

Ю.М. НИКОЛЕНКО, Д.П. ОПРА, А.К. ЦВЕТНИКОВ, А.Ю. УСТИНОВ,
В.Г. КУРЯВЫЙ, В.Ю. МАЙОРОВ, А.А. СОКОЛОВ, А.М. ЗИАТДИНОВ,
С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Перспективные электродные материалы на основе производных лигнина для устройств преобразования и накопления энергии

Графитизированный углеродный материал был получен путем одностадийной физической активации гидролизованного лигнина (ГЛ). Установлено, что основными структурными единицами продуктов пиролиза ГЛ (АГЛ) при различных температурах являются нанографиты и/или несколькослойные нанографены с краями, имеющими зигзаго- и креслообразные формы. Полученные материалы, а также продукты их химической модификации перспективны в качестве электродных материалов в устройствах преобразования и накопления энергии. Фторирование лигнина и его термически активированных форм приводит к более высокому начальному напряжению литиевого источника тока, изготовленного с использованием полученных материалов. Образцы некоторых фторированных АГЛ могут быть использованы в качестве электродов в перезаряжаемых (вторичных) источниках тока.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, фторированный лигнин, нанографен, органический электродный материал, литиевые источники тока, перезаряжаемые источники тока, РФЭС.

Prospective electrode materials based on lignin derivatives for energy storage and conversion. Yu.M. NIKOLENKO¹, D.P. OPRA¹, A.K. TSVETNIKOV¹, A.Yu. USTINOV^{1,2}, V.G. KURYAVYI¹, V.Yu. MAJOROV¹, A.A. SOKOLOV^{1,2}, A.M. ZIATDINOV¹, S.L. SINEBRYUKHOV¹, S.V. GNEDENKOV¹ (¹Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, ²Far Eastern Federal University, Vladivostok).

Graphitized carbon material was obtained by one-step physical activation of hydrolysed lignin (HL). It has been established that the main structural units of HL (AHL) pyrolysis products at various temperatures are nanographites and/or few-layered nanographenes with zigzag and armchair edges. The resulting materials, as well as products of their chemical modification, have prospects of using them as electrode materials in energy storage and conversion devices. Fluorination of lignin and its thermally activated forms leads to higher initial voltage of lithium battery made using the obtained materials. Samples of some fluorinated AHLs can be used as electrodes in rechargeable (secondary) batteries.

*НИКОЛЕНКО Юрий Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ОПРА Денис Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МАЙОРОВ Виталий Юрьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, доцент, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток); УСТИНОВ Александр Юрьевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, СОКОЛОВ Александр Александрович – младший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), аспирант (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток). *E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: гос. задания № 0265-2019-0001 (синтез, структурные и морфологические исследования) и № 0205-2019-0005 (электрохимические испытания).

В современной промышленности и повседневной жизни невозможно обойтись без портативных электронных устройств различного назначения. Как в первичных, так и во вторичных (аккумуляторах) источниках тока широко используются углеродные и фторуглеродные соединения, входящие в состав электродов [8, 11]. В последние десятилетия большое внимание уделяется разработке электродных композиций, получаемых из возобновляемых источников, в том числе растительного происхождения. Одним из них является лигнин, интерес к которому обусловлен его низкой стоимостью, поскольку это постоянно пополняемый и практически не востребуемый побочный продукт производства целлюлозы. По информации Международного института лигнина (International Lignin Institute, ИЛИ), мировые запасы данного органического ресурса увеличиваются на 40–50 млн т в год, при этом в коммерческий продукт обращается не более 2 % [13]. Как российские, так и европейские ученые предпринимали попытки использовать гидролизный лигнин (ГЛ) в первичных литиевых источниках тока (ЛИТ) [5, 10]. Гальваностатические испытания показали эффективность термообработки ГЛ для получения новых энергоёмких электродных материалов ЛИТ [1]. Кроме этого, активно осваивается использование лигнина и его модифицированных производных при изготовлении суперконденсаторов [9, 19, 20].

Целью данной работы является исследование состава и свойств графитизированных производных лигнина, полученных в результате его пиролиза в высоком вакууме при различных температурах и низкой скорости ее повышения. Также анализируются перспективы применения ГЛ и полученных материалов, в том числе фторированных, в качестве компонента электродов для устройств преобразования и накопления энергии.

