

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 2. С. 75–90

*Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 2, pp. 75–90

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-2-75-90>, EDN: NURVXR

Научная статья

УДК 546.05+544.6+544.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С АЗОТИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ ИЗ БИОМАССЫ СОРГО ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Т. А. Моисеева, А. Г. Сафонова, Т. Н. Мясоедова<sup>✉</sup>

*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения  
Россия, 347922, г. Таганрог, ул. Шевченко, д. 2, корп. Е*

**Моисеева Татьяна Анатольевна**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории технологии функциональных наноматериалов, [moisee@sfedu.ru](mailto:moisee@sfedu.ru), <https://orcid.org/0009-0008-8358-1205>

**Сафонова Анна Геннадьевна**, старший преподаватель кафедры техносферной безопасности и химии, [adolgopolova@sfedu.ru](mailto:adolgopolova@sfedu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-2891-7780>

**Мясоедова Татьяна Николаевна**, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории технологии функциональных наноматериалов, [tmmyasoedova@sfedu.ru](mailto:tmmyasoedova@sfedu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0865-4979>

**Аннотация.** Из жмыха сорго гидротермальной обработкой с последующей активацией получена углеродная матрица, допированная азотом, с удельной поверхностью 2668 м<sup>2</sup>/г. Гидротермальным синтезом с тиомочевинной изготовлены композиты NC\_CoS и NC\_NiS. Методами СЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и рамановской спектроскопии показано, что в NC\_CoS формируется кристаллическая сульфидная фаза, равномерно распределенная на углеродных нитях, тогда как в NC\_NiS сульфидная фаза аморфна или высокодисперсна. Электрохимические исследования в 1М КОН выявили, что NC\_CoS обладает удельной емкостью 115 Ф/г (1.3 А/г) и сохраняет 72% емкости после 3500 циклов, тогда как NC\_NiS проявляет емкость лишь 38 Ф/г, близкую к исходному углероду, что обусловлено низкой псевдоемкостной активностью аморфной никельсодержащей фазы.

**Ключевые слова:** жмых сорго, сульфиды металлов, электродный материал, электрохимические свойства

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-23-00514 «Перспективные электроды суперконденсаторов на основе углерода, легированного азотом и сульфидами переходных металлов» (<https://rscf.ru/project/25-23-00514/>) в Южном федеральном университете.

**Для цитирования:** Моисеева Т. А., Сафонова А. Г., Мясоедова Т. Н. Исследование композитов на основе сульфидов кобальта и никеля с азотированным углеродом из биомассы сорго для электродов суперконденсаторов // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 2. С. 75–90. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-2-75-90>, EDN: NURVXR

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Study of composites based on cobalt and nickel sulfides with nitrogen-doped carbon obtained from sorghum biomass for supercapacitor electrodes

T. A. Moiseeva, A. G. Safonova, T. N. Myasoedova<sup>✉</sup>

*Southern Federal University, Institute of Nanotechnology, Electronics and Instrumentation  
2E Shevchenko St., Taganrog 347922, Russia*

**Tatiana A. Moiseeva**, [moisee@sfedu.ru](mailto:moisee@sfedu.ru), <https://orcid.org/0009-0008-8358-1205>

**Anna G. Safonova**, [adolgopolova@sfedu.ru](mailto:adolgopolova@sfedu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0865-4979>

**Tatiana N. Myasoedova**, [tmmyasoedova@sfedu.ru](mailto:tmmyasoedova@sfedu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-2891-7780>

**Abstract.** Nitrogen-doped carbon was derived from sorghum press cake following hydrothermal treatment. (SBET being 2668 m<sup>2</sup>/g). Hydrothermal synthesis with thiourea was used to prepare NC\_CoS and NC\_NiS composites. SEM, N<sub>2</sub> adsorption and Raman spectroscopy revealed that Co forms a crystalline sulfide phase which is spread uniformly on the carbon network, whereas Ni yields an amorphous or highly dispersed sulfide. Electrochemical tests in 1 M of KOH showed that NC\_CoS has a specific capacitance of 115 F/g at 1.3 A/g and retains 72% after 3500 cycles. In contrast, NC\_NiS exhibits only 38 F/g, similar to the initial carbon, due to the poor pseudocapacitive activity of the amorphous Ni-containing phase..

**Keywords:** sorghum press cake, metal sulfides, electrode material, electrochemical properties

**Acknowledgments.** This work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 25-23-00514 “Promising Supercapacitor Electrodes Based on Carbon Doped with Nitrogen and Transition Metal Sulfides” (<https://rscf.ru/project/25-23-00514/>) at Southern Federal University.

**For citation:** Moiseeva T. A., Safonova A. G., Myasoedova T. N. Study of composites based on cobalt and nickel sulfides with nitrogen-doped carbon obtained from sorghum biomass for supercapacitor electrodes. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 2, pp. 75–90 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-2-75-90>, EDN: NURVXR

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Современные электрохимические накопители энергии (суперконденсаторы, гибридные батареи) требуют электродных материалов, которые одновременно дают высокую удельную емкость, выдерживают длительное циклирование и остаются недорогими [1]. Среди перспективных кандидатов – сульфиды переходных металлов (MoS<sub>2</sub>, CoS, FeS, NiS). Они интересны благодаря множеству степеней окисления и богатой редокс-химии, что обеспечивает высокую псевдоемкость [2]. Но на практике их применение упирается в три проблемы: низкая электропроводность, склонность к слипанию (агломерации) и заметные изменения объема при заряде-разряде. Все это ведет к быстрой деградации электродов [3].

Один из рабочих способов обойти эти ограничения – создать композит, где наночастицы сульфида закреплены на проводящей углеродной матрице. Углеродный каркас здесь работает как минимум на три фронта: обеспечивает электронный транспорт, не дает активным частицам слипаться и смягчает механические напряжения [4, 5]. Особенно интересно использовать углерод из возобновляемого растительного сырья – это и дешево, и соответствует принципам «зеленой» химии [6].

Среди разных видов биомассы стоит выделить сорго (sorghum). Оно растет в разных климатических зонах, включая юг России, дает высокий урожай биомассы, засухоустойчиво и относится к C4-растениям (эффективный фотосинтез) [7, 8]. Жмых сорго – отход переработки – содержит лигноцеллюлозу (целлюлозу, гемицеллюлозу, лигнин). Соотношение этих компонентов можно настраивать под нужные свойства будущего углеродного материала [9]. Химическая активация (например, KOH) позволяет получать из биомассы сорго углероды с очень высокой удельной поверхностью – более 1200–2500 м<sup>2</sup>/г – и развитой пористостью. А это критически важно и для емкости двойного электрического слоя, и для равномерного нанесения активных компонентов [10, 11]. Дополнительное легирование углеродной матрицы гетероатомами (азотом) способствует улучшению смачиваемости электролитом и вносит дополнительный вклад в псевдоемкость за счет фарадеевских реакций функциональных азот- и кислородсодержащих групп [12].

Несмотря на значительное количество работ по синтезу индивидуальных сульфидов металлов и композитов на их основе, сравнительные исследования влияния природы сульфидной фазы на структурные, текстурные и электрохимические характеристики композитов с одной и той же высоко-

пористой азотированной углеродной матрицей, полученной из отечественного сырья (жмыха сорго), представлены в литературе недостаточно. Особый интерес представляет выявление корреляций между степенью кристалличности и дисперсностью сульфидной фазы и итоговыми электрохимическими параметрами материала

Целью настоящей работы являлся синтез композитов на основе сульфидов переходных металлов (Co, Ni) и азотированного углерода, полученного из жмыха сорго, выращенного в России, а также систематическое исследование влияния природы металла на морфологию, фазовый состав, пористую структуру и электрохимические свойства полученных материалов в щелочном электролите.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### *Подготовка жмыха сорго*

Жмых сорго промывали бидистиллированной водой до устранения любых остатков сахара. После промывки сушили при температуре  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. Далее жмых измельчали в порошок. 20 г порошка заливали  $100 \text{ см}^3$  5%-ного раствора KOH и нагревали до температуры  $90 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Полученную смесь охлаждали до комнатной температуры  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ , после чего реакцию смесь отфильтровывали для отделения порошка. Полученный порошок тщательно промывали бидистиллированной водой до нейтральной pH  $\sim 7$ , повторно заливали  $100 \text{ см}^3$  5%-ного раствора KOH и нагревали до температуры  $90 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Далее повторяли этапы с охлаждением, фильтрованием и промывкой порошка. Полученный порошок высушивали при  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 6 часов.

