

УДК 544.636, 541.135.5

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ
В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ****Б. П. Бахматюк, А. С. Курепа***Национальный университет «Львовская политехника», Украина*

E-mail: bgbakhm@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.12.11 г.

В работе исследованы ёмкостные и кинетические свойства нанопористого углеродного материала с максимумом распределения по радиусам пор 1.37 нм, полученного из древесины. Используя данные рассеяния рентгеновских лучей и электрохимической импедансной спектроскопии, исследовано влияние изменения пористой структуры и электронного строения активированного углеродного материала на механизм и кинетику процессов заряда-разряда в 7.6 М растворе КОН. Установлено два различных механизма заряда пористой структуры исследованного материала, зависящие от электродного потенциала и химических потенциалов ионов электролита. Первый механизм представляет собой процесс электростатической адсорбции гидратированных ионов электролита, а второй является процессом электросорбции ионов H^+ или OH^- . Показано, что за две секунды можно осуществить цикл заряд-разряд ёмкости 95 Ф/г, что составляет половину максимальной ёмкости исследованного материала.

Ключевые слова: суперконденсатор, импеданс, кинетика, нанопористый углеродный материал, электрическая эквивалентная схема, двойной электрический слой.

We have studied the capacitance and kinetic properties of nanoporous carbon material which was obtained from wood. The maximum radius pore distribution of the investigated material was 1.37 nm. The data from X-ray scattering and electrochemical impedance spectroscopy was used to investigate the influence of porous structure change and electronic structure of activated carbon material on the mechanism and kinetics of charge-discharge at 7.6m KOH solution. It was proved that depending on the electrode potential and chemical potentials of electrolyte ions there are two different mechanisms of the charge of the porous structure of investigated material. The first mechanism is a process of electrostatic adsorption of hydrated electrolyte ions, and the second is a process electrosorption of H^+ or OH^- . It was shown the cycle of charge-discharge capacity of 95 F/g can be made for two seconds and this is half of the maximum capacity of the material under study.

Key words: ultracapacitor, impedance, kinetic, nanoporous carbon material, electrical equivalent circuit, electric double layer.

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к электрохимическим свойствам активированных углеродных материалов обусловлен разработкой двухслойных конденсаторов (ДСК), основанных на электродах из активированного углеродного материала (АУМ). Первый патент на суперконденсатор был получен в 1957 г. [1]. В СССР первые ДСК были разработаны под руководством Н. С. Лидоренко и А. М. Иванова [2]. Они были названы «молекулярными накопителями электрической энергии» или «ионисторами». ДСК работают на хорошо обратимых процессах заряда-разряда электростатической и специфической ёмкости на границе раздела высокоразвитой поверхности АУМ с электролитом [3]. Одним из основных электролитов для таких конденсаторов является 7.6 М КОН, позволяющий получить максимальное рабочее напряжение 1.0 В [4]. В работе [5] было определено четыре области электродных потенциалов на границе раздела обеззоленного и обесгазированного активированного угля с 0.01 М КОН, что обусловлено процессами формирования двойного электрического слоя (ДЭС) гидратированными ионами, адсорбцией

водорода и гидроксильных групп, а также выделением газообразного кислорода. Эти адсорбционные механизмы формирования ДЭС были использованы в исследованиях [6] для интерпретации работы ДСК на основе промышленных активированных углей в 7.6 М КОН без поправки на изменение химических потенциалов ионов водорода и гидроксила. Кроме механизмов процессов формирования ДЭС, ёмкость системы зависит от доступности пористой структуры АУМ для ионов электролита [7, 8]. Распределение пористой структуры по размерам пор в значительной степени влияет на кинетику процессов заряд-разряд ДСК [9]. Поэтому в данной работе исследовано влияние изменения электронной и пористой структуры АУМ и концентрации электролита на механизм, ёмкостные характеристики и кинетику заряда ДЭС в 7.6 М КОН.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследован обеззоленный древесный уголь (зольность 0.17%), полученный высокотемпературной карбонизационной активацией водным паром при 950°C древесины. Процентное содержа-

ние вычислялось по массе золы, которая осталась в лодочке после полного сгорания угля. Для обеззоления активированного древесного угля (АДУ) он был подвергнут химической обработке в кислотах. Сначала его выдерживали в концентрированной плавиковой кислоте на протяжении 22–24 часов. После чего уголь фильтровали и промывали до достижения $pH = 6-7$. Затем такая же обработка была сделана при помощи азотной и хлороводородной кислот. После обработки уголь сушили при температуре 100–105°C до постоянной массы. Зольность полученного таким образом АДУ уменьшилась с 2.3 до 0.17%. Для десорбции активного материала и электродов была применена термовакуумная обработка, которую проводили в температурном диапазоне 200–250°C при остаточном давлении $10^{-1}-10^{-2}$ атм.