Эксперимент

Гидролизный лигнин, полученный при производстве целлюлозы на ООО «Лесозаводский лесоперерабатывающий комплекс» (г. Лесозаводск Приморского края), использовался в качестве исходного компонента. Активацию механически измельченного и промытого ГЛ (далее АГЛ) проводили в одну стадию путем его пиролиза в высоком вакууме при разных температурах T_n . Скорость увеличения температуры выдерживалась на уровне 2 °С/мин. Химически модифицированные материалы получали фторированием ГЛ и АГЛ. Синтез проводили однозонным газотранспортным методом в герметичном никелевом контейнере при различных температурах $T_{\text{синт}}$ в газовой фазе избыточного количества трифторида брома. Температура и время синтеза определяли степень фторирования образцов. Синтезированные образцы обозначены как АГЛ- T_n , ГЛ-Ф- $T_{\text{синт}}$ и АГЛ- T_n -Ф- $T_{\text{синт}}$.

Микроизображения материалов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S5500 (Hitachi, Ltd, Япония). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с излучением CuK_α ($\lambda = 0,15417$ нм) в фокусной геометрии Брэгга–Брентано. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) ГЛ, АГЛ и фторированных образцов регистрировали на спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия) с источником монохроматизированного излучения MgK_α (1253,6 эВ). Для компьютерной обработки РФЭС-спектров использовали программу CasaXPS. Спектры комбинационного рассеяния (КР) материалов получали с помощью конфокального рамановского спектрометра WITec Alpha 500 (WITec GmbH, Германия) с длиной волны $\lambda = 531,8$ нм. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была применена для более детального изучения структуры АГЛ. Для этого образец АГЛ-1000 предварительно диспергировали в этаноле под действием ультразвука (далее АГЛ-D) с помощью Sonopuls HD-2070 (Bandelin, Германия) с клиновидным наконечником MS-73 и в ультразвуковой ванне IC1216-40-12 (Branson, США). Изображения ПЭМ регистрировались

на микроскопе Libra 200 (Carl Zeiss, Германия) с использованием покрытых углеродом медных решеток 3250С (SPI, США). Площадь удельной поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру (Brunauer–Emmett–Teller) $A_{\text{ВЕТ}}$ была определена на анализаторе Autosorb-iQ (Quantachrome, США). Сборка и испытание электрохимических источников питания, изготовленных на основе полученных материалов, проводились, как описано в [4].

Результаты и обсуждение

СЭМ-изображения исходного ГЛ и продуктов, полученных пиролизом в условиях высокого вакуума при разных $T_{\text{п}}$, приведены на рис. 1. Термообработка образцов ведет к формированию в них микрочастиц, имеющих слоистую структуру. Уже в АГЛ-600

