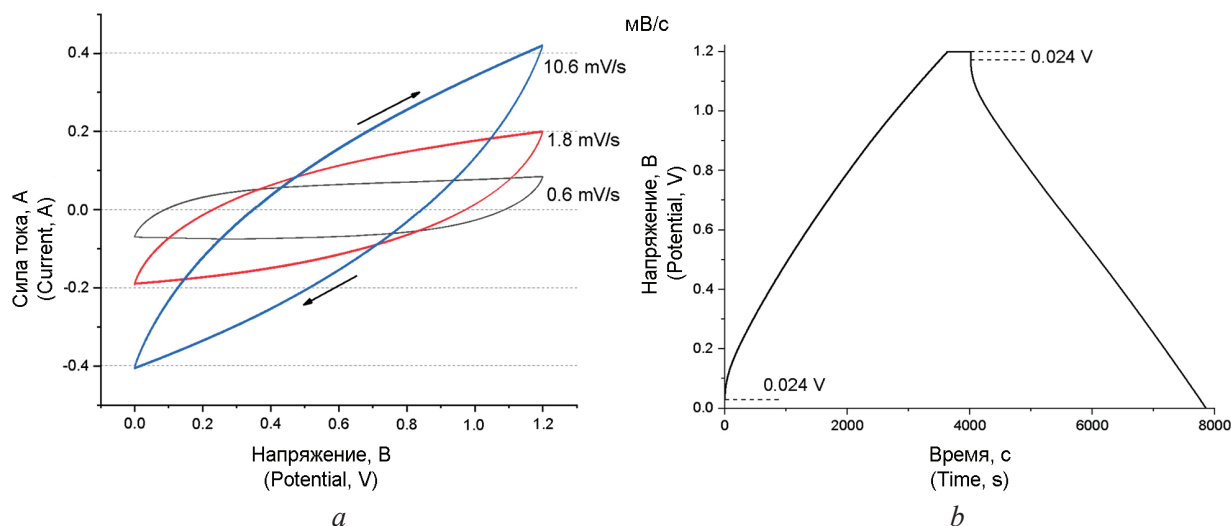


Рис. 5. Семейство циклических вольт-амперных характеристик тестовой суперконденсаторной ячейки, полученное при сканировании с разной скоростью развертки потенциала (а), и заряд-разрядная характеристика в гальваностатическом режиме измерения (б)

Fig. 5. Set of cyclic voltammograms of the test supercapacitor cell acquired at different scan rates (a) and charge-discharge curve in galvanostatic measurement mode (b)

от 0 до 1,2 В на кривых отсутствуют какие-либо пики или перегибы, вызванные окислительно-восстановительными реакциями (фарадеевскими процессами) на электродах. Это означает, что композитные С–N/SiC-электроды работают по сорбционно-десорбционному механизму накопления и отдачи заряда, что характерно для классического суперконденсатора, работающего на двойном электрическом слое. Изменение потенциала в процессе заряда и разряда ячейки при постоянном токе показано на рис. 5, б. Для данной ячейки рост потенциала во время заряда начинается с порогового значения 0,024 В, что определяется эквивалентным сопротивлением 0,567 Ом, так же как и пороговое значение при разряде (то же измеренное значение 0,024 В). Таким образом, максимальное рабочее напряжение ячейки составляет 1,176 В. Емкость ячейки, рассчитанная по длительности заряда и разряда, составляет 148,8 и 154,2 Ф соответственно. Разница обусловлена дозарядом во время выдержки при максимальном напряжении 1,2 В и определяется эквивалентным сопротивлением ячейки. Полученная при разряде величина больше соответствует действительной емкости, но для дальнейших расчетов удельных характеристик взято среднее 151,5 Ф (отклонение от него указанных значений составляет всего $\pm 1,75\%$).

