

УДК 541.13

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

**А. Ю. Рычагов¹, Ю. М. Вольфович¹, М. А. Воротынцев³, Л. Д. Квачева², Д. В. Конев,
А. В. Крестинин³, Ю. Г. Кряжев⁶, В. Л. Кузнецов⁴, Ю. А. Кукушкина⁷, В. М. Мухин⁵,
В. В. Соколов⁷, С. П. Червонобродов²**

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

²ООО «Карбонлайт», Москва

³Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

⁴Сибирское отделение РАН, Новосибирск

⁵ОАО «НЕОРГАНИКА», Электросталь

⁶Омский научный центр Сибирского отделения РАН

⁷Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

E-mail: rychagov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2012 г.

В данном обзоре рассмотрены электрохимические и структурные характеристики для электродов, изготовленных из ряда перспективных материалов для суперконденсаторов. Эти электроды были изготовлены на основе высокодисперсных углеродных материалов. Использовались следующие материалы: однослойные и многослойные углеродные нанотрубки; восстановленный оксид графена; карбидный активированный углерод; полиакрилонитриловое волокно, подвергнутое карбонизации и активации; активированный углеродный волокнистый материал; активированная углеродная ткань марки СН-900 (Япония); композит пиролизованного порфирина на саже; полипорфин магния, электроосаждённый на углеродную бумагу; композит полианилина с однослойными нанотрубками, электроосаждённый на углеродную бумагу. Представлен краткий обзор методик синтеза данных электродных материалов. Проведено сравнение ёмкостных характеристик этих электродов с целью рекомендации их использования в определенных типах электрохимических суперконденсаторов.

Ключевые слова: суперконденсатор, двойной электрический слой, псевдоёмкость, пористая структура, удельная поверхность, заряд, разряд.

In this review electrochemical and structural data for the electrodes made of certain of perspective materials for supercapacitors are considered. These electrodes were made on the basis of high-dispersed carbon materials. The following materials were used: singlelayer and multilayer carbon nanotubes; reduced oxide of graphene; the carbide type activated carbon; polyacrylonitrile fibers treated by carbonization and activation; the activated carbon fibrous material; the activated carbon cloth; a composite of polyporphirine on carbon black; polyporphine of magnesium, electrodeposited on carbon paper; and a polyaniline composite with the singlelayer nanotubes, electrodeposited on carbon paper. The short review of techniques of synthesis of these electrode materials is presented. Comparison of capacitance characteristics of these electrodes for the purpose of the recommendation of their use in certain types of electrochemical supercapacitors is carried out.

Key words: supercapacitor, electric double layer, pseudocapacity, porous structure, specific surface, charge, discharge.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений современной электрохимической энергетики является создание и усовершенствование перезаряжаемых электрохимических устройств с высокими мощностными и энергетическими характеристиками. С этой точки зрения наибольшего интереса заслуживают электрохимические суперконденсаторы (ЭХСК), принцип действия которых основан на зарядении двойного электрического слоя (ДЭС) а также протекании квазиобратимых фарадеевских реакций [1–10]. Для чисто двойнослойных конденсаторов (ДСК) с идеально поляризуемыми электродами удельная энергия разряда равна:

$$A = (1/2)C[(U_{\max})^2 - (U_{\min})^2], \quad (1)$$

где C – средняя ёмкость электродов, U_{\max} и U_{\min} – исходное и конечное значения разрядного напряжения. Если $U_{\min} = 0$, то

$$A = A_{\max} = (1/2)C(U_{\max})^2. \quad (2)$$

При этом максимальная величина удельной мощности равна:

$$W = (U_{\max})^2/4R_s, \quad (3)$$

где R_s – сопротивление для последовательной RC эквивалентной схемы.

Разность $(U_{\max} - U_{\min})$ называют окном потенциалов. Чем шире это окно, тем выше величины удельной энергии и удельной мощности ДСК.

Поскольку в первом приближении ёмкость ДЭС пропорциональна удельной поверхности, то чаще всего электроды ЭХСК изготавливают из углеродных материалов с высокоразвитой поверхностью (от 300 до 2600 м²/г), таких как активированные угли (АУ) или сажи, реже – проводящие полимеры и оксиды металлов. Последнее время выбор электродных материалов для ЭХСК существенно расширился, что обусловлено появлением новых технологий активации, новых видов сырья для производства углей, развитием методов получения углеродных наноматериалов и графенструктурированных графитов (графенов), а также созданием новых электропроводящих полимеров и полимероуглеродных композитов.

Токообразующие реакции в ЭХСК отличаются большим разнообразием – от заряжения ДЭС до процессов с полным переносом заряда, а также различными их комбинациями. Данное обстоятельство определяет широкий разброс в мощностных (кинетических) и энергетических характеристиках ЭХСК. Выбор оптимального материала электродов определяется требованиями условий эксплуатации. При этом ЭХСК обычно подразделяют на тяговые (максимальная энергоотдача при относительно невысоких мощностях) и импульсные (максимальная мощность при допустимой энергоотдаче). Задача подбора электролита также определяется условиями эксплуатации ЭХСК. Использование неводных электролитов позволяет существенно увеличить запасаемую энергию за счёт расширения окна потенциалов, но ограничивает предельную мощность из-за низкой электропроводности. Водные растворы кислот и щелочей имеют максимальную электропроводность, но требуют поиска электродов, обладающих высокой псевдоёмкостью для получения приемлемых энергетических характеристик. К задачам оптимизации компонентов ЭХСК относятся также низкие стоимость и токсичность используемых материалов. При этом стоимость всего ЭХСК определяется также особенностями технологии изготовления и циклическим ресурсом. Одним из важных преимуществ ЭХСК перед аккумуляторами является высокая обратимость заряд-разрядных процессов и, как следствие, высокий КПД и циклируемость. В зависимости от применяемых материалов и глубины заряда ресурс ЭХСК может варьироваться от нескольких тысяч до нескольких миллионов циклов.

Целью проводимых нами работ является краткий анализ новых электродных материалов,

классификация электродов ЭХСК, сравнение их характеристик с целью рекомендации использования в определённых типах ЭХСК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные электрохимические исследования проводились на специально сконструированной фторопластовой ячейке фильтр-прессной конструкции [11, 12] с углеродными токоотводами, которая позволяет проводить измерения в широком интервале потенциалов и является коррозионноустойчивой к различным средам, включая концентрированные растворы серной кислоты и щёлочи. В данной ячейке использовались сепараторы типа «Grase» (полипропилен с силикагелем) и асбестовый сепаратор толщиной 60 мкм (для ионной жидкости и щелочного электролита), обладающие мелкопористой структурой. Собранный в ячейке конденсатор представлял собой электрохимическую систему матричного типа, в которой электролит отсутствует в свободном состоянии, т.е. он находится только в порах электрохимической группы (электроды и сепаратор). Измерения в неводных электролитах проводились относительно потенциала активированного угля марки SAIT (углеродный материал производства Кореи с устойчивым стационарным потенциалом), ёмкость которого примерно в 50–100 раз превосходила ёмкость рабочего электрода. Измерения в водных растворах проводились относительно хлорид-серебряного, ртутно-оксидного и ртутно-сульфатного электродов сравнения. Все потенциалы пересчитывались на величину нормального водородного электрода (н.в.э.). В качестве вспомогательного электрода для водных электролитов использовался активированный угольный электрод (активированная углеродная ткань марки СН-900, производство Японии) большой ёмкости. Данные, полученные на циклических вольтамперо-граммах (ЦВА), для более удобного сравнения ёмкостных характеристик в условиях разных скоростей представлены в виде вольтфардных кривых. Такие кривые являются простой и наглядной формой масштабирования ЦВА, построенных в координатах «дифференциальная ёмкость (C) – потенциал (E)», где Q – количество электричества; $C = dQ/dE = I \cdot d\tau/dE = I/w$; I – ток, $w = dE/d\tau$, τ – время.