Для изучения пористой структуры АДУ был использован метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [10]. Эксперименты проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в $Cu-K\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5418$ Е), монохроматизированном отражением от плоскости (111) монокристалла Ge в режиме прохождения пучка рентгеновского излучения. Толщина исследованных образцов составляла 1 мм. Для ограничения зоны паразитного рассеяния монокристалла-монокроматора и уменьшения фона рассеяния на воздухе перед образцом и детектором устанавливались щелевые устройства перпендикулярно к направлению рентгеновского пучка. Использование качественного монокристалла Ge и ограничительной системы первичного и рассеянного излучения позволяет проводить измерения спектров малоуглового рассеяния начиная со значений волнового вектора 0.01 Е $^{-1}$. Перед детектором устанавливалась щель 0.1 мм, что соответствует пространственному разрешению $\Delta(2\Theta) = 0.03^\circ$. Регистрация рассеянного излучения проводилась в режиме сканирования в угловом интервале 0.25–4.00° с шагом 0.05°, время экспозиции — 100 с. Для получения дифракционных кривых в широком угловом интервале перед детектором устанавливали щель размером 1.00 мм.

Компоненты электродной массы — активированный уголь, ацетиленовая сажа (измельчённые до размеров частиц 60–80 мкм и 3–5 мкм соответственно) смешивались в пропорциях 85 мас.%; 10 мас.% с добавкой 5 мас.% связующего агента, в качестве которого применялся поливинилиденфторид. К полученной смеси добавляли ацетон, доводя её до пастообразной консистенции. Пастообразная электродная композиция прессовалась на металлическую основу (никель или нержавеющая сталь). Для электрохимических исследований использовались электроды с рабочей поверхностью 0.5 см 2 и массой активного материала $4 \cdot 10^{-3}$ г.

Исследование электрохимических свойств проводилось методом электрохимической импедансной спектроскопии (в диапазоне частот $10^{-2}-8 \cdot 10^3$ Гц с амплитудой переменного тока 5 мВ) при потенциостатических условиях с помощью измерительного комплекса «AUTOLAB» фирмы «ЕСО CHEMIE» (Голландия). Импедансные данные моделировались эквивалентной электрической схемой (ЭЭС), границы раздела электрод-электролит с помощью компьютерной программы ZView 2.

Измерения осуществлялись в закрытых откаченных насосом до остаточного давления трёхэлектродных электрохимических ячейках в 7.6 М водном растворе КОН. В качестве противоэлектрода использовали неполяризованный цинковый электрод с свежозачищенной рабочей поверхностью 50 см 2 . Рабочий электрод и противоэлектрод разделялись сепаратором из нетканого полипропилена. В качестве электрода сравнения был использован хлоридсеребряный электрод, приготовленный на насыщенном КСl, а все электродные потенциалы пересчитывались относительно стандартного водородного электрода. Электрод сравнения был соединён с ячейкой при помощи агар-агарового солевого мостика. Ёмкость ДЭС определялась по формуле

$$C = -(2 \cdot \pi \cdot f \cdot \text{Im}Z)^{-1}, \quad (1)$$

где f — частота, $\text{Im}Z$ — мнимая составляющая импеданса. Значения ёмкостей для построения вольт-фарадных зависимостей брались на частоте 10^{-2} Гц.

Химические потенциалы ионов в растворе были определены из уравнения:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_{\pm}, \quad (2)$$

где a_{\pm} — средняя ионная активность электролита [11]. Они представлены в шкале абсолютных энергий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе экспериментальных данных метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей изучена пористая структура (рис. 1).

Для расчёта пористой структуры (таблица) были использованы известные соотношения:

$$m_k = \frac{I_k(0)/Rg_k^3}{\sum I_k(0)/Rg_k^3}, \quad (3)$$

$$S_k = 3 \sqrt{3/5} \cdot \frac{m_k}{Rg_k} \cdot \frac{\rho_x - \rho_m}{\rho_x \cdot \rho_m}. \quad (4)$$

Здесь m_k — объёмная доля пор k -й фракции, $I_k(0)$ — интенсивность рассеяния при $s = 0$, Rg_k —

электронный радиус инерции пор, S_k — удельная поверхность пор k -й фракции (сферическое приближение), $\rho_x = 1.98 \text{ г/см}^3$ — плотность углерода, $\rho_m = 0.82 \text{ г/см}^3$ — плотность исходного материала.