Удельная емкость ячейки (отношение емкости ячейки к полной массе электродов) равна 4,21 Ф/г в интервале 0–1,2 В. Удельная емкость электрода в четыре раза больше (16,84 Ф/г), так как применяемая в данной работе двухэлектродная схема измерения эквивалентна последовательному соединению двух конденсаторов, соответствующих двойному электрическому слою на каждом электроде. Поскольку в процессе накопления, удержания и отдачи электрического заряда принимает участие только функциональный С–N-слой композита, в то время как SiC выступает в качестве его механической поддержки, важной характеристикой является удельная емкость С–N-слоя, рассчитываемая по его массовой доле в материале электрода и равная 153,2 Ф/г.

Расчет энергетических параметров двухэлектродной суперконденсаторной ячейки с удельной емкостью 4,21 Ф/г и максимальным рабочим напряжением 1,2 В дает значения удельной запасаемой энергии и удельной мощности 0,842 Вт·ч/кг и 69,4 Вт/кг соответственно. При этом важно отметить, что удельная энергия зависит от рабочего напряжения и емкости ячейки, а удельная мощность – от рабочего напряжения и эквивалентного последовательного сопротивления ячейки. Следовательно, увеличение рабочего напряжения приведет к увеличению обоих энергетических параметров. Расчетная максимальная сила тока в короткозамкнутой цепи, ограниченная эквивалентным сопротивлением ячейки, равна 2,1 А.

В табл. 3 представлены электрофизические параметры тестовых ячеек и электродов в зависимости от условий их изготовления: концентрации карбамида в растворе с лаком на стадии

пропитки, а также температуры и давления азота при последующем пиролизе. При сопоставлении полученных данных можно выявить следующие общие тенденции:

для всех приведенных условий пиролиза добавление карбамида в лак улучшает все характеристики по сравнению с использованием чистого лака при пропитке (сопротивление ячейки снижается, емкостные параметры возрастают);

повышение концентрации карбамида приводит к увеличению емкости и снижению сопротивления ячейки для всех приведенных условий пиролиза, кроме случая с минимальными температурой 900 °С и давлением 100 мм рт. ст., когда увеличение концентрации с 13 до 16 мас.% приводит к росту сопротивления от 0,503 до 0,567 Ом (на 13 %);

удельная емкость C–N-слоя возрастает с увеличением концентрации карбамида при всех параметрах пиролиза, за исключением случая для 1000 °С и 400 мм рт. ст., когда при максимальной концентрации 16 мас.% удельная емкость (119,5 Ф/г) оказывается на 4 % меньше, чем при концентрации 13 мас.% (124,6 Ф/г). Схожая тенденция проявляется и для удельной емкости композита C–N/SiC;

повышение температуры пиролиза при прочих равных отрицательно сказывается на всех электрофизических параметрах. К примеру, при фиксированных значениях концентрации 16 мас.% и давления 400 мм рт. ст. емкостные характеристики после пиролиза при 1200 °С на 22–35 % ниже, чем после пиролиза при 1000 °С;

снижение давления в камере установки пиролиза при прочих равных параметрах приводит к улучшению электрофизических характеристик.

Т а б л и ц а 3. Электрофизические параметры электродов в зависимости от условий изготовления

Table 3. Electrophysical parameters of electrodes depending on the conditions of fabrication

Концентрация карбамида, мас.%	Температура пиролиза, °С	Давление азота, мм рт. ст.	Относительная масса C–N, %	Сопротивление ячейки, Ом	Емкость ячейки, Ф	Удельная емкость активного слоя C–N, Ф/г	Удельная емкость композита, Ф/г
0	1000	100	12,30	1,650	139,6	127,9	15,73
	1000	400	12,65	1,161	128,0	114,1	14,42
10	1000	400	12,16	0,701	122,5	115,8	14,08
	900	400	11,89	0,588	140,7	134,6	16,02
13	1000	100	11,14	0,638	143,4	149,2	16,63
	1000	400	11,54	0,702	128,6	124,6	14,36
	900	400	11,43	0,504	142,0	141,7	16,18
	900	100	11,69	0,503	146,0	141,4	16,53
16	1200	400	14,08	1,070	100,3	77,5	10,92
	1000	400	11,70	0,577	132,3	119,5	13,95
	900	100	11,48	0,567	154,2	153,2	16,84