### *Синтез азотированного углерода, легированного азотом*

В качестве метода получения углерода, легированного азотом (NC), был вы-

бран метод гидротермального синтеза. Для приготовления реакционной смеси в коническую колбу на  $100 \text{ см}^3$  помещали 2.0 г подготовленного жмыха сахарного тростника и заливали  $40 \text{ см}^3$  раствора мочевины (0.66 M). Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке (700 об./мин) в течение 30 мин. Далее смесь помещали в автоклав и нагревали до  $160 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. После чего автоклав охлаждали до комнатной температуры  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ . Полученный материал отфильтровывали с применением фильтра «синяя лента» и тщательно промывали этиловым спиртом и бидистиллированной водой. Отфильтрованный материал высушивали при  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. По окончании сушки материал помещали в трубчатую печь и нагревали до  $800 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в среде азота.

### *Синтез композитов на основе сульфидов металлов и азотированного углерода*

Для получения композитов сульфид металла – азот-легированный углерод (NC\_CoS, NC\_NiS) навеску 0.1 г углеродного материала, допированного азотом (NC), смешивали с  $20 \text{ см}^3$  раствора соли металла и  $20 \text{ см}^3$  0.04 M раствора тиомочевины. В качестве прекурсоров металлов использовали  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; содержание металла в растворе составляло 30 мас.% по отношению к массе углеродной матрицы. Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке при 700 об./мин в течение 60 мин, после чего переносили в автоклав и выдерживали при температуре  $210 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. По окончании гидротермальной обработки автоклав охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся продукт многократно промывали этиловым спиртом и бидистиллированной водой методом декантации, а затем центрифугировали (1000 об./мин, 15 мин) для полного отделения твердой фазы. Полученный композит сушили при  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.

### Изготовление электродов

Следующим этапом было формирование электродов на основе полученных порошков. Для приготовления активной массы использовали ранее полученный порошок и поливинилиденфторид (ПВДФ) в соотношении 9:1. Навеску порошка и ПВДФ растворяли в N-метилпирролидоне (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO). Полученный раствор тщательно перемешивали стеклянной палочкой до полного растворения ПВДФ. Далее полученную массу наносили на подложки из никелевой пены размером 30 x 10 мм<sup>2</sup>, предварительно обработанную 10%-ным раствором HCl. После нанесения подложки с материалом сушили при комнатной температуре 20 ± 5°C в течение 12 часов.

### Характеризация образцов

Удельную поверхность и пористую структуру образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе 3Flex (Micromeritics, США). Фазовый состав подтверждали методом рамановской спектроскопии с использованием микроскопа-рамановского спектрометра DXR 3xi (Thermo Fisher Scientific, США) (лазер с длиной волны 532 нм, мощность 5 мВт). Морфологический анализ проводили с использо-

ванием сканирующей электронной микроскопии (Nova Nanolab 600, Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды), совмещенной с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДА) (Edax Ametek Genesis, DAX (АМТЕК Inc.), Мауа, Нью-Джерси, США).

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-45X (ООО «Элинс», Россия). В качестве электролита применяли 1 М раствор KOH. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод с электролитическим мостиком, противоэлектродом – углеродная пластина. Все измерения выполняли при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование морфологии поверхности

Сравнительный анализ СЭМ-изображений композитных порошков (рис. 1) позволяет заключить, что структура образцов представлена преимущественно протяженными углеродными нитями, содержащими включения металлических частиц. В образце с добавлением сульфида кобальта наблюдается равномерное распределение его частиц по поверхности углеродных нитей (рис. 1, а). На СЭМ-изображении компо-

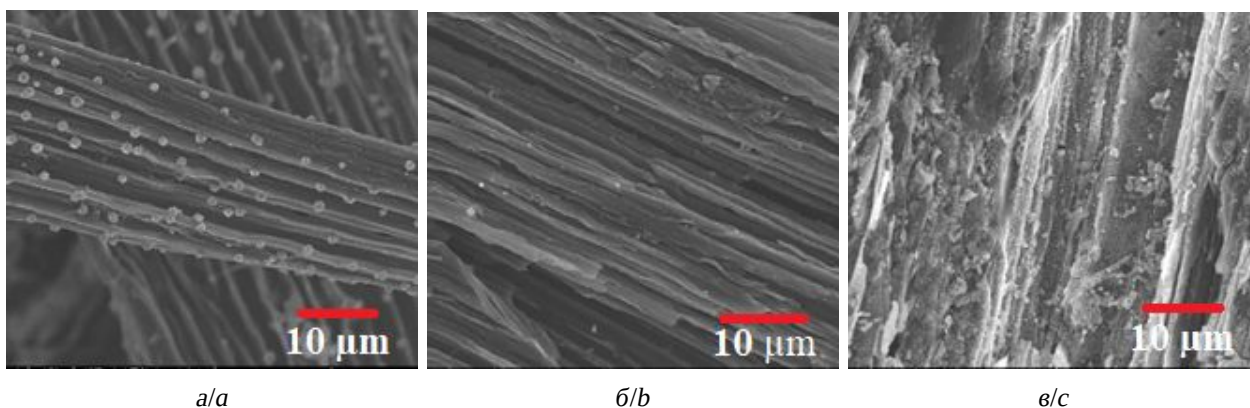


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов на основе азотированного углерода и сульфидов металлов: а – NC\_CoS; б – NC\_NiS; в – NC

Fig. 1. SEM images of the samples of nitrogen-doped carbon and metal sulfide composites: а – NC\_CoS; б – NC\_NiS; с – NC

зита NC\_NiS не наблюдается выраженных кристаллических включений; морфология близка к поверхности исходного углерода NC.

#### Исследование удельной поверхности

Согласно литературным источникам, удельная поверхность углерода, получаемого из жмыха сахарного тростника или сорго, может варьироваться от примерно 500 м<sup>2</sup>/г до более чем 3500 м<sup>2</sup>/г в зависимости от метода активации, температуры и используемых реагентов [13, 14]. Высокая площадь поверхности, часто превышающая 2500 м<sup>2</sup>/г, достигается с помощью химической активации такими веществами, как КОН или водяной пар, при высоких температурах [15]. В нашем случае гидроксид калия использовался на подготовительном этапе, а сам процесс сжигания осуществлялся в присутствии тиомочевины при температуре 800°C. Как видно из табл. 1, удельная поверхность углерода довольно высокая и составляет 2668 м<sup>2</sup>/г. При добавлении металлов наблюдается ее значительное уменьшение.

**Таблица 1 / Table 1**

Результаты исследования удельной поверхности и пористости образцов

Study results of specific surface area and porosity of the samples

Образец / Sample	NC	NC_CoS	NC_NiS
Удельная площадь поверхности (БЭТ), м <sup>2</sup> /г / Specific surface area (BET), m <sup>2</sup> /g	2668	1251	1899
Суммарный объем пор при адсорбции (БДХ), см <sup>3</sup> /г / Total pore volume by adsorption (BJH), cm <sup>3</sup> /g	2.8	13	2.0

Из данных распределения пор по размерам (рис. 2) видно, что все полученные образцы являются мезопористыми с размерами преимущественно от 2 до 20 нм. Динамика изменения объема пор коррелирует с изменением удельной поверхности. Наибольшее снижение объема пор наблюдается

для NC\_CoS, что может быть связано с заполнением пор сульфидной фазой.