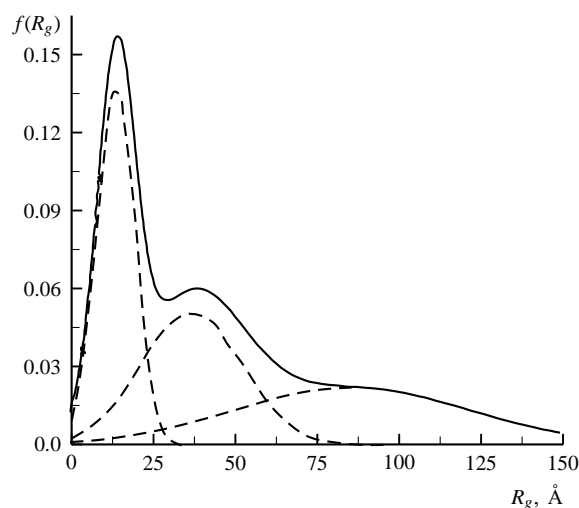


Рис. 1. Функция распределения пор по размерам для исследованного материала. Пунктирные кривые — гауссовское распределение пор соответствующего размера

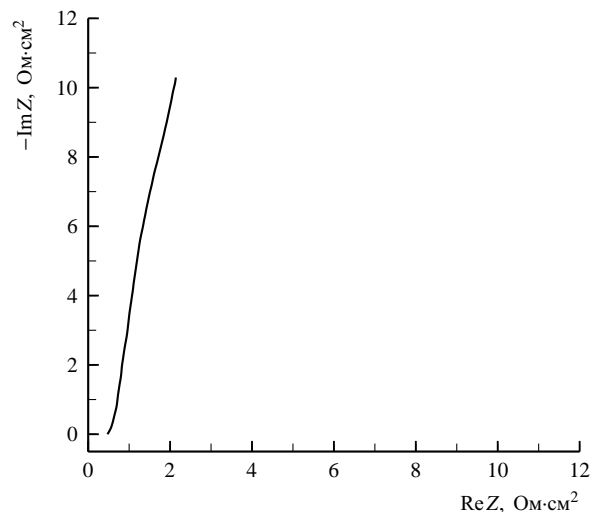
Пористая структура АДУ

№	$Rg_k, \text{ \AA}$	$I_k(0), \text{ у. е.}$	$m_k, \text{ части целого}$	$S_k, \text{ м}^2/\text{г}$
1	13.7	771	0.722	875
2	36.9	3688	0.177	79
3	85.2	25822	0.101	20
Всего			1	974

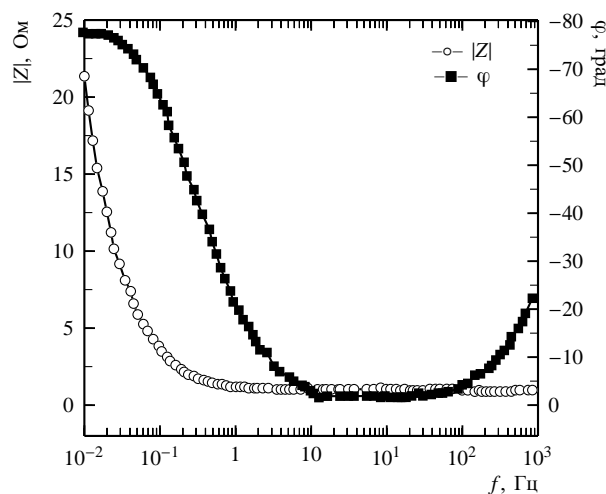
Существенным отличием пористой структуры АДУ является смещение максимума функции распределения по размерам пор в область мезопор (13.7 Å) по сравнению с активированным углем, полученным из стиролбензольного сополимера (АУС) с удельной поверхностью $S_y = 1073 \text{ м}^2/\text{г}$, исследованным в работе [12], для которого этот максимум находится в микропористом диапазоне.