Исследования энергоёмкостных характеристик проводились на симметричных ячейках, состоящих из двух одинаковых электродов, разделё-

ных пористым сепаратором. При этом измерения осуществлялись по двухэлектродной схеме, т.е. с заданием напряжения ячейки. Величина ёмкости отдельного электрода рассчитывалась как удвоенная ёмкость ячейки, отнесённая к массе одного электрода.

Основными водными электролитами являлись растворы (30 мас.%) H_2SO_4 и KOH, приготовленные из реактивов марки х.ч. с использованием

дистиллированной воды. В качестве основного неводного электролита нами была выбрана ионная жидкость (ИЖ) 1-метил 3-бутилимидазолий тетрафторборат ($1Me3BuImBF_4$) в виде 75%-ного раствора в пропиленкарбонате [10]. Добавление растворителя в ИЖ проводилось с целью уменьшения вязкости и повышения проводимости электролита. Представим физико-химические характеристики выбранной нами ИЖ:

t , (плавления), °С	t , (разложения), °С	Плотность, г/см ³ (25°С)	Вязкость, сП (20°С)	Электропроводность, мОм ⁻¹ •см ⁻¹
-83,5	305	1.180	233	4.7

Ячейки с ИЖ электролитом собирались на воздухе с предварительной сушкой при нагреве 70°С под вакуумом (использовался форвакуумный насос) в течение 1 часа (концентрация остаточной воды в ИЖ не превышала 0.1 мас. %).

В качестве рабочих электродов использовались следующие углеродные и полимерные материалы:

- электродуговые однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) с диаметром 1.5 нм;
- восстановленный оксид графена (ВОГ);
- карбидный активированный углерод (КАУ), полученный на основе TiC;
- полиакрилонитриловое волокно (ПАНАВ), подвергнутое карбонизации и активации;
- пиролитические многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ) с диаметром 9 нм;
- активированный углеродный нетканый материал (АУНМ);
- коммерческая активированная углеродная ткань (АУТ) марки СН-900 (Япония);
- полипорфин магния (ЭПП), электроосажденный на углеродную бумагу;
- композит пиролизованного порфирина на саже (КППС);
- композит полианилина с функционализированными ОСУНТ (КПАНТ).

В случае исследования высокодисперсных материалов рабочий электрод представлял собой тонкий слой порошка (без связующего), равномерно нанесённый на сепаратор. Полимерные материалы предварительно электрохимически осаждались на углеродную бумагу с низкой удельной поверхностью, масса и ёмкость которой вычиталась при расчете удельных характеристик.

Электроды на основе углеродной ткани и войлока вырубались в виде компактного диска с плотностью и толщиной, соответствующей исходному материалу. Токоотводом (коллектором) служила беспористая фольга, изготовленная из терморасщеплённого графита (ТРГ), подвергнутая вакуумной пропитке полимером.

Основные электрохимические измерения проводились на потенциостате IPC-Pro3A. Для снятия спектров импеданса использовалась установка, включающая потенциостат Solartron 1286 с частотным анализатором Solartron 1255. Анализ циклической устойчивости проводился на циклере «Заряд 8М». Структура и величина поверхности электродных материалов определялась по данным адсорбции азота при 77 К, рассчитанным по методу BET и DFT, а также с использованием метода эталонной контактной порометрии [13].

МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. ОСУНТ были синтезированы электродуговым методом с использованием никельиттриевого катализатора. Первичные продукты конденсации, содержащие 10–15 мас. % ОСУНТ, очищали от аморфного углерода и металлокатализатора многократным окислением на воздухе при температурах до 550°С, чередуемым с промывкой в хлористоводородной кислоте. По данным микронного анализа, металлическими примесями в очищенных нанотрубках являлись катализаторы Ni и Y, а также Cu и Zn в соотношении Ni : Y : Cu : Zn = 1 : 1.5 : 0.6 : 0.7. Суммар-

ное количество металлов не превышало 1 мас. %. Структура продуктов конденсации и очистки была изучена ранее методами электронной микроскопии высокого разрешения, оптической микроскопии и абсорбционной оптической спектроскопии в диапазоне 200–1400 нм [14, 15]. По данным рамановской микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), нанотрубки имели узкое распределение по диаметру около среднего значения 1.5 нм. В технологии очистки не использовались поверхностно-активные вещества и кислоты, такие, например, как азотная, способные разрушать нанотрубки или модифицировать их поверхность прививкой функциональных групп. По этим причинам поверхность нанотрубок и их тяжей отличается высокой чистотой и, как следствие, гидрофобностью. Высокая гидрофобность полученных таким образом ОСУНТ была установлена МЭКП [9]. На рис. 1 приведена ПЭМ-фотография ОСУНТ.

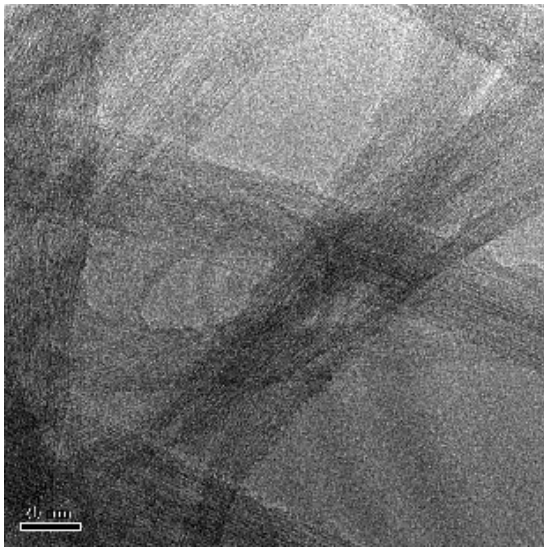


Рис. 1. ПЭМ-фотография ОСУНТ

2. Синтез МСУНТ проводился пиролизом этилена с использованием Fe-Co катализаторов, полученных методом Пекини, аналогично тому, как это было описано в [16,17]. МСУНТ подвергались очистке от катализатора путём кипячения в 15%-ной хлористоводородной кислоте с последующей промывкой дистиллированной водой. При такой очистке остатки катализатора в виде Fe-Co сплавных частиц (менее 0.2 мас. %) находятся во внутренних каналах МСУНТ и практически не доступны для электролита. Отметим, что полная очистка МСУНТ от следов катализаторов может быть достигнута путем высокотемпературного

прогрева в токе инертного газа при 2200–2800°C [17]. Достаточно полная характеристика исходных и очищенных МСУНТ с использованием комплекса химических и физических методов приведена в [17–19]. Трубки практически не содержат аморфного углерода. На рис. 2 приведена ПЭМ микрофотография для МСУНТ с диаметром 5 нм и удельной поверхностью 340 м²/г.

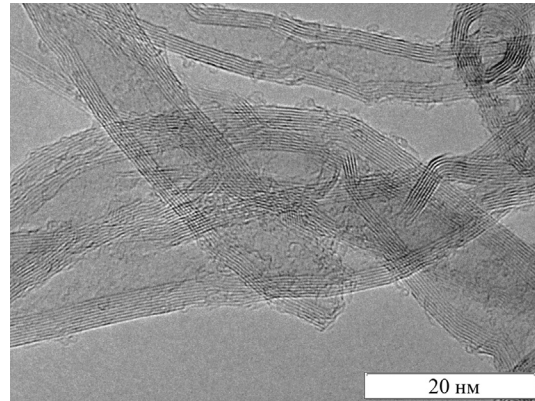


Рис. 2. ПЭМ-фотография для МСУНТ с диаметром 9 нм

3. Восстановленный оксид графена (ВОГ) был получен по модифицированному методу Хаммерса [20]. Согласно методике исходный порошок графита при перемешивании и охлаждении добавлялся в смесь концентрированных серной и азотной кислот и через некоторое время в эту же смесь добавлялось трёхкратное по отношению к графиту количество перманганата калия. Затем к ней добавляли раствор пероксида водорода и через час разбавляли троекратным количеством дистиллированной воды. После отстаивания в течение нескольких часов верхний прозрачный слой декантировали. Взвешенный осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. В результате получали сухой порошкообразный оксид графита. Полученный оксид графита подвергали восстановлению методом быстрого нагревания. В момент восстановления происходило расслоение материала с многократным увеличением его объёма (эксфолиация). Конечный продукт представлял собой порошок из тонких нанопластинок, содержащих от 1 до 10 графеновых монослоев в пластинке, которые имеют разброс по размерам от 1 до 10 мкм в латеральном направлении [21] (рис. 3)