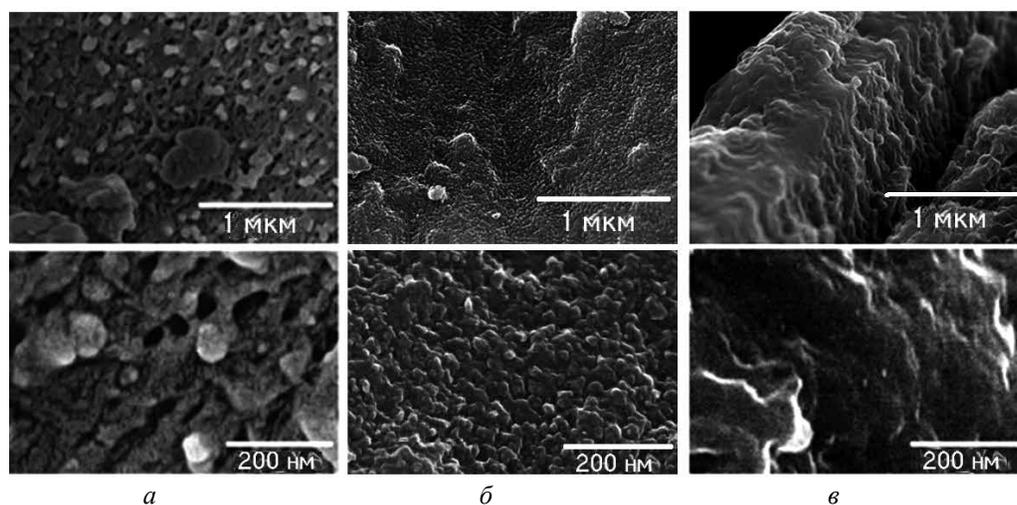


Рис. 1. СЭМ-изображения: *a* – ГЛ, *б* – АГЛ-600, *в* – АГЛ-1000



Рис. 2. Дифрактограммы: 1 – ГЛ, 2 – АГЛ-600, 3 – АГЛ-1000

наблюдается инициированное температурой изменение морфологии, выраженное в формировании в материале отдельных частиц. Дифрактограммы ГЛ и АГЛ, позволяющие оценить степень графитизации материалов, полученных в результате пиролиза ГЛ, представлены на рис. 2. Анализ данных СЭМ и РФА позволяет предположить, что в АГЛ-600 сосуществуют графитоподобная и аморфная фазы. Морфология поверхности АГЛ-1000 (рис. 1, *в*) и спектры РФА (рис. 2, 3) свидетельствуют о высокой степени графитизации материала. Площадь эффективной поверхности АГЛ-1000 $A_{\text{ВЕТ}}$ составляет около $215 \text{ м}^2/\text{г}$, что в совокупности с особенностями структуры предопределяет его свойства и перспективы использования в качестве сорбента, подложки сорбентов или катализаторов, угольного электрода.

Информативным методом исследования состава и химических состояний элементов в веществе является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. На рис. 3 приведены спектры C1s исходного ГЛ и АГЛ с разделением на компоненты.

При моделировании спектров принималось во внимание, что интегральные интенсивности сигналов элементов i и j , образующих химическую связь друг с другом, должны удовлетворять соотношению:

$$\frac{n\sigma_i I_j}{\sigma_j I_i} \approx 1,$$

где n – число атомов j , связанных с атомом i ; I_i и I_j – интегральные интенсивности линий РФЭС (компонент спектров) элементов i и j ; σ_i и σ_j – сечения фотоионизации остовных электронов атомов i и j .

Спектр C1s-электронов ГЛ представлен суперпозицией симметричных линий, указывая на разные химические состояния углерода (рис. 3, а). В спектрах АГЛ основные линии остовных электронов углерода имеют асимметричную форму, характерную для проводящих материалов (рис. 3, б, в). Согласно данным РФЭС, количество кислорода в образцах АГЛ по сравнению с ГЛ уменьшается практически на порядок.

На рис. 4 показаны КР-спектры АГЛ-1000 в диапазоне частот 960–1920 см^{-1} . Пик, наблюдаемый в области 1600 см^{-1} , представляет собой неразрешенную суперпозицию фундаментальной колебательной моды E_{2g} sp^2 -гибридизованных слоев углерода кристаллического графита G и компоненты D' , инициированной внутрислоевыми дефектами. Пик D ($\approx 1364 \text{ см}^{-1}$) связан с неупорядоченной и дефектной структурой графита [12]. Пик D'' ($\approx 1540 \text{ см}^{-1}$) обусловлен присутствием в образце фазы sp^2 -гибридизованного аморфного углерода [3]. Пик T ($\approx 1220 \text{ см}^{-1}$) вызван нарушением планарности сетки углерода, например из-за смешанных связей sp^2 - sp^3 на краях графеновых плоскостей [2].

В [15] показано, что в углеродных материалах латеральный размер кристаллита L_a обратно пропорционален отношению интенсивностей D и G (I_D/I_G). Из данных КР, приведенных на рис. 4, приблизительный средний размер кристаллитов L_a может быть получен, используя общее выражение [12]:

$$L_a(\text{nm}) = \frac{560}{E_l^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1},$$

Рис. 5. Условное изображение фрагмента графена (а), ПЭМ-изображения краев микрочастиц АГЛ-D без выделения углов (б) и с выделением углов (в)