Построенные экспериментальные диаграммы Найквиста и зависимости Боде при электродных потенциалах 0.1––0.9 В (рис. 2) имеют типичный вид для доминирующего ёмкостного процесса на границе раздела, что выражается прямой под углом, близким к 90° , на диаграмме Найквиста и фазовым углом около -80° на частоте 10^{-2} Гц, что соответствует тангенсу диэлектрических потерь 0.18 и тепловым потерям мощности 0.17. По данным работы [3] значение псевдоёмкости может достигать 5–10% от общей ёмкости. Хорошо известная способность к квазиобратному электрохимическому восстановлению кислородсодержащих поверхностных групп в щелочных растворах вызывает увеличение ёмкости

вследствие их псевдоёмкостного характера проявляющегося только при достаточно низкой частоте 10^{-3} Гц [13], а потому влияние этих поверхностных групп на механизм образования двойного электрического слоя и кинетику процессов при заряде-разряде не было учтено.



a

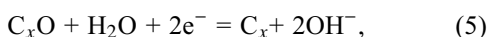


б

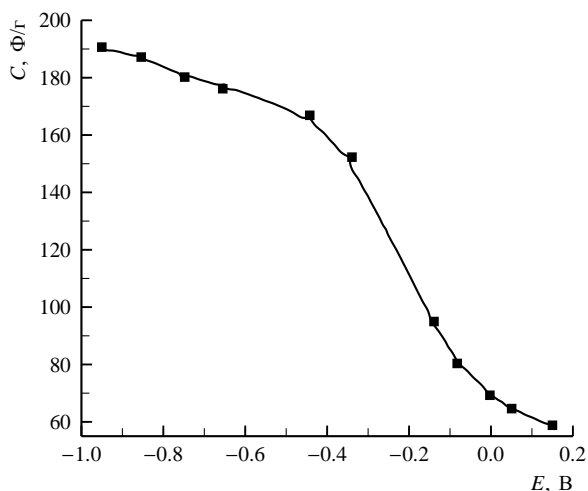
Рис. 2. Типичные диаграмма Найквиста (a) и зависимость Боде (б) для древесного угля в 30%-ном КОН при $E = -0.9 \text{ В}$

Измеренную вольт-фарадную зависимость в потенциостатических условиях на частоте 10^{-2} Гц (рис. 3, a) можно разделить на три участка с различными геометрическими наклонами, соответствующие различным механизмам формирования ДЭС. Из приведённых зависимости видно, что катодная поляризация до $E = -0.9 \text{ В}$ приводит к более чем двукратному росту максимальной ёмкости до $C = 189 \text{ Ф/г}$, а положительная поляризация при $E = 0.08 \text{ В}$ — к уменьшению ёмкости до $C = 58 \text{ Ф/г}$. Об уменьшении ёмкости при положительной поляризации свидетельствуют и литературные источники

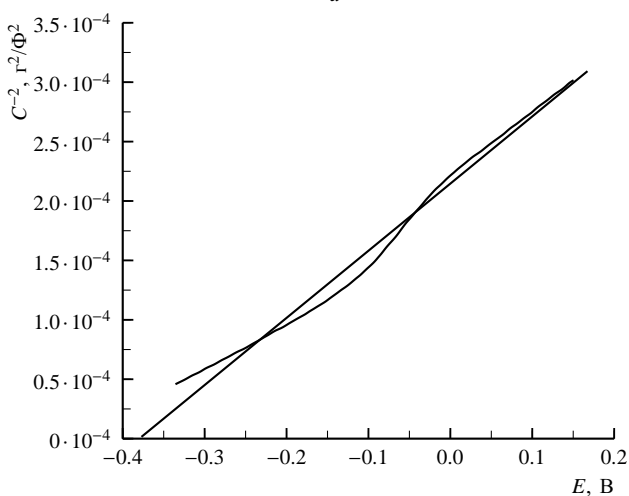
[6]. Катодную часть (-0.11 – -0.9 В) вольт-фарадной зависимости (см. рис. 3, *a*) можно разбить на две части с разным наклоном, соответствующие различным механизмам адсорбции. Измеренный электродный потенциал неполяризованного электрода -0.11 В близок к потенциалу плоских зон -0.05 В АУМ при $\text{pH} = 12$ [5]. А. Н. Фрумкин [14] отмечал способность адсорбированного на поверхности активированного угля кислорода при контакте с водой переходить в раствор в виде ионов OH^- , оставляя обеднённую электронами поверхность, что можно представить известным уравнением [15]:



где C_xO — поверхность АУМ с хемосорбированным кислородом, e^- — электрон, C_x — положительно заряженная поверхность АУМ.



a



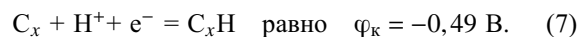
b

Рис. 3. Вольт-фарадная зависимость, полученная в потенциостатических условиях на частоте 10^{-2} Гц (*a*) и зависимость обратного квадрата ёмкости (*b*) для электрода из древесного угля в 7.6 М КОН