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о сложном и, вероятно, немонотонном характере зависимостей конечных электрофизических свойств от комплекса технологических параметров изготовления электродов. Для многофакторного анализа этих зависимостей полученные данные должны быть дополнены результатами более детальных исследований. Тем не менее можно констатировать, что допирование азотом активного углеродного слоя в композите C–N/SiC посредством добавления карбамида заметно улучшает характеристики электродов и суперконденсаторной ячейки, а именно приводит к повышению емкости и снижению сопротивления. Оптимизация технологического процесса по отношению к данным характеристикам должна быть направлена в сторону повышения концентрации карбамида в лаке, снижения температуры и давления пиролиза. Менее глубокий пиролиз при пониженной температуре должен способствовать сохранению большего количества азота, связанного с атомами углерода. Понижение давления азота при пиролизе, по всей вероятности, приводит к увеличению удельной поверхности активного слоя из-за образования большего количества нанопор, что, в свою очередь, напрямую влияет на увеличение емкости электрода и суперконденсаторной ячейки.

Заклучение. Разработана лабораторная методика допирования азотом керамоматричного композитного материала с использованием раствора карбамида в фенолформальдегидном лаке ЛБС-1. Определено влияние растворенного карбамида на процесс пиролиза лака в азотной атмосфере, сопровождающийся дополнительным выделением аммиака и потерей массы, в результате чего выход углеродного остатка оказывается приблизительно на 8 % меньшим по сравнению с пиролизом чистого лака. Вместе с тем в процессе пиролиза азот встраивается в атомную структуру углеродного остатка, о чем свидетельствуют данные элементного анализа. Характерное содержание азота в композите C–N/SiC составляет единицы процентов (до 7 % от массы углеродного C–N-остатка). Допированный азотом углеродный остаток, сформированный в результате пиролиза в порах карбидокремниевой матрицы, имеет рентгеноаморфную структуру и наноразмерную слоисто-чешуйчатую морфологию с развитой удельной поверхностью 1092 м²/г и размерами пор порядка 1 нм. Результаты электрохимических исследований тестовой суперконденсаторной ячейки показали существенное улучшение основных параметров (повышение емкостных характеристик и снижение эквивалентного сопротивления) при использовании электродов с функциональным C–N-слоем по сравнению с электродами C/SiC без азотного допирования. Эффективность электродов C–N/SiC возрастает при увеличении содержания карбамида в лаке на стадии пропитки карбидокремниевой матрицы, а также при снижении температуры и давления на стадии пиролиза. Удельная емкость изготовленных электродов составляет порядка 17 Ф/г, что обеспечивает величину удельной энергии, запасаемой двухэлектродной суперконденсаторной ячейкой с рабочим напряжением 1,2 В, равную 0,842 Вт·ч/кг. Соответствующая удельная мощность составляет 69,4 Вт/кг.

Полученные результаты демонстрируют возможность применения C–N/SiC-материала при изготовлении электродов суперконденсаторов для электротранспорта.