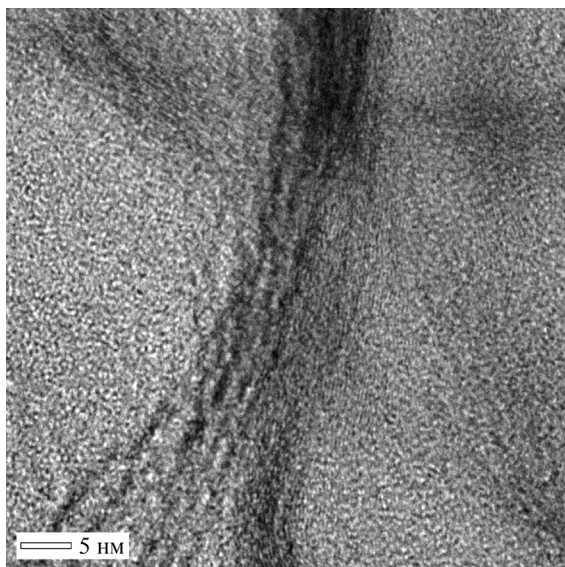
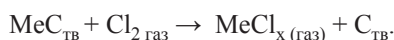
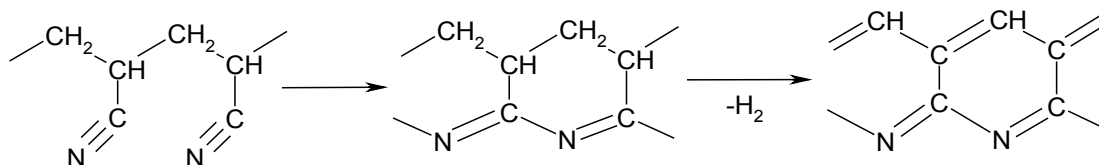


Рис. 3. ПЭМ-фотография ВОГ

4. Синтез КАУ (авторское название данных материалов – нанопористый углерод [22,23]) проводят термохимической обработкой карбидов хлором. При этом происходит селективное удаление карбидообразующего элемента в виде летучих хлоридов с одновременной самоорганизацией углеродной подрешетки карбидов в наноструктурированный пористый углерод (НПУ). Процесс его синтеза можно отобразить следующим уравнением химической реакции:



Объём образующихся пор в таком процессе будет определяться массовым содержанием удаляемого элемента, плотностью его упаковки, а размеры пор – размерами атомов удаляемого элемента и кристаллической структурой карбида.



Одной из целей создания азотсодержащих групп в АУ на основе ПАН, образующихся в результате развитой методики, было использование ёмкости редокс-реакций поверхностных групп, обусловленной наличием у азота нескольких валент-

Синтез НПУ проводили в электропечи сопротивления с трубчатым графитовым нагревателем. Полноту удаления соответствующего элемента из карбида контролировали по убыли массы и рассчитывали по выражению: $\alpha = \Delta m / ((1 - \beta) \cdot m_0) \cdot 100, \%$, где α – степень удаления, Δm – убыль массы навески, β – массовая доля углерода в карбиде, m_0 – начальная масса навески. НПУ подвергался очистке от хлора («дехлорированию») обработкой в атмосфере водорода при температуре 600–800°C. Полноту удаления карбидообразующего элемента и хлора контролировали на микроскопе Quanta 200 с рентгеновским микроанализатором EDAX.

Выход углерода, независимо от температуры хлорирования, соответствовал его содержанию в исходном карбиде. При этом изменение размеров исходных зёрен карбидов не наблюдалось. Согласно данным рентгеноструктурного анализа структура НПУ из TiC, SiC и B4C достаточно плавно меняется с увеличением температуры термохимической обработки от аморфной до паракристаллической и далее турбостратной. Для каждого карбида существует своя пороговая температура этого перехода. С увеличением температуры получения наблюдается увеличение количества графеновых слоев, находящихся в микрослоях, увеличение толщины микрослоев и уменьшение значения среднего межслоевого расстояния (d_{002}).

5. Полиакрилонитрил (ПАН) традиционно используется в качестве исходного сырья при получении углеродных волокон в промышленном масштабе. Начальной стадией получения углеродных ПАН-волокон (ПАНВ) является термоокисление в присутствии кислорода воздуха при 200–300°C, в результате которого образуются азотсодержащие макромолекулы с системой сопряжения по схеме:

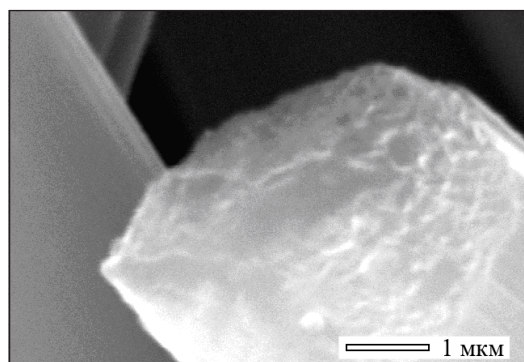
ностей. Стабилизированные системой сопряжения азотсодержащие структуры сохраняются в образующемся при последующих термообработках углеродном материале. Кроме того, в процессе формирования волокна достигается высокая степень

ориентации макромолекул вдоль оси волокна, и получаемые углеродные волокна имеют фибриллярную структуру, обусловленную высокой плотностью упаковки ориентированных надмолекулярных структур.

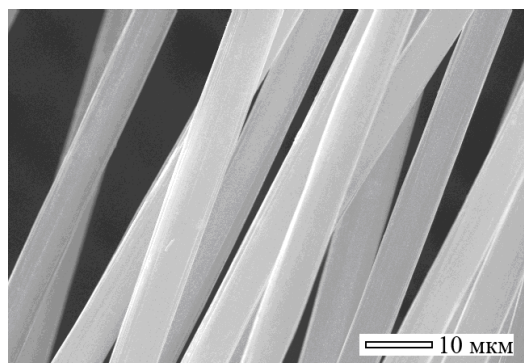
В результате выполнения большого объема экспериментов по подбору условий термообработки ПАН-волокна (газовой среды, температурного режима) был получен высокопористый материал ПАНАВ, текстурные характеристики которого приведены ниже:

S_{BET} , м ² /г	V_s , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	Метод Hovarth-Kavazoe	
			V_{micro} , см ³ /г	H , Å
1554	0.795	0.128	0.497	5.9

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в результате карбонизации и активации при температурах до 950°C не происходит нарушения макроструктуры волокна (рис. 4). Содержание азота по Кьельдалю в ПАНАВ составляет 4.9 %.



а



б

Рис. 4. СЭМ-фотографии поперечных сечений и внешней поверхности ПАНАВ (разрешение 1 (а) и 10 (б) мкм)

6. В качестве сырья для получения АУНМ использовалось иглопробивное нетканое полотно производства ООО «Рязанское химволокно» по ТУ 6-12-57633998-6-91. Технологический процесс получения данного материала включал следующие основные стадии:

- пропитка исходного материала структурообразующей добавкой хлористого аммония в количестве 2 мас. %;

- сушка пропитанного материала при температуре 120°C;

- карбонизация сухого пропитанного материала при температуре 350°C при скорости подъема температуры 1.5°C/мин;

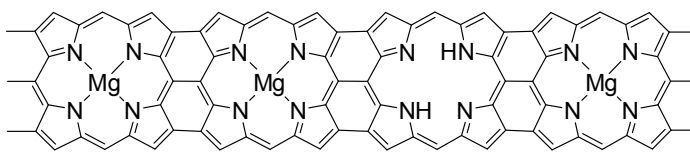
- активация при температуре 900°C при расходе перегретого водяного пара 60–80 л/мин;

Процесс проводили до степени активирования, равной 35%.