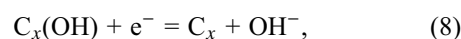
Состояние поверхности АУМ при потенциале неполяризованного электрода является результатом химического взаимодействия адсорбированного кислорода с водой согласно реакции (5). Уменьшение ёмкости на анодной ветви (-0.11 – -0.01 В) вольт-фарадной зависимости (см. рис. 3, *a*) связано с формированием на поверхности АУМ при данных условиях обеднённой полупроводниковой области Мотта–Шоттки [16]. Доказательством этого может служить прямолинейная зависимость вольт-фарадной кривой в координатах C^{-2} – E (рис. 3, *b*). Экстраполяция этой прямой к $C^{-2} = 0$ даёт положение уровня Ферми АДУ $\mu_C = -4.14$ эВ. Учитывая рассчитанные химические потенциалы ионов $\mu_{\text{H}^+} = -3.61$ эВ и $\mu_{\text{OH}^-} = -2.87$ эВ в 7.6 М КОН, а также соотношение для условия разблокирования поверхности для катодного и анодного процесса электросорбции водорода и гидроксила, получаем равновесные потенциалы адсорбции H^+ и OH^- из следующего соотношения:

$$\varphi_{\text{к}} = (\mu_C - \mu_{\text{H}^+})/e \quad \text{и} \quad \varphi_{\text{а}} = (\mu_{\text{OH}^-} - \mu_C)/e, \quad (6)$$

где $\varphi_{\text{к}}$, $\varphi_{\text{а}}$ — равновесные электродные потенциалы адсорбции H^+ и OH^- соответственно. Рассчитанное значение электродного потенциала для электросорбции ионов водорода по реакции:



А высокий энергетический уровень иона гидроксила, например в 6 М КОН $\mu_{\text{OH}^-} = -2.96$ эВ, даёт значение $\varphi_{\text{а}} = 1.18$ В для процесса электросорбции гидроксила по реакции:



В работах [5, 15] показано, что угольный электрод в щелочной среде при положительной поляризации функционирует в качестве кислородного газового электрода. А поэтому, по всей вероятности, процесс электросорбции OH^- протекает с образованием молекулы воды по известной реакции (5). Протеканием процесса (5) обусловлено изменение наклона вольт-фарадной кривой (рис. 4, *a*) при -0.01 В, а промежуток на ней -0.1 – -0.01 В является перенапряжением этого процесса. Как видно на вольт-фарадной зависимости (см. рис. 3, *a*), равновесный потенциал электросорбции водорода -0.49 В находится в начале второй её части, что может служить подтверждением вклада этого механизма в заряд ДЭС, который на катодной ветви сформирован гидратированными ионами калия.

На рис. 4 представлены частотные зависимости удельной ёмкости, которые кроме максимальных ёмкостей дают важную информацию о кинетике

процесса через время заряда-разряда $t = f^{-1}$. Частотная зависимость при электродном потенциале неполяризованного электрода $E = -0.11$ В показывает способность к самопроизвольному заряду пористой структуры $C = 82$ Ф/г, что происходит по электростатическому механизму. На частотных зависимостях ёмкости (рис. 4, а) можно выделить частотный промежуток 3–10 Гц, соответствующим временам цикла 0.1–0.33 с, где значение ёмкости почти постоянно — 28, 50, 73 Ф/г, и последующий частотный отрезок 0.01–3 Гц, где заряд достигает максимальных ёмкостей. Очень быстрый заряд-разряд ($t = 0.1$ –0.33 с) связан с крупнейшими микро- и мезопорами. Заряд микропор меньших радиусов проходит значительно медленнее до $t = 100$ с, что ещё соответствует режимам работы ДСК. Как можно увидеть на рис. 4, а половину максимальной ёмкости 95 Ф/г можно получить на частоте 0.5 Гц, что соответствует времени цикла конденсатора 2 с. Частотные зависимости ёмкости (рис. 4, б) можно разбить на две основные области, которые определяются доминирующим процессом на поверхности электрода. Убывание частоты от 10^3 до 10^{-2} Гц приводит к росту ёмкости (см. рис. 4, б), а этот диапазон соответствует ёмкостному процессу с эффективным распределённым сопротивлением $R = 1.8$ Ом·см²: на частоте 10^{-2} Гц оно равно 0.48 Ом·см², на частоте 10^3 Гц — 1.32 Ом·см². А при частотах 10^3 – 10^4 Гц не происходит существенного заряда пористой структуры (см. рис. 4, б), а растёт действительная составляющая импеданса. При этих частотах доминирующим является омический процесс, что соответствует общему вкладу сопротивлений электрода, объёма электролита и электролита в порах.

Характеристика омического процесса есть действительная составляющая импеданса на частоте 10^3 Гц или эффективное последовательное сопротивление ($R_{ЭПС}$), равное 0.48 Ом·см² при $E = -0.9$ В.