Список использованных источников

1. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors / Yuanfu Deng [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – Iss. 4. – P. 1144–1173. <https://doi.org/10.1039/c5ta08620e>
2. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors / F. Béguin [et al.] // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 2219–2251. <https://doi.org/10.1002/adma.201304137>
3. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications / Zhibin Yang [et al.] // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115, № 11. – P. 5159–5223. <https://doi.org/10.1021/cr5006217>
4. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis / J. R. Pels [et al.] // *Carbon.* – 1995. – Vol. 33, iss 11. – P. 1641–1653. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00154-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00154-6)
5. Nitrogen-doped carbon materials / Michio Inagaki [et al.] // *Carbon.* – 2018. – Vol. 132. – P. 104–140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.024>
6. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia / C. L. Mangun [et al.] // *Carbon.* – 2001. – Vol. 39, iss. 12. – P. 1809–1820. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00319-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00319-5)
7. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon materials with hierarchical porous structures for high-performance supercapacitors in both acidic and alkaline electrolytes / Y. Li [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2019. – Iss. 7. – P. 13154–13163. <https://doi.org/10.1039/C9TA00890J>
8. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage / Tianquan Lin [et al.] // *Science.* – 2015. – Vol. 350, iss. 6267. – P. 1508–1513. <https://doi.org/10.1126/science.aab3798>
9. Nitrogen-doped carbon monolith for alkaline supercapacitors and understanding nitrogen-induced redox transitions / Da-Wei Wang [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18, iss. 17. – P. 5345–5351. <https://doi.org/10.1002/chem.201102806>
10. Кери, Ф. Углубленный курс органической химии: пер. с англ. / Ф. Кери, Р. Сандберг. – М.: Химия, 1981. – Книга 2: Реакции и синтезы. – 456 с.
11. Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property / Zhiqiang Luo [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21, iss. 22. – P. 8038–8044. <https://doi.org/10.1039/C1JM10845J>
12. Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing / Ruitao Lv [et al.] // *Sci. Rep.* – 2012. – Vol. 2. – Art. ID 586. <https://doi.org/10.1038/srep00586>
13. Nitrogen and boron doped monolayer graphene by chemical vapor deposition using polystyrene, urea and boric acid / Tianru Wu [et al.] // *New J. Chem.* – 2012. – Vol. 36, iss. 6. – P. 1385–1391. <https://doi.org/10.1039/C2NJ40068E>
14. Synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon for high-performance supercapacitors / Kehan Liang [et al.] // *New J. Chem.* – 2019. – Vol. 43, iss. 6. – P. 2776–2782. <https://doi.org/10.1039/C8NJ05938A>
15. Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors / Li-Feng Chen [et al.] // *ACS Nano.* – 2012. – Vol. 6, iss. 8. – P. 7092–7102. <https://doi.org/10.1021/nn302147s>
16. Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor / Ping Chen [et al.] // *Nano Energy.* – 2013. – Vol. 2, iss. 2. – P. 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.003>

17. Pyrrolic-structure enriched nitrogen doped graphene for highly efficient next generation supercapacitors / F. M. Hassan [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – Iss. 8. – P. 2904–2912. <https://doi.org/10.1039/C2TA01064J>
18. Hydrothermal synthesis and activation of graphene-incorporated nitrogen-rich carbon composite for high-performance supercapacitors / Xiaoming Fan [et al.] // *Carbon*. – 2014. – Vol. 70. – P. 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.081>
19. Characterization of Nitrogen-containing Active Carbon Catalysts for SO₂ Removal / Akio Nishijima [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1982. – Vol. 55, № 8. – P. 2618–2621. <https://doi.org/10.1246/bcsj.55.2618>
20. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers / J. Lahaye [et al.] // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37, iss. 4. – P. 585–590. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00225-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00225-5)
21. N-doped porous carbons with exceptionally high CO₂ selectivity for CO₂ capture / Xiaomin Ren [et al.] // *Carbon*. – 2017. – Vol. 114. – P. 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.056>
22. Synthesis of nitrogen-doped porous graphitic carbons using nano-CaCO₃ as template, graphitization catalyst, and activating agent / Guangwen Yang [et al.] // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50, iss. 10. – P. 3753–3765. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.050>
23. Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method / Nan Li [et al.] // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48, iss. 1. – P. 255–259. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.013>
24. Flowing nitrogen assisted-arc discharge synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanohorns / Li Sun [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 277. – P. 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.006>
25. Synthesis, structure, and properties of boron- and nitrogen-doped graphene / L. S. Panchakarla [et al.] // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21, iss. 46. – P. 4726–4730. <https://doi.org/10.1002/adma.200901285>
26. Synthesis of reinforced ceramic matrix composite based on sic and nanocarbon mesh / D. V. Solovei [et al.] // *J. Eng. Phys. Thermophy.* – 2019. – Vol. 92. – P. 1016–1024. <https://doi.org/10.1007/s10891-019-02015-4>
27. Керамический матричный композит из карбида кремния и наноструктурированного углерода с высокой удельной поверхностью / Д. В. Соловей [и др.] // *Тепло- и массообмен* – 2019: сб. науч. тр. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2020. – С. 131–139.
28. Зотов, А. Т. Мочевина / А. Т. Зотов. – М.: Госхимиздат, 1963. – 174 с.
29. Effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si/SiC ceramics / P. S. Grinchuk [et al.] // *J. Eur. Cer. Soc.* – 2018. – Vol. 38, iss. 15. – P. 4815–4823. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.014>