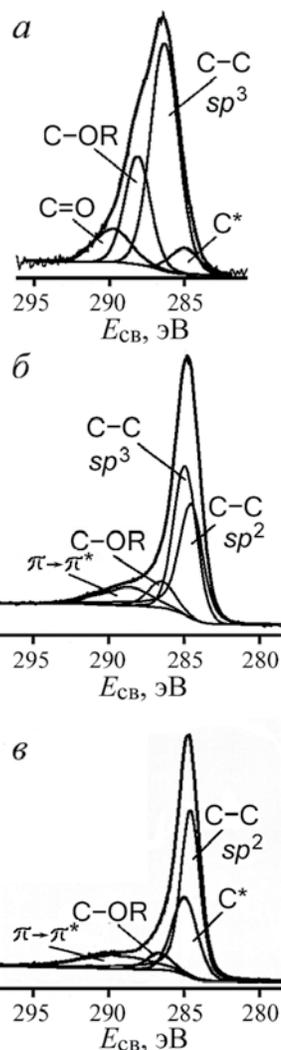
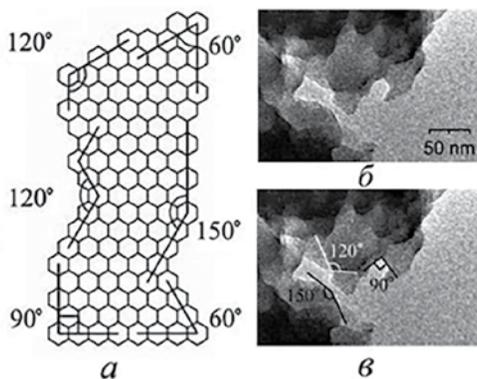


Рис. 3. Спектры C1s: а – ГЛ, б – АГЛ-600, в – АГЛ-1000. C* – аморфный углерод, R – углеводородный радикал или H

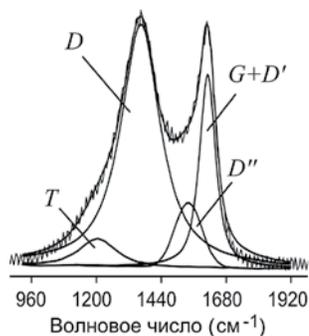


Рис. 4. Спектры КР АГЛ-1000

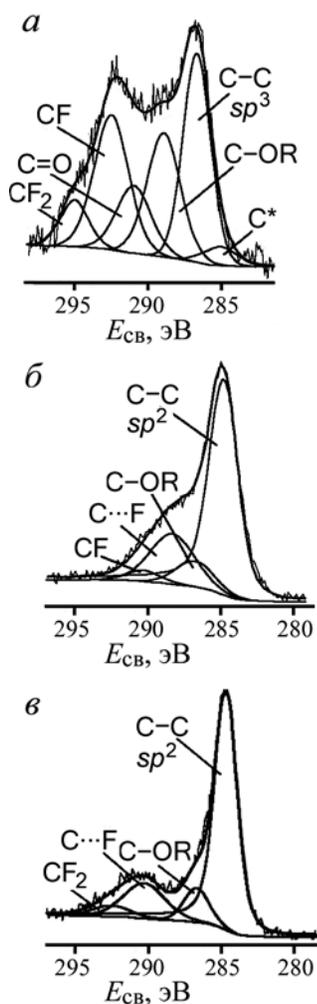
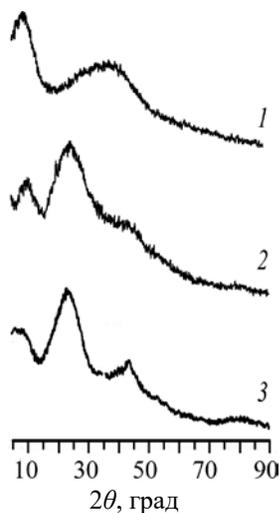


Рис. 6. Спектры C1s: а – ГЛ, б – АГЛ-600-Ф-60, в – АГЛ-1000-Ф-300. C* – поверхностные углеводороды, R – углеводородный радикал или H



где E_i – энергия возбуждения лазера, эВ. Данное уравнение дает среднее значение L_a для АГЛ ≈ 6 нм.