Полученный продукт характеризуется массовой долей углерода не менее 99%, при этом суммарный объем пор составляет 0.75–0.80 см³/г, объем микропор – 0.30–0.32 см³/г, а объем мезопор – 0.08–0.15 см³/г.

Размер микропор (полуширина) составляет 0.35–0.40 нм.

7. Синтез ЭПП проводился методом потенциостатического электроосаждения полимера из 1мМ раствора порфина магния в ацетонитриле на фоне 0.1М тетрабутиламоний гексафторфосфат (ТВАРФ6). Для увеличения поверхности полипорфина магния в качестве пористого углеродного носителя использовался диск пористой углеродной бумаги диаметром 13 мм. Для организации токоподвода использовалось платиновое кольцо несколько меньшего диаметра, прижимаемое к поверхности диска с одной стороны. Для равномерного осаждения ЭПП раствор порфина магния в ацетонитриле прокачивался через пористую углеродную бумагу в периодическом режиме посредством повторения циклов (пауза (2 с) / подача 0.3 мл снизу вверх (1.5 с) / подача 0.3 мл сверху вниз (1.5 с)). В течение всего процесса потенциал рабочего электрода (диска из углеродной бумаги) поддерживался на уровне 0.35 В по шкале ионно-металлического серебряного электрода сравнения с концентрацией ацетонитрильного раствора Ag⁺, равной 10мМ. Данная методика позволила сформировать устойчивое полимерное покрытие углеродного носителя полипорфином магния типа I



[24], состоящим из связанных по мезоположениям одинарными ковалентными связями мономерных порфиновых блоков. Далее осаждённый материал подвергался окислительной трансформации при потенциале 1 В (относительно того же электрода сравнения) в свободном от мономера фоновом ацетонитрильном растворе. Данная трансформация привела к возникновению дополнительных ковалентных связей между соседними порфиновыми циклами (по β -положениям), т.е. к образованию в порах углеродной бумаги полимера со структурой типа «сшитая лента» [25]. По окончании трансформации углеродный диск с осажденным полимером извлекался из ячейки, промывался в ацетонитриле и высушивался.

8. Синтез КППС проводился методом физического осаждения тетротоксифенил порфирина кобальта (P_{Co}) на саже Vulcan XC-72 в количестве 30 мас.% P_{Co} к массе сажи. Исходная сажа проходила первичную ультразвуковую обработку в изопропиловом спирте в течение 40 минут, до формирования устойчивой суспензии. Одновременно с диспергированием сажи ультразвуковой обработке подвергался раствор P_{Co} в хлороформе. После чего раствор P_{Co} и суспензия сажи смешивались и подвергались одновременному упариванию при ультразвуковом перемешивании до образования сухого осадка (примерно 2–3 ч). Сухой остаток подвергался пиролизу при температуре 800°C в течение часа при продувке горячим аргоном. Потеря массы P_{Co} в результате пиролиза достигала 50%, что составляет 12–15 мас. % КППС по отношению к массе синтезированного электродного материала. Полученный таким образом материал проходил ультразвуковую обработку в 1М серной кислоте и отмывался дистиллированной водой для удаления растворимых примесей.

9. Синтез КПАНТ проводился путем электрохимической полимеризации смеси 3 мл 0.25M раствора анилина в 0.5M H₂SO₄ с добавлением 7 мл суспензии ОСУНТФ (т.е. функционализированных ОСУНТ) в изопропиловом спирте (0.25 мг/мл). Количество нанотрубок в суспензии составляло 9% от массы анилина. Полимерный композит получа-

ли на рабочем электроде, представляющем собой диск из пористой углеродной бумаги диаметром 1.3 см, при циклировании потенциала электрода от 0.05 до 1.1 В (н.в.э.). Массу полученного полимера определяли из количества электричества, найденного интегрированием анодной части вольтамперной кривой, измеренной в указанном выше интервале потенциалов в фоновом растворе (0.5M H₂SO₄). При этом исходили из соотношения, согласно которому 16 мКл/см² соответствует $8.3 \cdot 10^{-8}$ моль/см² анилиновых единиц [26]. В процессе полимеризации функционализированные нанотрубки встраивались в структуру полимера за счёт образования связи между анионными группами ОСУНТФ и анилином [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее универсальной характеристикой электродных материалов ЭХСК принято считать среднюю удельную ёмкость в расчёте на грамм сухой массы электрода. Данная характеристика позволяет производить оценочные расчёты удельной энергии проектируемых конденсаторов. Однако такие расчёты имеют приблизительный характер, поскольку не учитывают зависимость ёмкости от потенциала и глубины поляризации электрода. В большинстве случаев измеряемая ёмкость электрода ЭХСК складывается из ёмкости ДЭС (процессы, протекающие без переноса заряда) и псевдоёмкости (процессы, протекающие с частичным или полным переносом заряда). В свою очередь, псевдоёмкость может быть разделена на обратимую – для процессов с высокими токами обмена, и обратимую – для процессов, необратимых по потенциалам, но имеющих приблизительное равенство разрядной и зарядной ёмкости. Обратимая псевдоёмкость, как правило, наблюдается при глубоких поляризациях электродов. Разделение обратимой псевдоёмкости и ёмкости ДЭС сопряжено со значительными трудностями, поскольку характерные времена обратимых реакций соизмеримы с кинетическим торможением перестройки ДЭС. Кроме перечисленных особенностей, величина

удельной ёмкости электродного материала не даёт информации о скоростях процессов заряжения, т.е. о мощностных характеристиках разрабатываемого конденсатора. Таким образом, объективная информация об электроде должна содержать в себе ряд независимых характеристик, таких как:

- средняя ёмкость и потенциал максимума в кислых, щелочных и неводных электролитах;

- количество электричества (заряд) в максимально допустимом интервале потенциалов;
- характерное время перезарядки.

Подобная информация об электродном материале позволяет оптимизировать выбор материала по-ложительного и отрицательного электродов ЭХСК. Средние величины перечисленных выше характеристик для ряда перспективных электродных материалов приведены в таблице.

Основные ёмкостные характеристики исследованных электродных материалов

Электродный материал	Ёмкость и потенциал максимума, Ф/г (мВ)*			Заряд**, Кл/г	Зарядное время***, с
	1-H ₂ SO ₄	2-КОН	3-ИЖ		
ОСУНТ	70 (-)	60 (-200)	70 (-1000)	150/0.2 (3)	0.1 – 2
ВОГ	100 (700)	80 (-100)	100 (0)	250/0.5 (3)	1 – 50
КАУ TiC-600	190 (-)	200 (-100)	–	800/2 (1)	1 – 50
КАУ TiC-1000	80 (-)	90 (-100)	90 (-500)	250/0.3 (3)	0.2 – 5
ПАНАВ	110 (-)	–	100 (-)	250/0.3 (3)	0.2 – 5
МСУНТ	20 (-)	25 (-100)	20 (-)	50/0.1 (3)	0.1 – 1
АУНМ	160 (500)	150 (0)	1 (-)	350/2 (1)	1 – 50
АУТ СН-900	180 (-)	200 (-100)	100 (-500)	1000/10 (1)	2 – 200
ЭПП	120 (400)	160 (400)	100 (-)	200/0.5 (3)	2 – 100
КППС	50 (600)	60 (0)	–	100/0.2 (1)	1 – 50
КПАНТ	1000 (400)	–	600 (-)	600/0.2 (1)	0.5 – 50

Примечание. * – ёмкость рассчитана как среднеинтегральная величина, полученная в максимально допустимом интервале потенциалов; прочерк величины потенциала максимума означает, что ёмкость мало изменяется во всем интервале рабочих потенциалов; ** – цифра в скобках указывает на тип электролита, в котором получена максимальная величина количества электричества (заряд); в знаменателе приведены характерные времена, при которых получали указанные в числителе величины удельного заряда; *** – минимальное время, при котором возможно заряжение электрода с ёмкостью, близкой к средней (интервал зависит от толщины электрода и типа электролита).