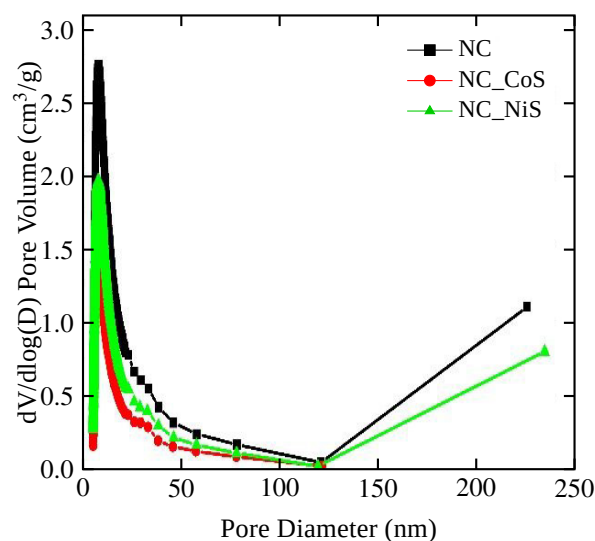


Рис. 2. Распределение пор по размерам в синтезированных материалах (цвет онлайн)

Fig. 2. Pore size distribution in the synthesized materials (color online)

Частичная потеря поверхности при формировании композита является важным технологическим параметром и должна учитываться при оптимизации соотношения «углеродная матрица – активная сульфидная фаза» для целевых применений, где необходим баланс между высокой удельной поверхностью и содержанием активного компонента.

#### Рамановская спектроскопия

Рамановские спектры демонстрируют характерные для неупорядоченных (аморфных) углеродных материалов полосы: D-полосу (около 1340–1360 см<sup>-1</sup>), связанную с дефектами и нарушением симметрии в графитоподобных структурах, и G-полосу (около 1590–1600 см<sup>-1</sup>), соответствующую колебаниям атомов углерода в sp<sup>2</sup>-гибридизованных шестичленных кольцах (табл. 2, рис. 3) [16].

В спектре исходного материала NC, помимо основных D- и G-полос и их обертонов (~2800 см<sup>-1</sup>), идентифицирован отчетливый пик при 824 см<sup>-1</sup>. Данный сиг-

Таблица 2 / Table 2

Положение пиков на рамановских спектрах синтезированных образцов

The position of the peaks in Raman spectra of the synthesized samples

Наименование образца / Sample name	$D \text{ cm}^{-1} / D \text{ cm}^{-1}$	$G \text{ cm}^{-1} / G \text{ cm}^{-1}$	$I_D/I_G$	Дополнительные пики, $\text{cm}^{-1}$ / Additional peaks, $\text{cm}^{-1}$
NC	1340	1590	099	2800 Широкий пик / Broad peak 824
NC_NiS	1350	1590	093	2860 Широкий пик / Broad peak
NC_CoS	1360	1600	091	670 502 475

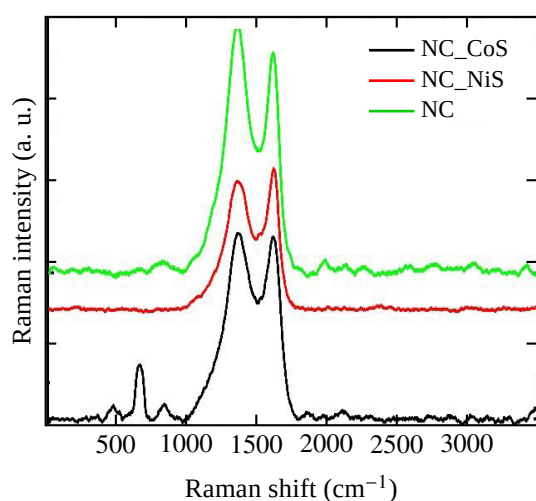


Рис. 3. Рамановские спектры синтезированных образцов (цвет онлайн)

Fig. 3. Raman spectra of the synthesized samples (color online)

нал может быть связан с несколькими явлениями, характерными для функционализированных углеродных материалов из биомассы:

- 1) наличием гетероатомов (преимущественно кислорода) в углеродной матрице, чьи колебания (например, деформационные колебания C–O–C связей в эпоксидных или эфирных группах) могут проявляться в этой области [17, 18];
- 2) колебаниями, связанными с границами наноразмерных графитоподобных доменов или специфическими дефектами решетки [19, 20];

3) обертоные или комбинационные моды углеродного каркаса низкого порядка.

Пик в районе  $824 \text{ cm}^{-1}$  указывает на то, что углеродная матрица имеет сложную и функционализированную структуру. В спектрах композитов этот пик, как правило, не виден – либо он исчезает, либо его перекрывают более сильные сигналы от металлосодержащих фаз. Это косвенно говорит о том, что данные фазы могут взаимодействовать с функциональными группами на поверхности углерода [21].

Отношение интенсивностей  $I_D/I_G$ , которое обычно используют как меру структурного беспорядка, у всех образцов оказалось близким к единице. Это означает, что исходный углерод NC, полученный из биомассы, имеет высокую дефектность и нанокристаллическую структуру – в целом такое поведение типично для подобных материалов. Небольшие изменения этого отношения в композитах показывают, что модификация металлами не меняет кардинально степень графитизации углеродного каркаса, хотя локально на его упорядоченность может повлиять.

Анализ дополнительных пиков в низкочастотной области спектра позволяет идентифицировать введенные фазы. Для образцов NC и NC\_NiS характерно наличие широкого пика в области  $\sim 2800\text{--}2860 \text{ cm}^{-1}$  (обертонная зона), подтверждающего чисто углеродную природу NC и отсутствие выраженных кристаллических фаз никеля в спек-

тре композита NC\_NiS в исследуемом диапазоне. Фаза никеля, вероятно, находится в высокодисперсном или аморфном состоянии. Наличие набора четких пиков при 670, 502 и 475  $\text{см}^{-1}$  на спектре образца NC\_CoS является прямым свидетельством формирования кристаллической фазы. Эти пики могут соответствовать оксидам кобальта (например,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , для которого характерны полосы  $\sim 690$ ,  $\sim 520$  и  $\sim 480 \text{ см}^{-1}$  [22, 23]) или сульфидам кобальта [24, 25]. Данный факт указывает на наиболее выраженную кристалличность введенной фазы среди всех исследуемых композитов.

Обнаруженные структурные особенности хорошо объясняют изменения в удельной поверхности и пористости, описанные ранее.

#### Элементный анализ

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. При одинаковой массовой загрузке прекурсоров металлов содержание кобальта в композите NC\_CoS составило 19 ат.%, тогда как содержание никеля в NC\_NiS – лишь около 6 ат.%. Азот был обнаружен только в образце NC\_CoS – 2.1 ат.%; в исходном углероде NC и в композите NC\_NiS содержание азота находи-

лось ниже предела обнаружения метода ( $\sim 1\text{--}2$  ат.%) (табл. 3).

Это расхождение может объясняться несколькими факторами, описанными в литературе. Во-первых, показано, что при гидротермальном синтезе с использованием тиомочевины формирование сульфидов никеля и кобальта и их последующая кристаллизация могут протекать по-разному [26]. Предполагаемый механизм включает образование растворимых тиокомплексов, что особенно характерно для никеля [27]. Во-вторых, существует общая проблема потери коллоидных частиц при центрифугировании в процессе очистки [28]; именно такая высокодисперсная форма в случае никеля может не осаждаться и удаляться при промывке. В-третьих, ионы  $\text{Co}^{2+}$ , как правило, образуют более стабильные комплексы с азот- и кислород-содержащими лигандами по сравнению с  $\text{Ni}^{2+}$ , что является общей закономерностью координационной химии [29]; это, вероятно, способствует лучшему закреплению кобальта на функционализированной поверхности углерода.