Особенность морфологии АГЛ, а именно выраженная угловатая форма краев, характерная для фрагментов плоской сетки sp^2 -гибридизованного углерода, хорошо демонстрируются ПЭМ-изображениями краев микрочастиц АГЛ-D (рис. 5). Наблюдаемые в АГЛ-D углы 90 и 150° образованы смежными краями сегментов нанографена, имеющих различную форму – кресло- и зигзагообразную. Вблизи зигзагообразных краев сотовых углеродных структур возможно образование специфических краевых π -электронных состояний, в которых энергия пика плотности электронных состояний лишь на 25–30 мэВ ниже энергии Ферми [6, 7]. Наличие протяженных зигзагообразных рядов краевых атомов углерода в микрочастицах АГЛ может определять их нетривиальную электронную структуру, влияющую на способность АГЛ к электрохимическому восстановлению [17] и физической сорбции молекул и ионов [7].

В полосе C1s фторированных образцов (рис. 6) наблюдаются линии углерода, связанного с разным количеством атомов фтора. При анализе фторуглеродных связей целесообразно использовать модифицированный Оже-параметр α' рентгеноэлектронного спектра фтора, который определяется как сумма энергии связи F1s и кинетической энергии наиболее интенсивной KLL Оже-линии фтора и не зависит от способа калибровки шкалы энергий спектрометра [16]. В образцах АГЛ-600-Ф-60 и АГЛ-1000-Ф-300 величина α' ($1342,3 \pm 0,1$ эВ) отличается от α' образца ГЛ-Ф-150 ($1341,3 \pm 0,3$ эВ). Основные компоненты C1s спектров АГЛ-600-Ф-60 и АГЛ-Ф-300 являются асимметричными, что указывает на сохранение преимущественно sp^2 -гибридизации углерода даже при высоких температурах фторирования (рис. 6, б, в). Согласно данным РФА, в отличие от сильно фторированного ГЛ-F-150, только незначительное количество фазы фторированного углерода обнаруживается в АГЛ-600-F-60 и АГЛ-1000-F-300 (рис. 7). С учетом малого содержания галогена в АГЛ можно предположить, что при выбранных условиях синтеза фторируются преимущественно открытые края углеродных плоскостей, а связь между углеродом и фтором может быть отнесена к полуионному типу (C...F). Соответственно, в ГЛ-Ф-150 большая часть фтора образует ковалентную связь с углеродом.

В качестве основных критериев энергоэффективности катода при испытаниях ЛИТ с исследуемыми материалами рассматривались удельная емкость и рабочее напряжение. Характеристики исследованных методом гальваностатического разряда образцов приведены на рис. 8. Для получения

Рис. 7. Дифрактограммы: 1 – ГЛ-Ф-150, 2 – АГЛ-600-Ф-60, 3 – АГЛ-1000-Ф-300

достоверных результатов измерения проводились на 6 ячейках. На кривых разряда системы Li/ГЛ можно выделить три участка, различающихся по наклону и указывающих на разные стадии токообразующего процесса, которые определяются потенциалами реакций взаимодействия ионов лития с кислородом различных функциональных групп в лигнине [4].

В случае электрохимической системы Li/АГЛ применима иная модель, так как пиролиз ГЛ ведет к десятикратному уменьшению количества кислорода, ковалентно связанного с углеродом в материале, используемом в качестве активного компонента катода, о чем свидетельствуют данные РФЭС. Улучшение разрядных характеристик Li/АГЛ, вероятно, обусловлено графитизацией материала и, как следствие, увеличением его электропроводности. Улучшение электрохимических характеристик рассматриваемой системы может быть связано со способностью АГЛ к электрохимическому восстановлению [17] и физической сорбции ионов и молекул [7], например O_2 , который мог сорбироваться нанографитизированным образом до его использования при изготовлении ЛИТ и участвовать в токообразующих процессах [14]. Проведенные ранее исследования показали [1], что максимальное значение удельной разрядной емкости системы Li/АГЛ в результате непрерывного гальваностатического разряда до 0,9 В (типичное значение конечного напряжения первичных элементов на 1,5 В [8]) при плотности тока 100 мкА/см² составило 560 мА·ч/г. Рабочее напряжение ЛИТ – около 1,7 В. Энергоемкость – 950 Вт·ч/кг [1]. Полученные данные позволили сделать вывод об эффективности пиролиза лигнина при 1000 °С для получения энергоемких электродных материалов ЛИТ. Дополнительно следует отметить, что энергоемкость ЛИТ с катодом из АГЛ-1000 в диапазоне от 0 до 3,0 В сопоставима с емкостью ЛИТ с электродами из нанолитов графена (graphene nanosheets) [18].