Среди приведенных в таблице электродных материалов первые восемь относятся к индивидуальным углеродным структурам, ёмкостные характеристики которых определяются свойствами и величиной их поверхности. При этом величина средней ёмкости имеет различный вклад псевдоёмкостной составляющей и может быть существенно ограничена размерами микропор и лиофобными свойствами электродов. Наиболее ярко участие лиофобно-размерных ограничений проявляется при сравнении ёмкостных зависимостей для АУНМ в разных электролитах (рис. 5, кривая 1, и рис. 6, кривая 1). Здесь наблюдается резкое снижение ёмкости при переходе от водных к неводным электролитам. В общем случае

этот эффект обусловлен в основном увеличением толщины ДЭС, которое объясняется большими размерами молекул органических растворителей по сравнению с молекулой воды [2]. Однако в данном случае этот эффект настолько сильный, что можно предположить очень плохую смачиваемость АУНМ в ИЖ, что объясняется высокой степенью графитизации и малыми размерами микропор АУНМ (см. методики). Для водных электролитов превышение ёмкости в кислоте над ёмкостью, измеренной в щёлочи, можно объяснить наличием функциональных групп, способных к обратимому присоединению протона, таких как карбонилы хинонного типа [28]. Помимо псевдоёмкостных, существуют и другие причи-

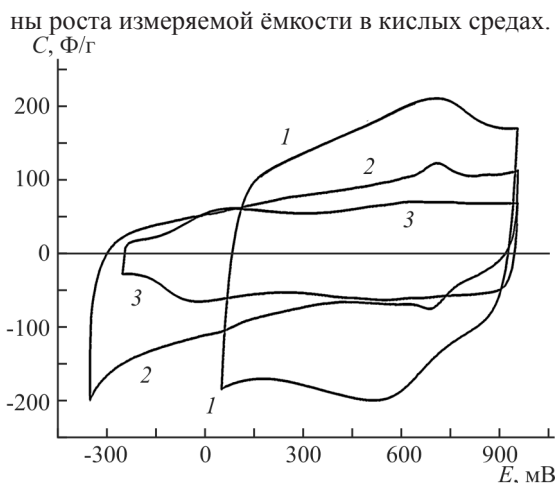


Рис. 5. Циклические вольт-фарадные кривые в 30%-ном растворе H_2SO_4 : 1 – АУНМ, 2 – ВОГ, 3 – ОСУНТ

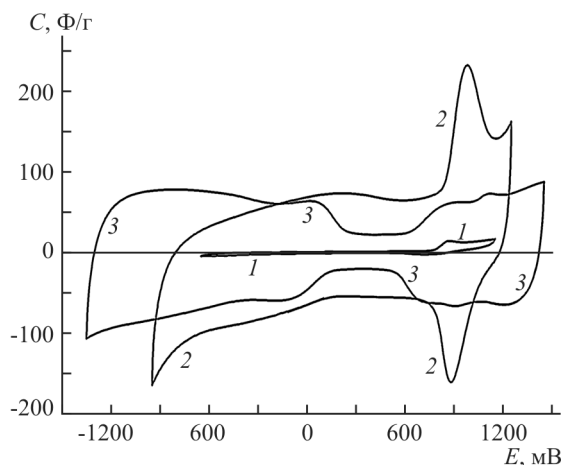


Рис. 6. Циклические вольт-фарадные кривые в ИЖ (75%-ный раствор): 1 – АУНМ, 2 – ВОГ, 3 – ОСУНТ

Заниженные величины ёмкости в щелочном электролите наблюдались для ОСУНТ и ВОГ, однако для данных материалов ёмкость в ИЖ оказывается относительно высокой. Объяснение причин данных особенностей имеет различный характер для каждого материала. Для ВОГ величина ёмкости определяется величиной смоченной поверхности, которая, в свою очередь, зависит от глубины поляризации электрода, а также интеркаляционной способности электролита. На рис. 7 приведены интегральные кривые распределения пор по радиусам, измеренные МЭКП¹ [13] с октаном и водой.

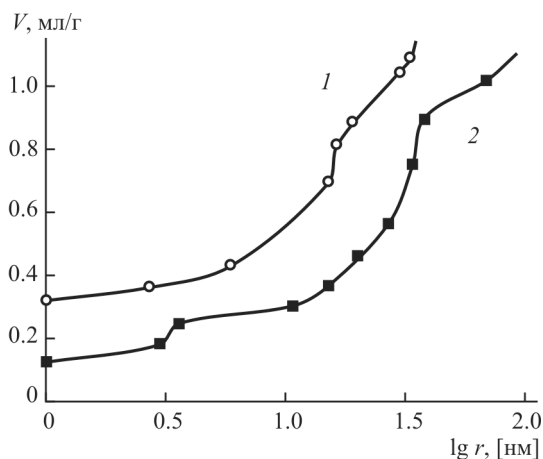


Рис. 7. Интегральные кривые распределения пор по радиусам, измеренные для ВОГ по октану (1) и воде (2)

Как известно, октаном измеряют все поры, а водой – только гидрофильные. Из этих кривых следует, что ВОГ довольно плохо смачивается водой: во-первых, удельный объём гидрофильных микропор ($c\ r < 1\ \text{нм}$) равен $0.16\ \text{см}^3/\text{г}$, тогда как удельный объём всех микропор – $0.34\ \text{см}^3/\text{г}$, и, во-вторых, удельная поверхность гидрофильных пор составляет $460\ \text{м}^2/\text{г}$, тогда как удельная поверхность всех пор – $860\ \text{м}^2/\text{г}$. Следовательно, объём и поверхность гидрофильных пор составляют приблизительно половину от полного объёма и полной поверхности всех пор ВОГ. Поскольку структурно ВОГ представляет собой дисперсию, состоящую из расщеплённых пластинок графита (см. рис. 3) с толщинами от 1-го до 5-ти графеновых слоёв, то в реальных условиях они оказываются сильно агломерированными, т.е. отдельные частицы находятся в состоянии крепкого слипания по базальным граням, препятствующим проникновению электролита в межчастичное пространство и снижающим общую смоченную поверхность. Таким образом, смачивание межчастичных поверхностей оказывается возможным только при глубоких поляризациях или при использовании электролита с высокой интеркаляционной способностью (концентрированные растворы серной кислоты). В результате высокая величина «окна» потенциалов для ИЖ (2.5 В) и интеркаляционная способность серной кислоты приводят к более высоким значениям ёмкостей по сравнению с щелочным электролитом.

Заниженная величина ёмкости в щелочном электролите для ОСУНТ определяется сильной зависимостью дифференциальной ёмкости от потенциала. Вольтфарадные кривые ОСУНТ для

¹ Измерения МЭКП проведены В. Е. Сосенкиным.

большинства электролитов имеют характерную область резкого падения ёмкости (рис. 6, кривая 3). При этом разница между максимальными и минимальными значениями ёмкостей может достигать 3–5 раз. Исключением являются концентрированные растворы кислот, для которых область минимальной ёмкости оказывается сильно смещённой в сторону отрицательных потенциалов из-за высокой активности ионов гидроксония. Таким образом, при расчёте средней ёмкости ОСУНТ в щелочном и ИЖ электролитах приходится учитывать область минимума, что приводит к заниженным результатам. С учётом этого эффективное использование ОСУНТ в щелочных и ИЖ электролитах ограничивается интервалом потенциалов, соответствующим области работы отрицательного электрода. Появление минимумов на ёмкостных зависимостях часто связывают с потенциалом нулевого заряда, хотя для концентрированных электролитов подобная связь не имеет чёткого физического обоснования. Ряд авторов [29, 30], основываясь на измерении сопротивления твердой фазы и анализе рамановских спектров, приходят к заключению о возможности влияния полупроводниковых свойств на ёмкостные характеристики ОСУНТ. При этом потенциал минимума рассматривается как область, в которой ёмкость определяется только нанотрубками с металлическим типом проводимости.