#### Исследование электрохимических свойств

Электрохимическое поведение синтезированных материалов изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА)

Таблица 3 / Table 3

Результаты элементного анализа образцов  
Results of the EDX analysis of the samples

Элемент / Element	NC		NC_Ni		NC_Co	
	Мас.% / Wt.%	Ат.% / At.%	Мас.% / Wt.%	Ат.% / At.%	Мас.% / Wt.%	Ат.% / At.%
C	68.7	78.2	81.8	90.4	62.7	82.3
O	20.6	17.6	7.7	6.4	4.9	4.8
N	–	–	–	–	1.9	2.1
Na	0.7	0.4	–	–	–	–
Mg	0.2	0.1	–	–	–	–
Si	0.3	0.1	–	–	–	–
S	2.9	1.2	4.5	1.8	11.7	5.8
K	6.4	2.2	–	–	–	–
Ca	0.3	0.1	–	–	–	–
Ni	–	–	6.0	1.4	–	–
Co	–	–	–	–	18.8	5.0

в трехэлектродной ячейке с использованием 1М КОН в качестве электролита в интервале потенциалов от  $-0.2$  до  $0.6$  В (отн. Ag/AgCl) при различных скоростях развертки потенциала. Полученные кривые для образцов NC, NC\_NiS и NC\_CoS при скорости 10 мВ/с представлены на рис. 4.

Чистый углеродный образец демонстрирует пару пиков ( $375/264$  мВ), связанную с окислительно-восстановительными реакциями его кислород- и азотсодержащих функциональных групп (например, хинон/гидрохиноновых пар) [12]. В композитах эти пики сохраняются с небольшим смещением, подтверждая, что электрохимический отклик является суммарным вкладом фарадеевских процессов на углероде и сульфидах металлов (рис. 4, в).

При введении сульфида никеля общий вид вольтамперограммы (рис. 4, б) и положение пиков изменяются незначительно по сравнению с исходным углеродом. Анодный пик фиксируется при  $\sim 340$  мВ, катодный – при  $\sim 240$  мВ. Сохранение потенциалов пиков, близких к таковым для NC, и отсутствие существенного роста токов позволяют предположить, что никельсодержащая фаза находится в высокодисперсном или аморфном состоянии и не формирует развитой электрохимически активной поверхности. Это согласуется с данными раманов-

ской спектроскопии, где не наблюдалось характерных пиков кристаллических сульфидов никеля. В таком композите вклад псевдоемкости от NiS минимален, и отклик определяется в основном углеродной матрицей.

У композита с кобальтом (рис. 4, а) картина меняется: на ЦВА-кривой появляются четкие и интенсивные окислительно-восстановительные пики. Это прямо указывает на то, что в материале сформировалась электрохимически активная кристаллическая фаза. При скорости развертки 10 мВ/с анодный пик находится примерно при 375 мВ, катодный – при 225 мВ. И главное – плотность тока заметно выросла: анодный ток достигает 1.5 А/г, катодный – тоже 1.5 А/г. Это почти в два раза выше, чем у NC и NC\_NiS. Следовательно, кобальтсодержащая фаза дает эффективный вклад в псевдоемкость.

Разность потенциалов между пиками ( $\Delta E \approx 150$  мВ) у композита с кобальтом несколько больше, чем у NC. Возможно, это связано с более крупными кристаллитами или с особенностями кинетики переноса заряда внутри сульфидной фазы. Но высокие токи говорят о том, что активный материал хорошо контактирует с проводящей углеродной матрицей и его электрохимическая активность находится на высоком уровне.

Исследование электрохимического поведения методом циклической вольтампе-

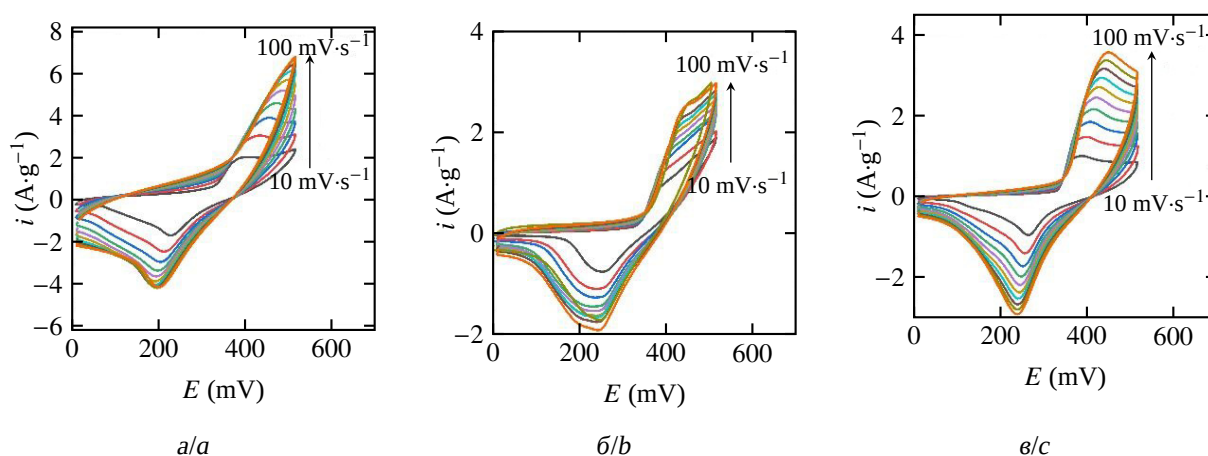


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы: а – NC\_CoS; б – NC\_NiS; в – NC (цвет онлайн)

Fig. 4. Cyclic voltammograms: a – NC\_CoS; b – NC\_NiS; c – NC (color online)

рометрии в широком диапазоне скоростей развертки потенциала выявило характерные особенности, присущие квазиобратимым редокс-процессам. Так, с увеличением скорости развертки наблюдается предсказуемое смещение пиков анодного и катодного токов. Важно отметить, что для композита NC\_CoS форма вольтамперных кривых практически не искажается даже при высоких скоростях сканирования, что свидетельствует о низком

внутреннем сопротивлении и высокой скорости переноса заряда.

Исследование заряд-разрядных характеристик осуществлялось в трехэлектродной ячейке относительно Ag/AgCl в растворе 1М КОН. Выбранный диапазон токов зависел от типа электрода. Кривые заряда-разряда представлены на рис. 5, а–в, а зависимости удельной емкости от плотности тока – на рис. 5, г.