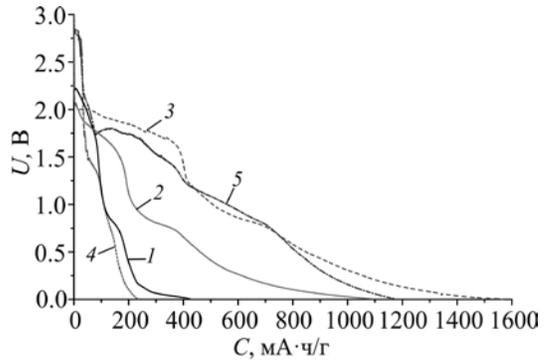


Рис. 8. Разрядные характеристики ЛИТ с катодами из: 1 – ГЛ, 2 – АГЛ-600, 3 – АГЛ-1000, 4 – ГЛ-Ф-150, 5 – АГЛ-1000-Ф-300

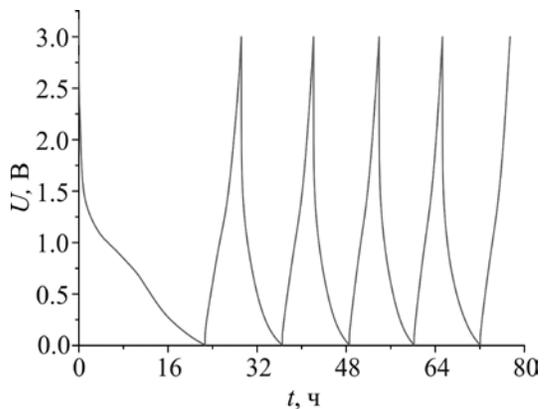


Рис. 9. Электрохимическое поведение ЛИТ с катодом из АГЛ-600-Ф-60

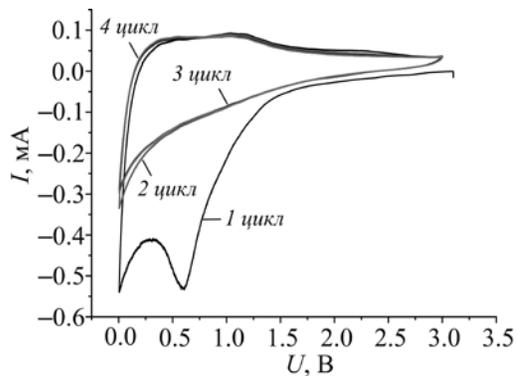


Рис. 10. Циклическая вольт-амперная характеристика ЛИТ с катодом из АГЛ-600-Ф-60 при скорости развертки 20 мВ·с⁻¹ в диапазоне напряжений 0–3,0 В

Фторированные ГЛ и АГЛ-1000 имеют перспективы использования в производстве ЛИТ. ЛИТ на их основе, при сохранении полной практической емкости, показывают более высокие напряжения на начальном этапе разряда. Это указывает на возможное участие в токообразующем процессе фтора, связанного с углеродом. Циклические характеристики ЛИТ с катодом на основе АГЛ-600-Ф-60 (рис. 9, 10) демонстрируют потенциальную возможность применения материала в перезаряжаемых источниках тока. При этом обратимость электрохимического процесса подтверждается данными циклической вольтамперометрии (рис. 10). Так, наблюдаемый в катодной области первого цикла максимум при 0,01 В, а также широкий анодный пик около 1,04 В присутствуют на последующих кривых. Помимо этого, важно отметить, что фиксируемые значения токов для обсуждаемых максимумов характеризуются близкими значениями от цикла к циклу. Повышенные значения тока в катодной области (после ~1,4 В) первоначальной кривой, а также наличие дополнительного пика при 0,61 В объясняются необратимыми процессами, связанными в том числе с разложением электролита на поверхности частиц АГЛ-600-Ф-60 и формированием твердоэлектролитной пленки на границе раздела электрод/электролит.