Для установления более детальной взаимосвязи влияния пористой структуры на ёмкостные и кинетические параметры заряда-разряда, импедансные данные моделировались ЭЭС (рис. 5, а), учитывающей процессы внутренней релаксации пористой структуры в процессе заряда-разряда [17]. Это даёт возможность учитывать изменение внутренних характеристик пористой структуры, таких как внутреннее сопротивление и ёмкость, при работе ДСК. По рам определённого диаметра соответствует определённая RC-цепочка. Каждая RC-цепочка характеризуется своей постоянной времени ($\tau = RC$). Как было показано в работе [18], поры с близкими значениями постоянной времени при работе пористой структуры проявляют себя одинаково. Хорошо известно, что исследования энергетики адсорбции заставило дифференцировать класс микропор, выделив в нём узкие поры радиусом близким к 0.5 нм («микропоры»), в которых энергия адсорбционного взаимодействия с молекулами выше, чем энергия адсорбции в широких порах. А поры радиусом 0.5–1.0 нм («супермикропоры») по энергии адсорбционного взаимодействия и по характеру заполнения адсорбированными молекулами обладают переходными свойствами от микропор к мезопорам, приближаясь к тем или иным в зависимости от размера [19, 20]. Общеизвестным является то, что электрохимически доступными для заряда ионами в 30%-ном растворе КОН являются все поры с диаметром большим 0.5 нм [13]. Учитывая эти известные обстоятельства и используя

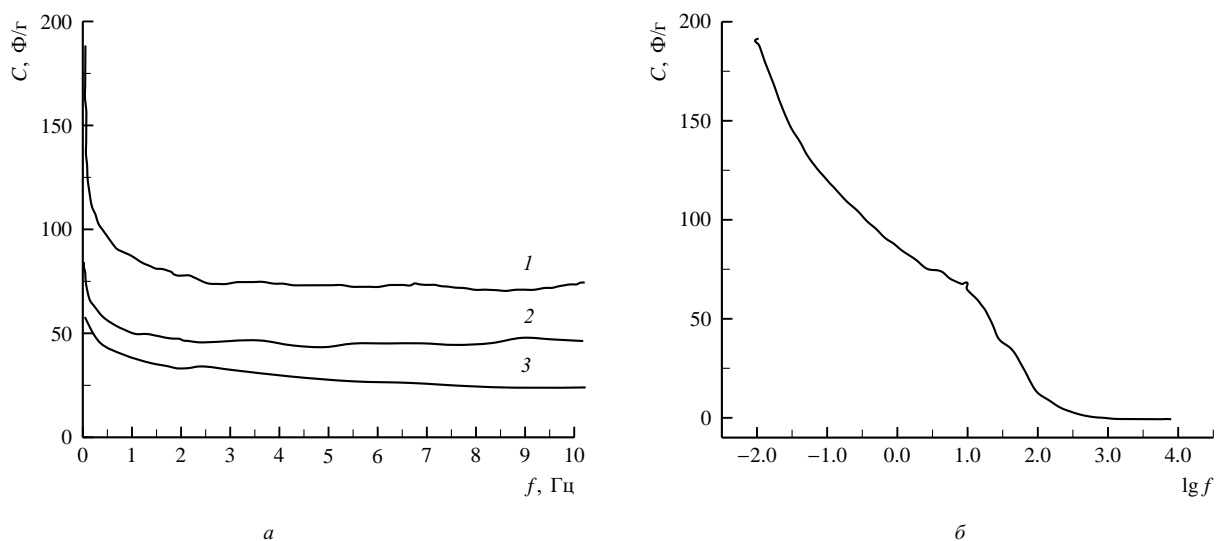


Рис. 4. Типичные частотные зависимости ёмкости древесного угля в 7.6 М КОН в диапазоне до 10 Гц (а): $E = -0.9$ В (кривая 1), $E = -0.11$ В (кривая 2) и $E = 0.08$ В (кривая 3); и во всём частотном диапазоне (б) для $E = -0.9$ В

линейную трансмиссионную модель [21] для моделирования работы пористой структуры в щелочном растворе, достаточно воспользоваться электрической цепью, состоящей из трёх параллельно соединённых R_nC_n -цепочек. Всем порам с диаметром большим 2 нм (мезо- и макропоры) отвечает первая R_1C_1 -цепочка, ко второй цепочке (R_2C_2) относятся супермикропоры, размер которых находится в пределах от 1 до 2 нм, а к третьей (R_3C_3 -цепочке) — микропоры диапазона от 0.5 до 1 нм. Естественно, что размерный эффект иона будет влиять на максимальную ёмкость ДЭС, общепризнанным значением которой для отрицательной поляризации является 20 мкФ/см². Соответственно по данным работы [22] ион калия может иметь две гидратные оболочки с радиусами 2.66 и 3.6 Å первой и второй оболочек соответственно. А в работе [23] показана способность терять определённое количество молекул воды гидратной оболочки в процессе абсорбции в порах меньшего диаметра. Поэтому в микропорах ион калия имеет одну гидратную оболочку.