Проводя дальнейший анализ текстурных характеристик ПАНАБ, можно выделить ряд материалов обладающих малыми характерными временами заряжения. К ним относятся многослойные и однослойные нанотрубки (МСУНТ, ОСУНТ) а также мезопористые активированные угли (КАУ TiC-1000, ПА-НАВ). Подобные материалы представляют интерес для создания силовых (импульсных) ЭХСК, позволяющих давать импульс высокой мощности или заряжаться за доли секунды.

В рамках данной работы была собрана и испытана модельная ячейка симметричного ЭХСК на основе тонких (30 мкм) электродов из ОСУНТ. В результате была построена диаграмма Регоне (в расчёте на сухую массу ОСУНТ), позволившая оценить квазиоптимальные энергоёмкостные характеристики импульсного ЭХСК (рис. 8). Максимальная мощность на данной диаграмме была ограничена токовыми возможностями используемого потенциостата (3 А), но общий ход кривой позволяет оценивать энергоёмкостные характеристики для больших токов методом экстраполяции.

Сравнение различных материалов показывает, что наиболее высокими скоростями перезарядки поверхности обладают материалы, имеющие значительный объём мезопор. Причиной высоких мощностных характеристик ОСУНТ и МСУНТ является также регулярность их пористой структуры (отсутствие извилистых и гофрированных пор), обеспечивающая высокую удельную электропроводность [9].

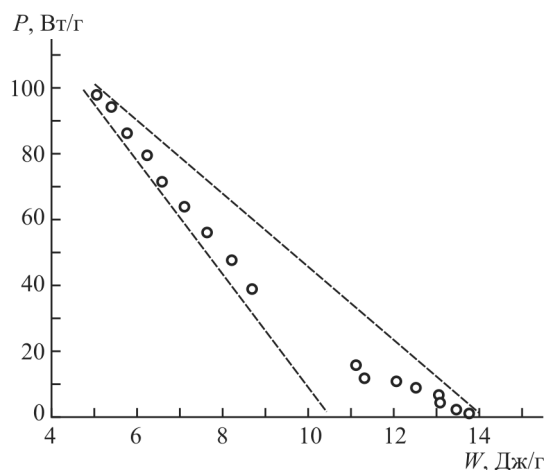


Рис. 8. Диаграмма Регоне для симметричного ЭХСК на основе ОСУНТ в 30%-ном растворе H_2SO_4 в расчёте на массу сухого электродного материала

В работах, систематизирующих особенности углеродных материалов, имеется несколько видов классификаций пористых структур. Общепринятым в настоящее время является предложенное А. В. Киселевым деление пористых тел на корпускулярные и губчатые [31, 32]. В телах корпускулярного строения поры образованы промежутками (пустотами) между компактными частицами, составляющими скелет тела. В телах губчатого строения поры представляют собой каналы и полости в сплошном твёрдом теле. К корпускулярным телам относятся, например, сажи и ксерогели. Типичным примером губчатых тел являются гранулированные активированные угли. Особый класс представляют волокнистые материалы, состоящие из волокон, нитей и полых трубок. Многие материалы имеют смешанную структуру. Волокнистые материалы представляют собой модификацию корпускулярных материалов, в которых однако поры образованы не межчастичным, а межволоконным пространством. Среди указанных в таблице материалов к губчатым относятся АУТ СН-900, КАУ TiC-600, ПАНАВ, КАУ TiC-1000; к

волокнистым – ОСУНТ, МСУНТ; ВОГ относится к пластинчатым (слоистым) структурам, представляющим собой модификацию корпускулярных и волокнистых структур; КППС, ЭПП, КПАИТ и АУНМ имеют более сложные виды структуры. Из табл. 1 видно, что наибольшие величины удельных зарядов (800–1000 Кл/г) получены для микропористых материалов губчатой структуры – АУТ СН-900 и КАУ TiC-600. Это может быть следствием не только высокой удельной поверхности, но и повышенной удельной ёмкости в наноразмерных порах некоторых типов углеродных материалов [33].

Здесь необходимо отметить, что максимальные ёмкости обратимого заряжения (200–250 Ф/г) также достигнуты для материалов губчатой структуры. С этой точки зрения представляет интерес сравнение ёмкостных характеристик для материалов с одинаковой природой и механизмами активации, но разными пористыми структурами. В данном случае это карбидные угли КАУ TiC-600 и КАУ TiC-1000. На рис. 9 представлены дифференциальные кривые распределения пор по размерам, полученные из данных низкотемпературной адсорбции азота для интересующих нас углей. Расчёт удельной поверхности по методу DFT даёт следующие величины: TiC-600 – 1492 м²/г, TiC-1000 – 777 м²/г. Сравнение ёмкостей, отнесённых к единице истинной поверхности, показывает, что для микропористого угля TiC-600 удельная ёмкость (12.7 мкФ/см²) оказывается выше, чем для мезопористого угля TiC-1000 (10.3 мкФ/см²). Поскольку поверхность TiC-600 определяется в основном порами с размером порядка 0.5–0.6 нм, т.е. соизмеримыми с размерами гидратированного иона, можно предположить различные механизмы заряжения поверхности микро- и мезопор. По всей видимости, процесс заряжения микропор определяется ионами с частичной или полной потерей сольватной оболочки, что в отдельных случаях может приводить к завышенным значениям измеряемых удельных ёмкостей. Эффект снижения ёмкости при переходе от губчатых к корпускулярным материалам подтверждается также тем, что минимальная удельная ёмкость отмечена для МСУНТ (5 мкФ/см²), межчастичные поры которых относятся к мезо-макропористому типу.

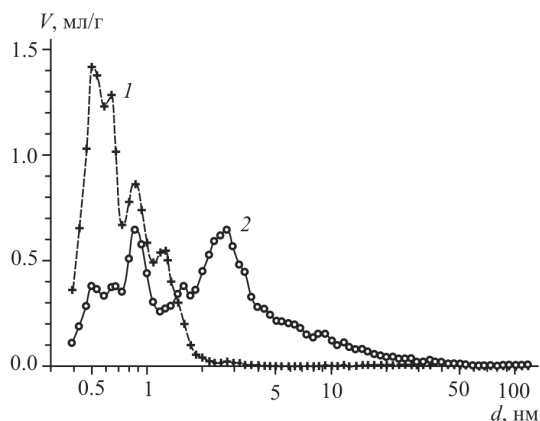


Рис. 9. Дифференциальные порометрические кривые (по адсорбции азота): 1 – КАУ TiC-600, 2 – КАУ TiC-1000

Кроме высоких обратимых ёмкостей, микропористые угли показывают также большие величины обращаемой псевдоёмкости, реализуемой при глубоких катодных поляризациях. На рис. 10 показаны характерные вольт-фарадные зависимости, полученные для углей TiC-600 и СН-900 в 50% H₂SO₄. Как видно из рис. 10, псевдоёмкости, полученные в результате глубокой катодной поляризации, значительно превосходят величины средних ёмкостей, указанных в таблице. Рост псевдоёмкости при увеличении катодной поляризации отмечен для всех углеродных материалов губчатой структуры. Однако предельно высокие величины при длительных (20 ч) зарядах в области отрицательных потенциалов (–400 мВ) были получены только на СН-900 и TiC-600. При высоких концентрациях кислоты (около 60%) предельный заряд таких углей может достигать 1500 Кл/г (для СН-900 [12, 34]) и 1200 Кл/г (для TiC-600).