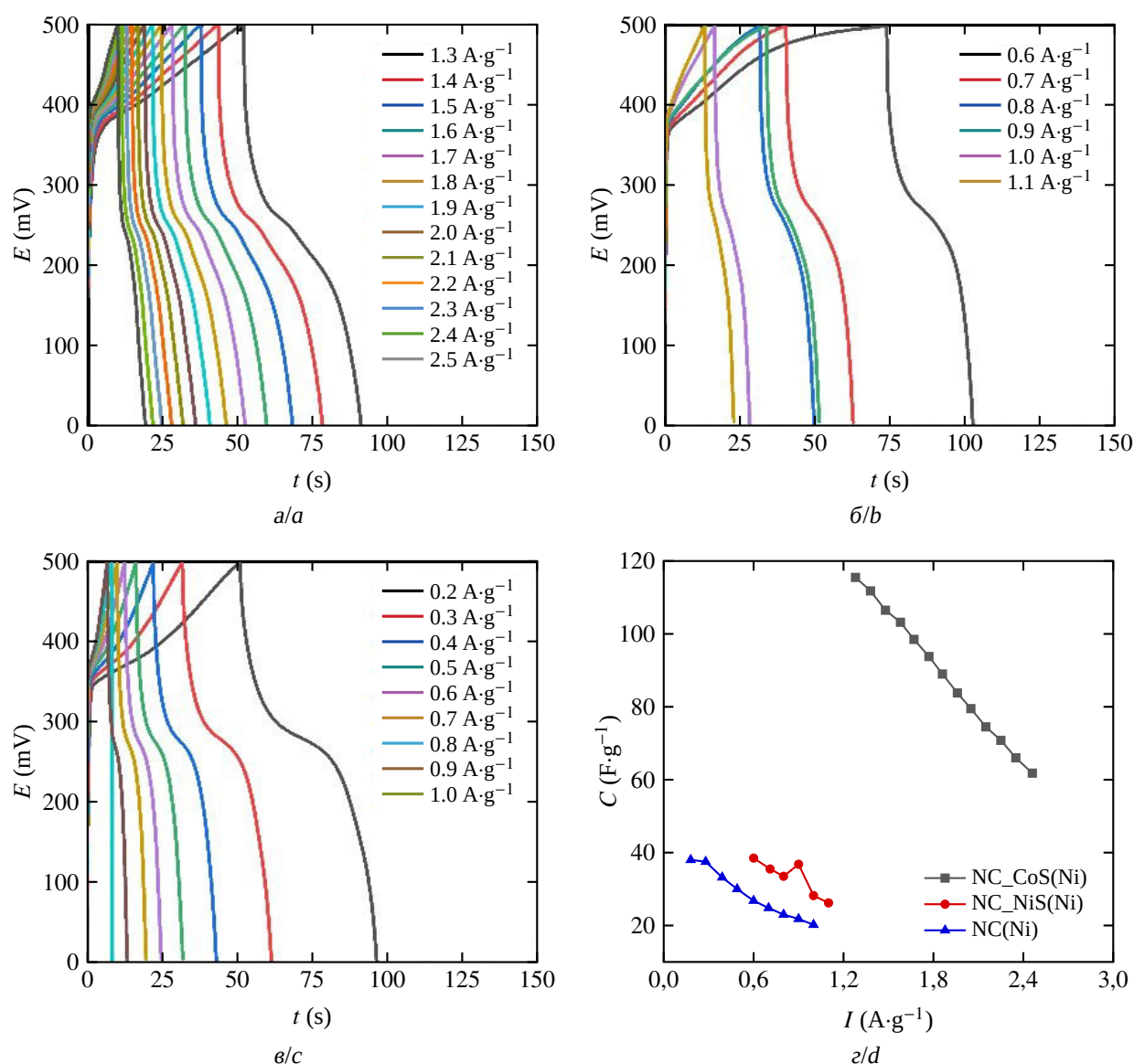


Рис. 5. Заряд-разрядные кривые: а – NC\_CoS; б – NC\_NiS; в – NC; г – кривые зависимости емкости от плотности тока (цвет онлайн)

Fig. 5. Charge-discharge curves: NC\_CoS (a); NC\_NiS (b); NC (c); specific capacitance dependence curves on the current density (d) (color online) (color online)

Расчет удельной емкости производился на единицу массы активного материала по формуле

$$Cg = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta U \cdot m},$$

где  $I/m$  – плотность тока, А/г;  $\Delta t$  – время разряда, с;  $\Delta U$  – окно потенциалов.

Электрод на основе NC демонстрирует зарядно-разрядное поведение, характерное для материалов со смешанным механизмом накопления заряда. Разрядные кривые не являются строго линейными и содержат участки с изменением наклона, что согласуется с наличием двух четких окислительно-восстановительных пиков на циклических вольтамперограммах (см. рис. 4, в) и указывает на вклад псевдоемкости, обусловленный азот- и кислородсодержащими функциональными группами [12, 30]. При минимальной плотности тока 0.3 А/г удельная емкость NC составляет 38 Ф/г. С увеличением плотности тока до 1.0 А/г емкость закономерно снижается вследствие диффузионных ограничений и недостаточного времени для протекания фарадеевских реакций поверхностных групп.

Введение сульфида никеля в углеродную матрицу не приводит к ожидаемому росту емкости. При плотности тока 0.6 А/г удельная емкость NC\_NiS составляет 38 Ф/г, что практически совпадает со значением для чистого углерода. Форма зарядно-разрядных кривых и положение площадок близки к наблюдаемым для NC, что согласуется с данными циклической вольтамперометрии, где пики NC\_NiS фиксируются практически при тех же потенциалах, что и для NC (см. рис. 4, б). Полученные результаты однозначно свидетельствуют об отсутствии существенного псевдоемкостного вклада никельсодержащей фазы. Это согласуется с данными рамановской спектроскопии, в которых характеристические пики кристаллических сульфидов никеля не обнаружены. Предположительно, в условиях синтеза формируется аморфная или высокодисперсная фаза, которая либо электрохимически неактив-

на, либо не имеет достаточного электрического контакта с токосъемником [3]. Таким образом, в композите NC\_NiS емкостные характеристики определяются преимущественно углеродной матрицей, а сульфид никеля выступает в роли инертного наполнителя, не оказывая заметного влияния на величину емкости. Кроме того, низкое фактическое содержание никеля и отсутствие азота в NC\_NiS полностью объясняют его электрохимическое поведение, практически неотличимое от чистого углерода NC.

Принципиально иные электрохимические характеристики наблюдаются для образца, содержащего кобальт. Диапазон рабочих плотностей тока для NC\_CoS существенно расширен по сравнению с NC и NC\_NiS и составляет от 1.3 до 2.5 А/г (см. рис. 5, б). Уже при плотности тока 1.3 А/г удельная емкость достигает 115 Ф/г, что в три раза превышает емкость чистого углерода. Зарядно-разрядные кривые NC\_CoS характеризуются протяженными плато в области разряда, что свидетельствует о преобладании псевдоемкостного механизма накопления энергии, связанного с фарадеевскими процессами в кристаллической фазе CoS/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. На циклических вольтамперограммах наблюдаются четкие редокс-пики, смещенные по сравнению с NC: анодный пик при 375 мВ, катодный – при 225 мВ, что подтверждает определяющий вклад кобальтсодержащей фазы в общую емкость композита.

Увеличение удельной емкости и расширение рабочего диапазона плотностей тока у композита NC\_CoS объясняется не одной причиной, а их сочетанием. Во-первых, в материале формируется хорошо структурированная кобальтсодержащая фаза. Кристаллическое состояние кобальтсодержащей фазы подтверждается рамановскими спектрами: видны четкие пики при 670, 502 и 475 см<sup>-1</sup>. Такая структура допускает обратимые редокс-переходы Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>, а они, как известно, дают высокую теоретическую емкость [3].

Что касается азот-легированной углеродной матрицы, то ее удельная поверхность снизилась до  $1251 \text{ м}^2/\text{г}$ , но она по-прежнему работает как эффективный токосборный каркас. Матрица обеспечивает надежный электрический контакт между частицами активного материала и токосъемником, что является необходимым условием псевдоемкостного поведения. Важна и морфология композита. По данным сканирующей электронной микроскопии, частицы CoS распределены по поверхности углеродных нитей равномерно, крупных агломератов нет. Благодаря этому формируется развитая граница раздела электрод–электролит, и ионный транспорт ускоряется.

В итоге именно сочетание перечисленных факторов – кристалличность активной фазы, сохранение проводящего каркаса и оптимальная морфология – позволяют достичь высокой емкости и стабильности электрохимических характеристик NC\_CoS в широком диапазоне плотностей тока.

Долговременная стабильность является критическим параметром для электродных материалов на основе сульфидов переходных металлов, поскольку они подвержены деградации из-за объемных изменений и частичного растворения активной фазы в процессе циклирования [3, 30]. Исследование циклической стабильности полученных электродов проводили в гальваностатическом режиме в течение 3500 циклов в 1М КОН. Плотности тока выбирали индивидуально для каждого образца (табл. 4), чтобы обеспечить корректное сравнение при сопоставимых условиях тестирования.