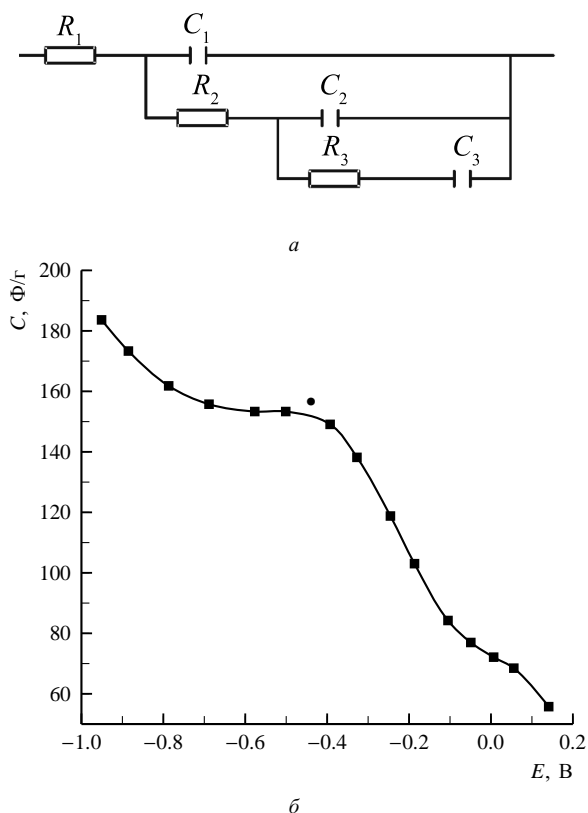


Рис. 5. Электрическая эквивалентная схема для моделирования работы пористой структуры (а) и вольт-фарадная зависимость (б), полученная как результат моделирования работы пористой структуры

Вольт-фарадная зависимость (рис. 5, б), построенная по определённым моделированным параметрам ЭЭС, показывает несколько меньшее значение максимальной общей ёмкости $C = 175$ Ф/г

по сравнению с данными, полученными на частоте 10^{-2} Гц (см. рис. 3, а). Это, по всей вероятности, связано с влиянием электросорбции водорода, которая не учитывается моделью. Как хорошо видно на рис. 6, а основной вклад (до 142 Ф/г) в максимальную общую ёмкость делают мезопоры (R_1C_1 , рис. 6, кривые 1) и большие микропоры (R_2C_2 , рис. 6, кривые 2) с малой постоянной времени $\tau \leq 1$ с. И наименее эффективная работа, с точки зрения ДСК, у меньших микропор (R_3C_3) рис. 6, кривые 3).