Выводы

Слоистые углеродные материалы были изготовлены в одну стадию путем пиролиза гидролизного лигнина при различных температурах и высоком вакууме. Данные СЭМ, ПЭМ, РФЭС, РФА и спектроскопии комбинационного рассеяния показывают, что полученный графитизированный материал состоит из наноразмерных структурных блоков, возможно нанографитов и/или несколькослойных нанографенов. Установлено, что края графенов в АГЛ имеют кресло- и зигзагообразную формы. Нетривиальная электронная структура зигзагообразных краев, наряду с электронной проводимостью материала и способностью поглощать кислород, а также возможность прямого участия графитизированной матрицы в электрохимических реакциях могут быть причинами увеличения энергоемкости литиевых источников тока, изготовленных с использованием АГЛ. Во фторированных образцах АГЛ обнаружены полуионные связи между фтором и углеродом. Электрохимические исследования указывают на эффективность пиролиза лигнина с последующим фторированием для получения энергоемких электродных материалов для литиевых элементов одноразового действия. Кроме того, некоторые фторированные образцы показывают перспективность их использования в качестве электродов перезаряжаемых источников тока.

Авторы благодарны сотрудникам Института химии ДВО РАН к.х.н. Г.А. Звереву за проведение КР-исследований, к.х.н. И.М. Имшинецкому, Л.А. Матвеевко и С.Н. Пактусову за техническую поддержку. Также авторы признательны к.х.н. В.Е. Силантьеву и сотрудникам Дальневосточного центра микроскопии (Институт биологии моря ДВО РАН, Владивосток) за получение изображений ПЭМ, сотрудникам Дальневосточного центра структурных исследований (Институт химии ДВО РАН, Владивосток) за измерение спектров РФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Соколов А.А., Зиятдинов А.М., Гнеденков С.В. Лигнин, его графитизированные и фторированные производные: перспективы применения в качестве активных компонентов литиевых источников тока // Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология. Т. 59, № 9. С. 92–98.
2. Dippel B., Jander H., Heintzenberg J. NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. Vol. 1. P. 4707–4712.
3. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 14095–14107.
4. Gnedkov S.V., Opra D.P., Zemnukhova L.A., Sinebryukhov S.L., Kedrinskii I.A., Patrusheva O.V., Sergienko V.I. Electrochemical performance of Klason lignin as a cathode-active material for lithium battery // J. Energ. Chem. 2015. Vol. 24. P. 346–352.

5. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. Hydrolysis lignin: electrochemical properties of the organic cathode material for primary lithium battery // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20. P. 903–910.
6. Klusek Z., Kozłowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N. Local electronic edge states of grapheme layer deposited on Ir(111) surface studied by STM/CITS // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 252. P. 1221–1227.
7. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K., Kaburagi Y. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. P. 193406 (1–4).
8. Linden D., Reddy T.B. *Handbook of batteries*. NY: McGraw-Hill, 2002. 1453 p.
9. Ma X., Kolla P., Zhao Y., Smirnova A.L., Fong H. Electrospun lignin-derived carbon nanofiber mats surface-decorated with MnO₂ nanowhiskers as binder-free supercapacitor electrodes with high performance // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 325. P. 541–548.
10. Milczarek G., Inganäs O. Renewable cathode materials from biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks // *Science.* 2012. Vol. 335. P. 1468–1471.
11. Nakajima T. *Fluorine-carbon and fluoride-carbon materials: Chemistry, physics, and applications*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1994. 416 p.
12. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancêado L.G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 1276–1291.
13. Rosas J.M., Berenguer R., Valero-Romero M.J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin // *Front. Mater.* 2014. Vol. 1. P. 1–17.
14. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 2419–2430.
15. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53. P. 1126–1130.
16. Wagner C.D., Gale L.H., Raymond R.H. Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51, N. 4. P. 466–482.
17. Walker W., Grugeon S., Mentre O., Laruelle S., Tarascon J.-M., Wudl F. Ethoxycarbonyl-based organic electrode for Li-batteries // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 6517–6523.
18. Yoo E.J., Kim J., Hosono E., Zhou H., Kudo T., Honma I. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. P. 2277–2282.
19. Yu B., Gele A., Wang L. Iron oxide/lignin-based hollow carbon nanofibers nanocomposite as an application electrode materials for supercapacitors // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. Vol. 118 (pt A). P. 478–484.
20. Zhang W., Yu C., Chang L., Zhong W., Yang W. Three-dimensional nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from cross-linked lignin derivatives for high performance supercapacitors // *Electrochim. Acta.* 2018. Vol. 282. P. 642–652.