Полученные данные демонстрируют, что характер деградации определяется прежде всего природой и структурным состоянием сульфидной фазы. Несмотря на то, что углеродная матрица, выступая в роли проводящего носителя, обеспечивает транспорт электронов и фиксацию частиц, сама она не способна кардинально изменить внутреннюю стабильность активного компонента, если сам сульфид склонен к деградации или находится в электрохимически неактивной форме.

Лучшие результаты показывает образец NC\_CoS. Его начальная емкость –  $60 \text{ Ф/г}$ , а после 3500 циклов сохраняется 72%. Из этого следует, что кристаллическая фаза кобальта (CoS/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) достаточно стабильна и структурно гибка, чтобы выдерживать многократные циклы внедрения и извлечения ионов.

Согласно литературным данным, кристаллические сульфиды и оксиды кобальта способны к обратимым фазовым переходам с относительно небольшими объемными изменениями, что обеспечивает их повышенную циклическую стабильность по сравнению с аморфными аналогами [24, 25]. Углеродная матрица в данном случае выполняет вспомогательную функцию, обеспечивая токоотвод и предотвращая агломерацию частиц, но именно кристалличность кобальтсодержащей фазы является ключевым фактором стабильности.

Образец NC\_NiS демонстрирует принципиально иное поведение. Его начальная емкость ( $26 \text{ Ф/г}$ ) практически не отличается от чистого углерода, а стабильность (58%)

Таблица 4 / Table 4

Циклическая стабильность электродов на основе азотированного углерода  
Cyclic stability of nitrogen-doped carbon electrodes

Наименование образца / Sample name	Начальная емкость, Ф/г / Initial capacitance, F/g	Емкость после 3500 циклов, Ф/г / Capacitance after 3500 cycles, F/g	Ток заряда-разряда, А/г / Charge-discharge current, A/g	Сохранение емкости, % / Capacity retention, %
NC_CoS	60	43	1.5	~72
NC_NiS	26	19	0.7	~58
NC	26	15	0.5	~56

лишь незначительно выше. Для аморфных сульфидов переходных металлов характерна пониженная электрохимическая активность и нестабильность при циклировании из-за неконтролируемого растворения и необратимых фазовых переходов [25]. Дальнейшая оптимизация условий синтеза для никельсодержащих композитов должна быть направлена на увеличение выхода активной фазы, например, путем увеличения концентрации тиомочевины или использования более сильных восстановителей, а также на поиск условий, в которых никель проявил бы каталитическую активность в процессах азотирования углеродной матрицы.

В работе [30] показано, что только формирование кристаллической фазы  $\alpha$ -NiS в углеродной матрице позволяет достичь высокой стабильности (около 100% после 2000 циклов), тогда как неконтролируемый рост частиц приводит к быстрой деградации. В нашем случае никельсодержащая фаза, по-видимому, не обладает развитой редокс-химией, и циклирование протекает по механизму, близкому к углеродному.

Углерод NC, как и следовало ожидать, показывает невысокую стабильность (56%) и низкую емкость (26 Ф/г). Для азотированных углеродных материалов это обычное дело: гетероатомы (азот, кислород) дают прирост псевдоемкости за счет фарадеевских реакций, но одновременно служат центрами необратимых процессов, что со временем ведет к деградации поверхности и потере емкости [12].

Поскольку углеродная матрица не способна серьезно влиять на внутреннюю стабильность сульфидной фазы, главное направление дальнейших исследований – управление кристаллическостью и морфологией самого сульфида. Для никельсодержащих композитов нужно менять условия синтеза (температуру, давление, соотношение реагентов), чтобы получить кристаллическую фазу NiS или  $Ni_3S_4$  – только тогда удастся реализовать псевдоемкостный потенциал никеля. Для композитов на основе сульфида кобальта текущие условия уже близки

к оптимальным. Улучшение характеристик возможно за счет варьирования содержания сульфида, чтобы поднять абсолютные значения емкости без потери стабильности. Кроме того, перспективно легирование сульфидной фазы или получение биметаллических сульфидов (скажем,  $CoNi_2S_4$ ) [31].

#### *Спектроскопия электрохимического импеданса*

Кинетику электродных процессов и вклад разных составляющих импеданса оценивали по измерениям электрохимического импеданса. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с 1М КОН в частотном диапазоне от 50 кГц до 0.1 Гц и при амплитуде переменного сигнала 10 мВ (рис. 6). Спектры обрабатывали в программе EIS Analyser 9. Погрешность аппроксимации не превышала 5%. На рис. 6 приведены спектры Найквиста, а в табл. 5 – параметры элементов эквивалентных схем.

Спектр образца NC адекватно описывается схемой  $R1 + (CPE1 \parallel W_{s1}) + W_{01}$ . Омическое сопротивление  $R1$  составляет 0.54 Ом. Емкость двойного электрического слоя (ДЭС) на развитой поверхности углеродной матрицы моделируется элементом фазового сдвига  $CPE1$ . Значение показателя степени  $n1 = 0.89$  ( $P1 = 0.0005$ ) указывает на энергетическую неоднородность поверхности, характерную для пористых углеродных структур. Вклад псевдоемкости, обусловленный наличием азот- и кислородсодержащих функциональных групп, описывается элементом Варбурга с ограниченной диффузией  $W_{s1}$  ( $W_{sr1} = 13$ ,  $W_{sc1} = 2.22$ ), подключенным параллельно емкости ДЭС. Завершает схему элемент Варбурга с открытым концом  $W_{01}$  ( $W_{or1} = 1.46$ ,  $W_{oc} = 0.12$ ), отражающий диффузионные ограничения в мезопористой структуре материала.

Для образца NC\_NiS была применена модифицированная схема  $R1 + (CPE \parallel (R2 + W1 + W_{01}))$ . Наблюдаемое увеличение омического сопротивления до  $R1 = 0.67$  Ом может быть следствием частичной блоки-

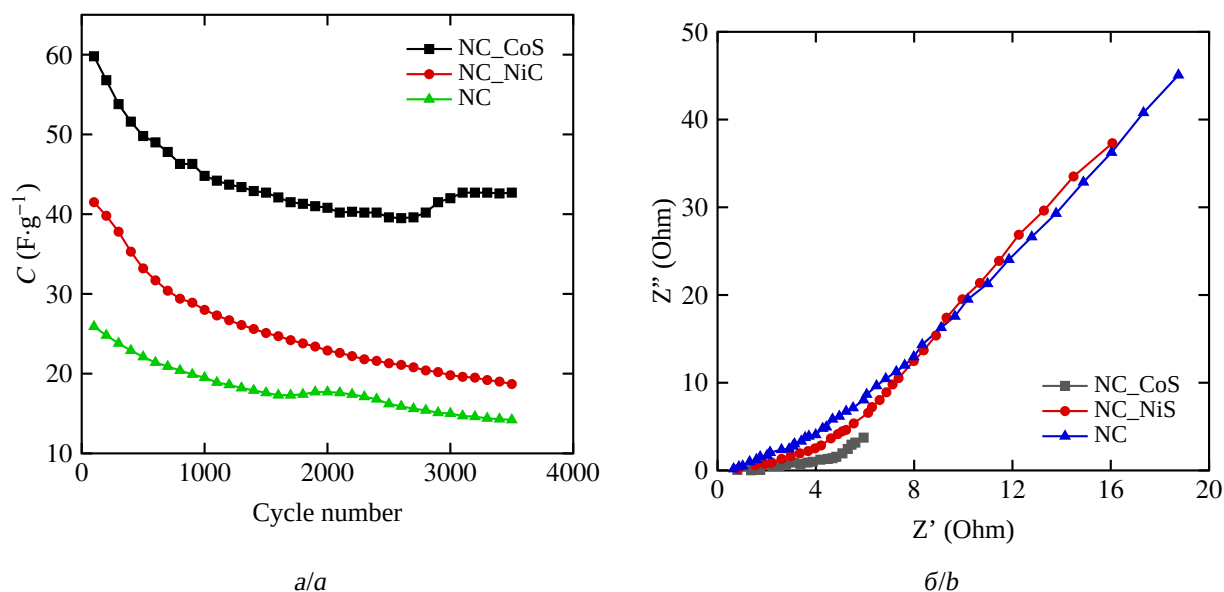


Рис. 6. Стабильность электродов (а); кривые Найквиста (б) (цвет онлайн)