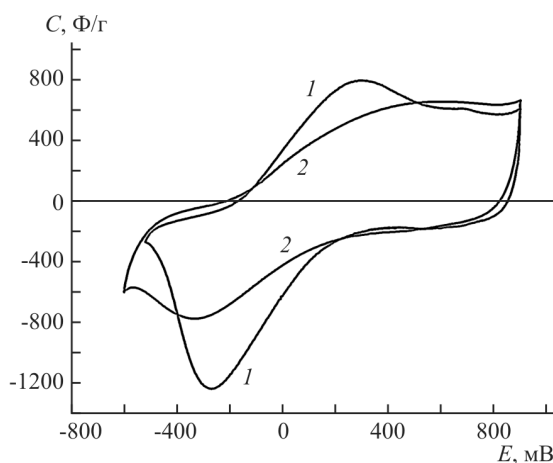


Рис. 10. Циклические вольт-фарадные кривые в 50%-ном растворе H₂SO₄: 1 – АУТ СН-900, 2 – КАУ TiC-1000

Одним из перспективных направлений в области создания электродных материалов для ЭСК является синтез композитов, позволяющих повышать характеристики электродов за счет взаимодействия свойств отдельных материалов. Примером такого композитного материала является КПАНТ. Тонкие плёнки проводящих полимеров, в частности полианилина, обладают высокими удельными характеристиками. Однако главной проблемой для полимеров является резкое снижение емкостных и кинетических характеристик при увеличении толщины плёнки, вызванное диффузионными и омическими ограничениями. Электроосаждение полианилина в присутствии суспензии функционализированных ОСУНТ приводит к увеличению электропроводности и разрыхлению (росту удельной поверхности) полианилина. Это в итоге приводит к росту емкостных и кинетических характеристик (рис. 11).

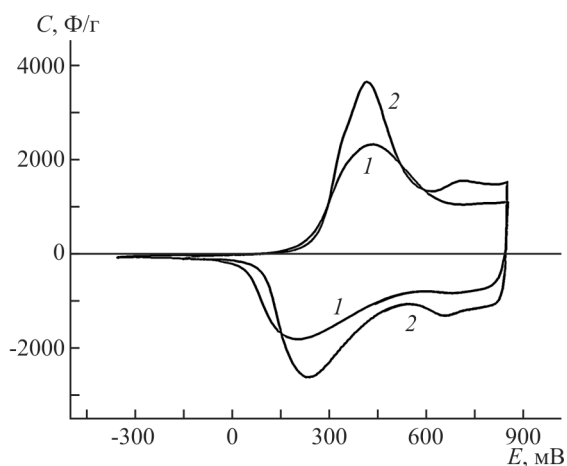


Рис. 11. Циклические вольт-фарадные кривые в 30%-ном растворе H_2SO_4 : 1 – электроосаждённый полианилин без добавления ОСУНТ, 2 – КПАНТ

В данном случае очень высокая емкость полимера определяется низкой плотностью (толщиной) покрытия углеродного носителя. В реальных условиях ёмкость композитного электрода (с учетом массы носителя) не превышает 200 – 250 Ф/г. Особенностью полианилина является резкое падение электропроводности в области потенциалов отрицательнее 0.3 В. По этой причине оптимальные условия эксплуатации данного материала ограничены областью работы положительного электрода. Кроме КПАНТ, среди композитных материалов можно выделить пиролизированный порфирина (пирополимер) на углеродном носителе – КППС. Несмотря на относительно невысокие емкостные

характеристики данного материала, интерес представляет тот факт, что практически вся измеряемая ёмкость определяется пирополимером, доля которого не превышает 15–20 % от массы композита. Таким образом, удельная ёмкость чистого пирополимера может быть оценена в 300–400 Ф/г. Однако для индивидуального пирополимера такие характеристики не наблюдаются, что, по всей видимости, связано с недоступностью для электролита глубинных слоев пирополимера. На рис. 12 показано сравнение средне- и высокочастотного участка спектров импеданса для композита КППС и носителя – сажи ХС-72.

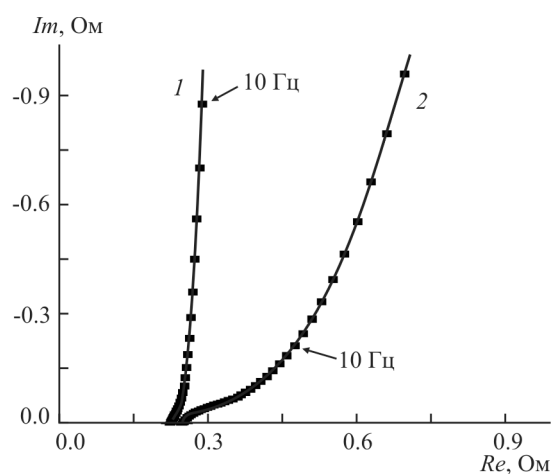


Рис. 12. Спектры импеданса для: 1 – исходная сажа ХС-72, 2 – КППС

Анализ данных показывает, что кроме роста общей ёмкости для композита наблюдается рост сопротивления в области средних частот, что может быть связано с транспортными ограничениями проникновения электролита в матрицу пирополимера. Влияние внутренних транспортных ограничений на емкостные характеристики полимера наиболее ярко проявляется при исследовании относительно толстых полимерных покрытий. Так, на рис. 13, 14 показано влияние температуры и скорости развёртки потенциала на емкостные характеристики полипорфина ЭПП в ионной жидкости. Увеличение температуры, как и снижение скорости развёртки потенциала, оказывают существенное влияние на измеряемые емкостные характеристики. При этом снижение толщины покрытия приводит к непропорционально резкому снижению влияния перечисленных параметров на измеряемую ёмкость. Таким образом, основным путем увеличения емкостных характеристик поли-

мерных материалов является всемерное увеличение удельной поверхности за счет использования высокодисперсных носителей.

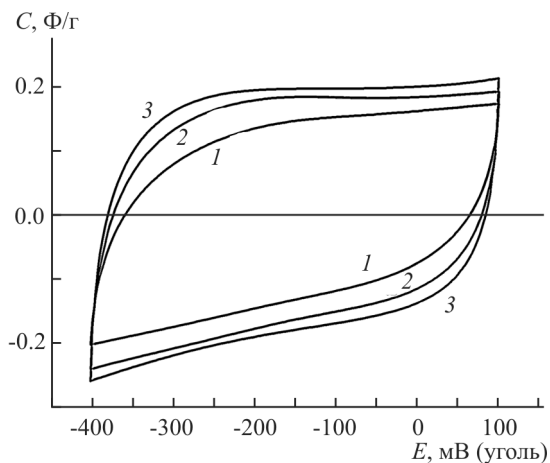


Рис. 13. Циклические вольт-фарадные кривые ЭПП в ИЖ (75%-ный раствор) при скорости развёртки потенциала 20 мВ/с, для температур: 1 – 15°C, 2 – 40°C, 3 – 65°C

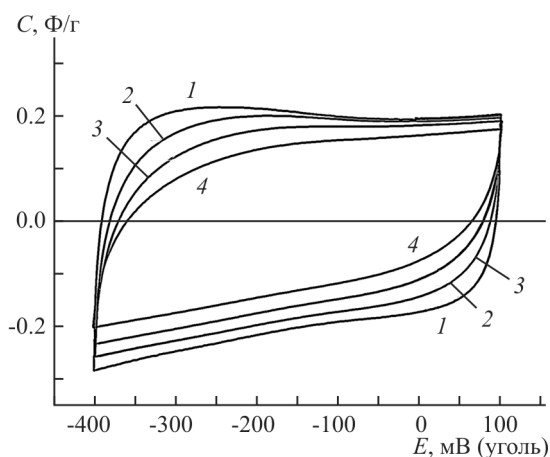


Рис. 14. Циклические вольт-фарадные кривые ЭПП в ИЖ (75%-ный раствор) при температуре 15°C, для скоростей развёртки потенциала: 1 – 2 мВ/с, 2 – 5 мВ/с, 3 – 10 мВ/с, 4 – 20 мВ/с

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведя общий анализ полученных результатов, можно выделить области применения и положительные свойства как целых групп, так и отдельных электродных материалов для электрохимических суперконденсаторов. С точки зрения технологичности интерес представляют материалы, не требующие формировки электрода путём использования связующих добавок. К ним относятся активированные волокнистые материалы: СН-900, ПАНАВ и АУНМ. Кроме этого, формиро-