References

1. Yuanfu Deng, Ye Xie, Kaixiang Zou, Xiulei Ji. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, iss. 4, pp. 1144–1173. <https://doi.org/10.1039/c5ta08620e>
2. Béguin F., Presser V., Balducci A., Frackowiak E. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, pp. 2219–2251. <https://doi.org/10.1002/adma.201304137>
3. Zhibin Yang, Jing Ren, Zhitao Zhang, Xuli Chen, Guozhen Guan [et al.]. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications. *Chemical Reviews*, 2015, vol. 115, no. 11, pp. 5159–5223. <https://doi.org/10.1021/cr5006217>
4. Pels J. R., Kapteijn F., Moulijn J. A., Zhu Q., Thomas K. M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon*, 1995, vol. 33, iss. 11, pp. 1641–1653. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00154-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00154-6)
5. Michio Inagaki, Masahiro Toyoda, Yasushi Soneda, Takahiro Morishita. Nitrogen-doped carbon materials. *Carbon*, 2018, vol. 132, pp. 104–140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.024>
6. Mangun C. L., Benak K. R., Economy J., Foster K. L. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon*, 2001, vol. 39, iss. 12, pp. 1809–1820. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00319-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00319-5)
7. Li Y., Liu L., Wu Y., Wu T., Wu H. [et al.]. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon materials with hierarchical porous structures for high-performance supercapacitors in both acidic and alkaline electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, iss. 7, pp. 13154–13163. <https://doi.org/10.1039/C9TA00890J>
8. Tianquan Lin, I-Wei Chen, Fengxin Liu, Chongyin Yang, Hui Bi [et al.]. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage. *Science*, 2015, vol. 350, iss. 6267, pp. 1508–1513. <https://doi.org/10.1126/science.aab3798>
9. Da-Wei Wang, Feng Li, Li-Chang Yin, Xu Lu, Zhi-Gang Chen [et al.]. Nitrogen-doped carbon monolith for alkaline supercapacitors and understanding nitrogen-induced redox transitions. *Chemistry – A European Journal*, 2012, vol. 18, iss. 17, pp. 5345–5351. <https://doi.org/10.1002/chem.201102806>
10. Carey F., Sundberg R. *Advanced Organic Chemistry. Part B: Reactions and Synthesis*. 3rd ed. New York, Springer, 1990. LVI, 799 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9797-7>
11. Zhiqiang Luo, Sanhua Lim, Zhiqun Tian, Jingzhi Shang, Linfei Lai [et al.]. Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, iss. 22, pp. 8038–8044. <https://doi.org/10.1039/C1JM10845J>
12. Ruitao Lv, Qing Li, Botello-Méndez A. R., Takuya Hayashi, Bei Wang [et al.]. Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing. *Scientific Reports*, 2012, vol. 2, art. ID 586. <https://doi.org/10.1038/srep00586>
13. Tianru Wu, Honglie Shen, Lei Sun, Bin Chen, Bin Liu, Jiancang Shen. Nitrogen and boron doped monolayer graphene by chemical vapor deposition using polystyrene, urea and boric acid. *New Journal of Chemistry*, 2012, vol. 36, iss. 6, pp. 1385–1391. <https://doi.org/10.1039/C2NJ40068E>