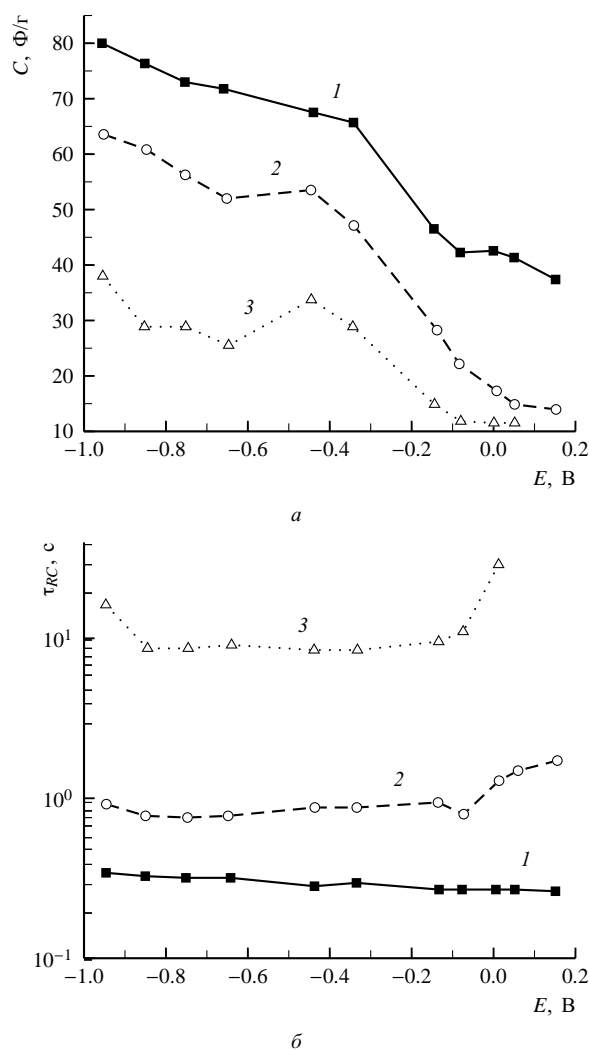


Рис. 6. Вольт-фарадная зависимость для каждого типа пор (а) и R_nC_n -время для каждого типа пор (б), полученные как результат моделирования работы пористой структуры исследованного материала электрической эквивалентной схемой

Необходимо отметить, что исследованный в работе [12] АУС имеет меньшую максимальную ёмкость 130 Ф/г по сравнению с исследованным в данной работе АДУ при значительно больших временах релаксации и R , что может быть объяснено увеличением вклада мезопор для древесного угля и различным электронным строением материалов.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что использование раствора 7.6 М КОН приводит к изменению химических потенциалов ионов, к расширению области потенциалов заряда двойного электрического слоя по чисто электростатическому механизму (-0.01 В– -0.49 В) и электросорбцией водорода (-0.49 – -0.9 В). Положительная поляризация в области потенциалов -0.01 – 0.1 В приводит к электросорбции гидроксильных групп с образованием молекул воды.

2. Рассчитанный потенциал разблокирования поверхности катодного процесса $\varphi_k = -0.49$ В вследствие электросорбции ионов водорода совпадает с началом изменения наклона вольт-фарадной зависимости.

3. Пористая структура исследованного материала позволяет быстро заряжать ёмкость до 140 Ф/г с постоянной времени $\tau \leq 1$ с. Время цикла заряд-разряд для заряда максимальной ёмкости 189 Ф/г составляет 100 с.

4. Мезопористость древесного угля позволяет значительно повысить ёмкостные показатели от 130 до 189 Ф/г и кинетические параметры конденсаторов двойного электрического слоя по сравнению с микропористым углеродным материалом с удельной поверхностью около 1000 м²/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2800616 US (to General Electric), CI. 317–230, 1957.
2. Лидоренко Н. С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. С.1261–1268.
3. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors*. New York: Plenum Publishing, 1999.
4. Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1043–1068.
5. Бурштейн П. Х., Вилнская В. С., Загудаева Н. М., Тарасевич М. Р. // Электрохимия. 1974. Т. 7. С.1094–1097.
6. Belyakov A. I., Brintsev A. M., Khodyrevskaya N. // Proc. 14th Intern. Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices. Deerfield Beach (USA), 2004. P. 84–94.
7. Endo M., Takeda T., Kim Y. J., Koshiba K., Ishii K. // Carbon Science. 2001. Vol. 1. P. 117–128.
8. Shi H. // Electrochim. Acta. 1996. Vol. 41. P. 1633–1639.
9. Kotz R., Carlen M. // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 2483–2498.
10. Кют Р. Н., Сморгонская Э. А., Гордеев С. К., Гречинская А. В., Данишевский А. М. // ФТТ. 1999. Т. 41. С. 1484–1491.
11. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1981.
12. Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M., Kulyk Yu. O. // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 6604–6610.
13. Frackowiak E., Beguin F. // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 937–950.
14. Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. С. 104–105.
15. Пономаренко Е. А., Фрумкин А. Н., Бурштейн П. Х. // Изв. АН СССР. 1963. № 9. С.1550–1555.
16. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983.
17. Размерзотов В. Ю. // Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2009. № 3. С. 107–112.
18. Maletin Y. A., Strizhakova N. G., Izotov V. Y., Mironova A. A., Danilin V. V. // New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable. Batteries, 1996. P. 363–372.
19. Кульский Л. А. Обработка воды на водопроводах пылевидным активированным углем. Киев.: Наук. думка, 1965.
20. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1990.
21. Hyun-Kon Song, Hee-Young Hwang, Kung-Hong Lee, H. Le Dao // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 2241–2257.
22. Родникова М. Н., Засыпкин С. А., Маленков Г. Г. // Докл. АН. 1992. Т. 324, № 2. С. 368–371.
23. Carrillo-Trippa M., San-Román M. L., Hernandez-Cobosc J., Saint-Martine I H. // Biophysical Chemistry. 2006. Vol. 124, iss. 3, 1 December. 2006. P. 243–250.