вание нанокремниевой бумаги без связующего полимера реализовано на основе ОСУНТ. Для других материалов, в том числе для высокодисперсных углеродополимерных композитов, требуется формирование компактного электрода, приводящее к некоторому снижению удельных характеристик. Среди исследованных в работе электродных материалов можно выделить перспективную группу с точки зрения создания импульсных (силовых) ЭХСК: МСУНТ, ОСУНТ, КАУ TiC-1000 и ПАНАВ. К материалам, представляющим интерес для создания гибридных устройств с высокой удельной энергией (тяговых ЭХСК), относятся АУТ СН-900 и КАУ TiC-600. (Под гибридными ЭХСК понимаются конденсаторы, в которых используются положительные и отрицательные электроды разных типов.) Для симметричных ЭХСК, позволяющих работать в широком диапазоне энергоёмкостных характеристик, рекомендуется использовать материалы со средними ёмкостями порядка 100 Ф/г. К ним можно отнести: АУНМ, ПАНАВ, ВОГ, КАУ TiC-1000, ЭПП, КППС и ОСУНТ. При этом для щелочного электролита ОСУНТ наиболее эффективно можно использовать только в качестве отрицательного электрода. Кроме ОСУНТ, существенная асимметричность ёмкостных характеристик наблюдается для полианилина КПАНТ. В данном случае наибольшая эффективность достигается при использовании КПАНТ в качестве положительного электрода в растворе серной кислоты. Среди рекомендуемых асимметричных (гибридных) конденсаторов можно выделить системы: «активированный уголь – PbO₂» (в растворе серной кислоты) [35, 36], «активированный уголь – NiOOH» (в растворах щелочей) [2], «активированный уголь – полианилин» (в растворе серной кислоты), «полипиррол – полианилин» (в растворе серной кислоты). Кроме использования высокодисперсного углерода в качестве самостоятельного электродного материала, интерес представляет также возможность применения некоторых материалов в качестве электропроводных добавок и носителей в полимеруглеродных композитах. С этой точки зрения среди перечисленных материалов можно выделить МСУНТ и функционализированные ОСУНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (программа 2012-1.5, проект № 8644) и РФФИ (проекты № 12-03-01119-а, 12-03-00797-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors*. New York : Kluwer Academic; Plenum Publishers, 1999. 698 p.
2. Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38, № 9. С. 1043–1068.
3. Barsukov I. V., Johnson C., Doninger E., Barsukov V. Z. *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems : Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells (NATO Science Series II : Mathematics, Physics and Chemistry)*. New York : Springer, 2006. 297 p.
4. Burke A. // *J. Power Sources* 2000. Vol. 91. P. 37–50.
5. Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 157. P. 11–27.
6. Inagaki M., Konno H., Tanaike O. // *J. Power Sources* 2010. Vol. 195. P. 7880–7903.
7. Frackowiak E., Beguin F. // *Carbon*. 2001. Vol. 39. P. 937–950.
8. Burk A., Miller M. // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 514–522.
9. Вольфович Ю. М., Рычагов А. Ю., Сосенкин В. Е., Крестинин А. В. // *Электрохим. энергетика*. 2008. Т. 8, № 2. С. 106–110.
10. Измайлова М. Ю., Рычагов А. Ю., Денищев К. К., Вольфович Ю. М., Лозинская Е. И., Шаплов А. С. // *Электрохимия*. 2009. Т. 45, № 8. С. 1014–1015.
11. Рычагов А. Ю., Вольфович Ю. М. // *Электрохимия*. 2009. Т. 45, № 2. С. 323–331.
12. Volkovich Y. M., Mikhailin A. A., Bograchev D. A., Sosenkin V. E., Bagotsky V. S. *Recent Trend in Electrochemical Science and Technology*, Chapter 7, INTECH open access publisher. 2012. P. 159–182. URL: www.intechopen.com
13. Volkovich Yu. M., Bagotsky V. S. // *J. Power Sources*. 1994. Vol. 48. P. 327–348.
14. Krestinin A. V., Kiselev N. A., Raevskii A. V., Ryabenko A. G., Zakharov D. N., Zvereva G. I. // *Eurasian Chem. Tech. J.* 2003. Vol. 5(1). P. 7–18.
15. Krestinin A. V., Raevskii A. V., Kiselev N. A., Zvereva G. I., Zhigalina O. M., Kolesova O. I. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 381. P. 529–534.
16. Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N., Moroz E., Haluska M., Roth S. // *Phys. Status Solidi*, 2007. Vol. 244 P. 3920–3929.
17. Kuznetsov V. L., Elumeeva K. V., Ishchenko A. V., Beylina N. Yu., Stepashkin A. A., Moseenkov S. I., Pilyasova L. M., Molina I. Yu., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Tkachev E. N. // *Phys. Status Solidi B*. 2010, Vol. 247. P. 2695–2706.
18. Bokova S. N., Obratsova E. D., Grebenyukov V. V., Elumeeva K. V., Ishchenko A. V., Kuznetsov V. L. // *Phys. Status Solidi B*. 2010. Vol. 247 P. 2827–2836.
19. Cherstiouk O. V., Kuznetsov V. L., Simonov A. N., Mazov I. N., Elumeeva K. V., Moseva N. S. // *Phys. Status Solidi B*. 2010. Vol. 247 P. 2738–2749.
20. Hummers W. S., Offman R. E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 1339–1348.
21. Квачева Л. Д., Абрамчук С. С., Бобринецкий И. И., Неволлин В. К., Червонобродов С. П. // Тез. докл. шестой Национ. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2007). М., 2007. С. 280.
22. Kravchik A. E., Kukushkin J. A., Sokolov V. V., Tereshchenko G. F. // *Carbon*. 2006. Vol. 44. P. 3263–3272.
23. Кравчик А. Е., Кукушкина Ю. А., Соколов В. В., Терещенко Г. Ф., Устинов Е. А. // *Журн. прикл. химии*. 2008. Т. 81, № 10. С. 1605–1614.
24. Рычагов А. Ю., Конев Д. В., Вольфович Ю. М., Воротынцев М. А., Цивадзе А. Ю. *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: сб. материалов VIII Междунар. конф. Саратов, 2011. С. 368.*
25. Vorotyntsev M. A., Konev D. V., Devillers Ch. H., Bezverkhyy I., Heintz O. // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56, P. 3436–3442.
26. Михайлова А. А., Тусеева Е. К., Рычагов А. Ю., Вольфович Ю. М., Крестинин А. В., Хазова О. А. // *Электрохимия*. 2010. Т. 46, № 11. С. 1368–1376.
27. Peng C., Jin J., Chen G. Z. // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 53. P. 525–537.
28. Andreas H. A., Conway B. E. // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51. P. 6510–6519.
29. Kimizuka O., Tanaike O., Yamashita J., Hiraoka T., Futaba D. N., Hata K., Mashida K., Suematsu S., Tamamitsu K., Saeki S., Yamada Y., Hatori H. // *Carbon*. 2008. Vol. 46. P. 1999–2008.
30. Ruch P. W., Hardwick L. J., Hahn M., Foelske A., Kotz R., Wokaun A. // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 38–47.
31. Фенелонов В. Б. *Пористый углерод*. Новосибирск, 1995. 513 с.
32. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. *Многофазные процессы в пористых средах*. М., 1982.
33. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P. // *Science*. 2006. Vol. 313. P. 1760–1768.
34. Вольфович Ю. М., Михалин А. А., Бограчев Д. А., Сосенкин В. Е. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48, № 4. С. 467–477.
35. Volkovich Yu. M., Shmatko P. A. // *The 8th Intern. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, Florida, December 7–9, 1998, Special is. P. 1–48.
36. Pat. 6466429 US, H01G 9/00. Volkovich Yu. M., Shmatko Yu. M. *Electric double layer capacitor*.