14. Kehan Liang, Wenjing Wang, Yifeng Yu, Lei Liu, Haijun Lv [et al.]. Synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon for high-performance supercapacitors. *New Journal of Chemistry*, 2019, vol. 43, iss. 6, pp. 2776–2782. <https://doi.org/10.1039/C8NJ05938A>
15. Li-Feng Chen, Xu-Dong Zhang, Hai-Wei Liang, Mingguang Kong, Qing-Fang Guan [et al.]. Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, iss. 8, pp. 7092–7102. <https://doi.org/10.1021/nn302147s>
16. Ping Chen, Jing-Jing Yang, Shan-Shan Li, Zheng Wang, Tian-Yuan Xiao [et al.]. Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor. *Nano Energy*, 2013, vol. 2, iss. 2, pp. 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.003>
17. Hassan F. M., Chabot V., Jingde Li, Kim B. K., Ricardez-Sandoval L., Aiping Yu. Pyrrolic-structure enriched nitrogen doped graphene for highly efficient next generation supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, iss. 8, pp. 2904–2912. <https://doi.org/10.1039/C2TA01064J>
18. Xiaoming Fan, Chang Yu, Juan Yang, Zheng Ling, Jieshan Qiu. Hydrothermal synthesis and activation of graphene-incorporated nitrogen-rich carbon composite for high-performance supercapacitors. *Carbon*, 2014, vol. 70, pp. 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.081>
19. Akio Nishijima, Hiroyuki Hagiwara, Minoru Kurita, Akifumi Ueno, Toshio Sato [et al.]. Characterization of Nitrogen-containing Active Carbon Catalysts for SO₂ Removal. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1982, vol. 55, no. 8, pp. 2618–2621. <https://doi.org/10.1246/bcsj.55.2618>
20. Lahaye J., Nansé G., Bagreev A., Strelko V. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers. *Carbon*, 1999, vol. 37, iss. 4, pp. 585–590. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00225-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00225-5)
21. Xiaomin Ren, He Li, Jian Chen, Lijuan Wei, Modak A. [et al.]. N-doped porous carbons with exceptionally high CO₂ selectivity for CO₂ capture. *Carbon*, 2017, vol. 114, pp. 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.056>
22. Guangwen Yang, Heyou Han, Tingting Li, Chunyan Du. Synthesis of nitrogen-doped porous graphitic carbons using nano-CaCO₃ as template, graphitization catalyst, and activating agent. *Carbon*, 2012, vol. 50, iss. 10, pp. 3753–3765. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.050>
23. Nan Li, Zhiyong Wang, Keke Zhao, Zujin Shi, Zhennan Gu, Shukun Xu. Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method. *Carbon*, 2010, vol. 48, iss. 1, pp. 255–259. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.013>
24. Li Sun, Chunlei Wang, Ying Zhou, Xu Zhang, Bing Cai, Jieshan Qiu. Flowing nitrogen assisted-arc discharge synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanohorns. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 277, pp. 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.006>
25. Panchakarla L. S., Subrahmanyam K. S., Saha S. K., Govindaraj A., Krishnamurthy H. R., Waghmare U. V. Synthesis, structure, and properties of boron- and nitrogen-doped graphene. *Advanced Materials*, 2009, vol. 21, iss. 46, pp. 4726–4730. <https://doi.org/10.1002/adma.200901285>
26. Solovei D. V., Grinchuk P. S., Abuhimad H. M., Alshahrani M. S., Kiyashko M. V. [et al.]. Synthesis of reinforced ceramic matrix composite based on sic and nanocarbon mesh. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2019, vol. 92, pp. 1016–1024. <https://doi.org/10.1007/s10891-019-02015-4>
27. Solovei D. V., Grinchuk P. S., Stepkin M. O., Kiyashko M. V., Akulich A. V. [et al.]. Ceramic matrix composite from silicon carbide and nanostructured carbon with a high specific surface. *Teplo- i massoperenos – 2019: sbornik nauchnykh trudov* [Heat and Mass Transfer – 2019: Proceedings]. Minsk, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 2020, pp. 131–139 (in Russian).
28. Zotov A. T. *Carbamide*. Moscow, Goshimizdat Publ., 1963. 174 p. (in Russian).
29. Grinchuk P. S., Kiyashko M. V., Abuhimad H. M., Alshahrani M. S., Stepkin M. O. [et al.]. Effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si/SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, iss. 15, pp. 4815–4823. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.014>