Fig. 6. Stability of electrodes (a); Nyquist plots synthesized sample (b) (color online)

Таблица 5 / Table 5

Параметры элементов эквивалентных схем  
Parameters of the elements of equivalent circuits

Параметры эквивалентной схемы / Equivalent circuit parameters	NC	NC_NiS	NC_CoS
R1	0.54	0.67	0.66
R2	–	0.84	5.42
W1	–	8.59	–
P1	0.0005	0.0005	–
n1	0.89	0.99	–
Wor1	1.46	6.36	6.29
Worc	0.12	0.428	5.65
Wsr1	13	–	13.4
Wsc1	2.22	–	2.47

Примечание. R – омическое сопротивление (Ом); CPE – элемент постоянного фазового сдвига (P1 – емкостная составляющая элемента постоянного фазового сдвига ( $C \cdot s^{n-1}$ ), n1 – безразмерный коэффициент, показывает, насколько поведение реального электрода отклоняется от поведения идеального конденсатора); Wo – элемент Варбурга с открытым концом (Wor1 – сопротивление,  $\Omega \cdot s^{-1/2}$ ; Worc – емкость,  $F \cdot s^{n-1}$ ); Ws – элемент Варбурга с ограниченной диффузией (параметр Wsr1 – сопротивление Варбурга ( $\Omega \cdot s^{-1/2}$ ), параметр Wsc1 – ёмкость Варбурга ( $F \cdot s^{-1/2}$ )).

Note. R – ohmic resistance ( $\Omega$ ); CPE – constant phase element (P1 – capacitive component of the constant phase element ( $C \cdot s^{n-1}$ ), n1 – dimensionless coefficient showing how much the behavior of a real electrode deviates from that of an ideal capacitor); Wo – open-ended Warburg element (Wor1 – resistance,  $\Omega \cdot s^{-1/2}$ ; Worc – capacitance,  $F \cdot s^{n-1}$ ); Ws – short-circuit (finite-length) diffusion Warburg element (parameter Wsr1 – Warburg resistance ( $\Omega \cdot s^{-1/2}$ ), parameter Wsc1 – Warburg capacitance ( $F \cdot s^{-1/2}$ )).

ровки пор аморфными частицами сульфида никеля. Элемент СРЕ ( $P1 = 0.0005$ ,  $n1 = 0.99$ ) с показателем  $n1 = 0.99$  свидетельствует о существенном повышении гомогенности поверхности после модификации. Сопротивление переноса заряда  $R2$  составило  $0.84 \text{ Ом}$ , что сопоставимо с показателями чистого углерода. Это подтверждает аморфное состояние фазы NiS, которая не формирует развитой электрохимически активной границы раздела. Сложный характер диффузии ионов в пористом пространстве, стесненном частицами никеля, подчеркивается последовательным включением классического элемента Варбурга  $W1$  (коэффициент  $8.59$ ) и элемента с открытым концом  $W_{01}$  ( $W_{01} = 6.36$ ,  $W_{01c} = 0.428$ ).

Импедансное поведение композита NC\_CoS наиболее точно аппроксимируется схемой  $R1 + (R2 \parallel W_{s1}) + W_{01}$ . Значение  $R1 = 0.66$  коррелирует с данными для никельсодержащего образца, однако сопротивление переноса заряда  $R2$  значительно выше и достигает  $5.42 \text{ Ом}$ . Вероятно, это обусловлено формированием более крупных кристаллитов кобальтсодержащих фаз CoS/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, создающих дополнительный потенциальный барьер на границе раздела фаз. Несмотря на затрудненный перенос заряда, кристаллическая фаза кобальта обеспечивает значительный псевдоемкостной вклад, что отражается параметрами элемента  $W_{s1}$  ( $W_{sr1} = 13.4$ ,  $W_{sc1} = 2.47$ ). Характер диффузионных процессов в данном образце претерпевает качественные изменения: параметр  $W_{01c}$  элемента  $W_{01}$  достигает  $5.65$ , что на порядок выше аналогичных значений для NC ( $0.12$ ) и NC\_NiS ( $0.428$ ). Это указывает на существенную перестройку механизма ионного транспорта при переходе к кристаллической структуре активного компонента.

Полученные импедансные характеристики хорошо коррелируют с результатами гальваностатических измерений. Высокое сопротивление переноса заряда в NC\_CoS компенсируется значительным псевдоемкостным вкладом, что в итоге обеспечивает максимальную удельную емкость и наилуч-

шую стабильность при циклировании. Для NC\_NiS, напротив, низкое сопротивление переноса заряда не сопровождается развитой псевдоемкостью из-за аморфности никельсодержащей фазы, а выявленные диффузионные ограничения приводят к снижению емкости и ускоренной деградации ( $58\%$ ). Чистый углерод NC занимает промежуточное положение, его импедансные характеристики определяются исключительно свойствами азотированной матрицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы успешно реализован подход к созданию гибридных электродных материалов на основе сульфидов переходных металлов (Co, Ni) и высокопористого азотированного углерода, полученного из жмыха сорго – доступного и возобновляемого сырья, культивируемого в России. Показано, что исходная углеродная матрица характеризуется высокой удельной поверхностью ( $2668 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и развитой мезопористой структурой, что создает благоприятные условия для закрепления сульфидной фазы и транспорта ионов.

Установлено, что природа металла определяет структурные особенности формируемых композитов. Для кобальтсодержащего образца характерно образование кристаллической сульфидной фазы, равномерно распределенной на углеродных нитях, что подтверждается данными рамановской спектроскопии (характеристические пики при  $670$ ,  $502$  и  $475 \text{ см}^{-1}$ ). У никеля сульфидная фаза получается аморфной или высокодисперсной – в спектрах комбинационного рассеяния четких сигналов от нее нет.

Электрохимия этих двух композитов различается принципиально. NC\_CoS дает выраженные редокс-пики на циклических вольтамперограммах и высокую удельную емкость ( $115 \text{ Ф/г}$  при  $1.3 \text{ А/г}$ ) – это заслуга кристаллической фазы кобальта, которая эффективно работает на псевдоемкость. Стабильность при циклировании ( $72\%$  после  $3500$  циклов) говорит о том, что кри-

сталлическая структура устойчива. Совсем иначе ведет себя NC\_NiS: прироста емкости по сравнению с чистым углеродом почти нет (38 Ф/г), и электрохимический отклик в основном определяется самой углеродной матрицей. По данным импеданса, у NC\_CoS сопротивление переноса заряда выше (5.42 Ом), но это компенсируется большим вкладом псевдоемкости. А у NC\_NiS сопротивление переноса минимальное (0.84 Ом), зато развитой фарадеевской активности нет

Полученные результаты позволяют заключить, что эффективность композита «сульфид металла/азотированный углерод из сорго» определяется прежде всего способностью сульфидной фазы к кристаллизации и ее собственной редокс-активностью. Углеродная матрица, обладая высокой проводимостью и развитой поверхностью, выпол-

няет ключевую роль носителя, обеспечивая электрический контакт и фиксацию частиц, однако не может компенсировать отсутствие псевдоемкостной активности аморфной фазы.

Дальнейшие исследования целесообразно направить на управление кристаллическостью сульфидной фазы, в частности, на оптимизацию условий синтеза для получения кристаллических сульфидов никеля, а также на изучение биметаллических систем (например, CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>), способных проявить синергетический эффект. Представленные результаты подтверждают перспективность использования отечественного сырья – жмыха сорго – для получения функциональных углеродных материалов и создания на их основе высокоэффективных композитных электродов для электрохимических устройств накопления энергии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Zhang F., Lang H., Wu J., Huang J. Sorghum-derived porous carbon for outstanding green supercapacitors. *New Journal of Chemistry*, 2024, vol. 48, pp. 332–341. <https://doi.org/10.1039/D3NJ04881K>
- Gao M.-R., Xu Y.-F., Jiang J., Yu S.-H. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42, no. 7, pp. 2986–3017. <https://doi.org/10.1039/C2CS35310E>
- Wang T., Chen H. C., Yu F., Zhao X. S., Wang H. Boosting the cycling stability of transition metal compounds-based supercapacitors. *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 16, pp. 545–573. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.007>
- Zhang L. L., Zhao X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/B813846J>
- Zhu J., Tang S., Wu J., Shi X., Zhu B., Meng X. Wearable High-Performance Supercapacitors Based on Silver-Sputtered Textiles with FeCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Composite Nanotube-Built Multitripod Architectures as Advanced Flexible Electrodes. *Advanced Energy Materials*, 2017, vol. 7, art. 1601234. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601234>
- Wang J., Nie P., Ding B., Dong S., Hao X., Dou H., Zhang X. Biomass derived carbon for energy storage devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, no. 6, pp. 2411–2428. <https://doi.org/10.1039/C6TA08742F>
- Prakasham R. S., Nagaiah D., Vinutha K. S., Uma A., Chiranjeevi T., Umakanth A. V., Rao P. S., Yan N. Sorghum biomass: A novel renewable carbon source for industrial bioproducts. *Biofuels*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 159–174. <https://doi.org/10.4155/bfs.13.74>
- Afzal R. A., Pennells J., Yamauchi Y., Annamalai P. K., Nanjundan A. K., Martin D. J. Lignocellulosic plant cell wall variation influences the structure and properties of hard carbon derived from sorghum biomass. *Carbon Trends*, 2022, vol. 7, art. 100168. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100168>
- Afzal R. A., Annamalai P. K., Tebyetekerwa M., Burey P., Bell J., Nanjundan A. K., Martin D. J. Sustainable carbon for energy storage applications: Investigation on chemical refinements of sorghum biomass for tuneability of carbon structures and supercapacitor performance. *RSC Sustainability*, 2025, vol. 3, pp. 1691–1704. <https://doi.org/10.1039/D4SU00569D>
- Kim M., Lim H., Nanjundan A. K. Sorghum biomass-derived porous carbon electrodes for capacitive deionization and energy storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, vol. 312, art. 110757. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110757>
- Sevilla M., Mokaya R. Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*, 2014, vol. 7, no. 4, pp. 1250–1280. <https://doi.org/10.1039/C3EE43525C>
- Srinivasan S. B., Devendiran S., Savunthari K. V., Pandurangan P., Mukerjee S. Insights into multifarious heteroatom-doped/enriched carbon-based ma-

- terials and their composites: Synthesis and Supercapacitor applications – A crucial review. *Progress in Materials Science*, 2025, vol. 153, art. 101470. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2025.101470>
13. Sevilla M. Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*, 2025, vol. 7, pp. 1250–1280. <https://doi.org/10.1039/C3EE43525C>
14. Kim M., Lim H., Xu X., Hossain Md. S. A., Na J., Awaludin N. N., Shah J., Shrestha L. K., Ariga K., Nanjundan A. K., Martin D. J., Shapter J. G., Yamauchi Y. Sorghum biomass-derived porous carbon electrodes for capacitive deionization and energy storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, vol. 312, art. 110757. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110757>
15. Bläker C., Muthmann J., Pasel C., Bathen. D. Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches. *ChemBioEng Reviews*, 2019, vol. 6, no. 4, pp. 119–138. <https://doi.org/10.1002/cben.201900008>
16. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 2013, vol. 8, no. 4, pp. 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
17. Kudin K. N., Ozbas B., Schniepp H. C., Prud'homme R. K., Aksay I. A., Car R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, no. 1, pp. 36–41. <https://doi.org/10.1021/nl071822y>
18. Claramunt S., Varea A., López-Díaz D., Velázquez M. M., Cornet A., Cirera A. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, no. 18, pp. 10123–10129. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01590>
19. Castiglioni C., Mapelli C., Negri F., Zerbi G. Origin of the D line in the Raman spectrum of graphite: A study based on Raman frequencies and intensities of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 114, no. 2, pp. 963–974. <https://doi.org/10.1063/1.1329670>
20. Jawhari T., Roid A., Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, 1995, vol. 33, no. 11, pp. 1561–1565. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00117-V](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00117-V)
21. Guo H.-L., Su P., Kang X., Ning S.-K. Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing-doping agents. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, vol. 1, no. 6, pp. 2248–2255. <https://doi.org/10.1039/C2TA00887D>
22. Tang C. W., Wang C. B., Chien S. H. Characterization of Cobalt Oxides Studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochima Acta*, 2008, vol. 473, pp. 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.04.015>
23. Deori K., Ujjain S. K., Sharma R. K., Deka S. Morphology Controlled Synthesis of Nanoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures and Their Charge Storage Characteristics in Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, pp. 10665–10672. <https://doi.org/10.1021/am4027482>
24. Wang Y., Zhong Z., Chen Y., Ng C. T., Lin J. Controllable synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> from nanosize to microsize with large-scale exposure of active crystal planes and their excellent rate capability in supercapacitors based on the crystal plane effect. *Nano Research*, 2011, vol. 4, pp. 695–704. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0125-x>
25. Wei W., Mi L., Gao Y., Zheng Z., Chen W., Guan X. Partial Ion-Exchange of Nickel-Sulfide-Derived Electrodes for High Performance Supercapacitors. *Chemistry of Materials*, 2014, vol. 26, no. 11, pp. 3418–3426. <https://doi.org/10.1021/cm5006482>
26. Geng B., Liu X., Ma J., Wei X., Du Q. Hydrothermal synthesis and characterization of nickel and cobalt sulfides nanocrystallines. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, vol. 119, no. 2, pp. 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.12.051>
27. García Valenzuela J. A. Simple thiourea hydrolysis or intermediate complex mechanism? Taking up the formation of metal sulfides from metal–thiourea alkaline solutions. *Comments on Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 37, no. 2, pp. 99–115. <https://doi.org/10.1080/02603594.2016.1230547>
28. Gunathilaka G. U., Li H., Zhang W., Ryser E. T. Persistence of silver nanoparticles sorbed on fresh-cut lettuce during flume washing and centrifugal drying. *Journal of Food Protection*, 2023, vol. 86, no. 6, art. 100097. <https://doi.org/10.1016/j.jfp.2023.100097>
29. Atkins P., Overton T., Rourke J., Weller M., Armstrong F. *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*. 5th ed. Oxford, Oxford University Press, 2009. 824 p.
30. Sun C., Ma M., Yang J., Zhang Y., Chen P., Huang W., Dong X. Phase-controlled synthesis of α-NiS nanoparticles confined in carbon nanorods for High Performance Supercapacitors. *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, art. 7054. <https://doi.org/10.1038/srep07054>
31. Nitesh P., Sengottaiyan C., Ambikeswari N., Seetharaman A., Yazhini C., Neppolian B., Thirumurugan A., Manikandan K., Kavinkumar T. Insights into the regulation of interfacial charge distribution in ZnS@CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterojunctions for high energy density supercapattery and efficient electrocatalytic water splitting applications. *J. Power Sources*, 2025, vol. 642, art. 236978. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236978>

Поступила в редакцию 21.04.2026; одобрена после рецензирования 29.04.2026; принята к публикации 21.05.2026; опубликована 30.06.2026  
The article was submitted 21.04.2026; approved after reviewing 29.04.2026; accepted for publication 21.05.2026; published 30.06.2026