

**І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Н.Я. Іванічок**

## **ПИТОМІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ, СФОРМОВАНИХ НА ОСНОВІ ВИСОКОПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЮ, З ВИКОРИСТАННЯМ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТІВ Li, Na і K**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У даній роботі досліджено вплив морфології нанопористого вуглецевого матеріалу (НВМ) на його електрохімічну поведінку у водному електроліті. Встановлена оптимальна концентрація водного розчину сульфату літію, яка забезпечує максимальні питомі енергетичні характеристики конденсаторних систем типу C/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/C. Проведені порівняльні дослідження ємнісних параметрів електрохімічних конденсаторів (ЕК) у водних розчинах сульфатів літію, натрію та калію різної молярності. Циклічні вольтамперограми при різних швидкостях сканування показують, що ємнісна поведінка НВМ в трьох електролітах покращується в порядку Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Це поліпшення, основним чином, може бути наслідком збільшення швидкості руху гідратованих іонів в об'ємі електроліту і у внутрішніх порах НВМ в порядку Li<sup>+</sup><Na<sup>+</sup><K<sup>+</sup>. Отримані результати дають цінну інформацію для вивчення нових гібридних суперконденсаторів.

**Ключові слова:** нанопористий вуглецевий матеріал, електрохімічний конденсатор, подвійний електричний шар.

**I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, R.P. Lisovsky, N.Ya. Ivanichok**

## **SPECIFIC CHARACTERISTICS OF SUPERCAPACITORS MADE BASED ON HIGHLY POROUS CARBON USING HYDROGEN SULFATE Li, Na і K**

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The influence of nanoporous carbon material (PCM) morphology on its electrochemical behavior in aqueous electrolyte has been studied. The optimum concentration of aqueous lithium sulfate which provides the maximum specific energy characteristics of capacitor-type systems C/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/C is determined. Capacitive parameters of electrochemical capacitors (EC) in aqueous solutions of lithium, sodium and potassium sulfate which have different molar ratio have been studied by comparative analysis. Cyclic voltametergrams at different scan rates show that the PCM capacitive behavior in three electrolytes increases in the following order Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. This improvement could be a result of increasing the movement speed of hydrated ions in the volume of electrolyte and in the internal pores of PCM in the order Li<sup>+</sup><Na<sup>+</sup><K<sup>+</sup>. The obtained results give valuable information for the study of new hybrid supercapacitors.

**Keywords:** nanoporous carbon material, electrochemical capacitors, electric double layer.

### **Вступ**

Електрохімічні конденсатори, що працюють за принципом заряд/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ), займають проміжне місце між електрохімічними батареями, які мають високу густину енергії, але відносно невелику густину потужності, і звичайними конденсаторами, які при досить малій густині енергії володіють доволі значною потужністю [1]. Як правило, для збільшення величини питомої енергії ЕК використовують апротонні електроліти, які характеризуються високою напругою декомпозиції. Проте застосування таких електролітів пов'язане зі значним ускладненням технологічного процесу при їх виготовленні. Крім того, питомий опір таких електролітів в декілька разів перевищує питомий опір водних електролітів. Збільшення робочої напруги ЕК на основі водних електролітів можливе у так званих гібридних конденсаторах (ГК), в яких один з електродів є ідеально поляризований, а інший є електродом батарейного типу, на якому відбуваються окисно-відновні реакції. Робоча напруга таких конденсаторів лежить в межах 1,8-2 В,

що дозволяє істотно збільшувати їх питому енергію [2]. Як видно з літературних даних [3], електрохімічна система на основі літій-марганцевої шпінелі в якості катода та нанопористого вуглецю в якості анода у водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  володіє питомою густиною енергії до 30 Дж/кг. Оскільки електроліти на основі солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  є доступніші і дешевші, ніж електроліти на основі  $\text{Li}^+$ , цікаво порівняти енергетичні характеристики НВМ у розчинах даних солей різної молярності.

Енергетичні характеристики ГК у значній мірі залежать від питомої ємності анода, який виготовлений із НВМ. Теоретично, чим більшою є площа поверхні НВМ, тим на вищу питому ємність потрібно очікувати. Проте, практична ситуація є складнішою, і зазвичай, виміряна ємність не має лінійного зв'язку із питомою площею поверхні електродного матеріалу, а залежить від співвідношення між розподілом пор за розмірами вуглецевого матеріалу і розміру сольватованих іонів в електролітах [4-6]. Основною причиною цього є те, що нанопори з малим діаметром є недоступні електролітичному розчину за рахунок того, що іони разом зі своїми сольватаційними оболонками є надто великими, щоб потрапити в нанопори. Тому площа поверхні цих недоступних нанопор не вносить вкладу в загальну ємність ПЕШ електродного матеріалу. Наприклад, радіус сольватованих іонів в органічних електролітах, в основному більший, ніж у водних електролітах. У результаті, вуглецевий електрод з більшою кількістю макропор, використовується переважно в органічних електролітах [7-9]. З метою покращення питомих енергетичних характеристик ЕК потрібно дослідити взаємозв'язок структурних характеристик (питома площа поверхні, розподіл пор за розмірами та об'єм пор) вуглецевого матеріалу для конкретного електроліту.

У даній роботі досліджувався взаємозв'язок між структурними та енергетичними параметрами НВМ, який використовується для виготовлення електродів СК та анодів у ГК у водних розчинах сульфатів літію, натрію та калію різної молярності.

## I. Матеріали та методи дослідження

В якості об'єкту досліджень використовували НВМ, одержаний з сировини рослинного походження методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари  $(12 \div 15) \cdot 10^5$  Па з її подальшою термічною активацією при температурі  $673 \pm 3$  К [10].

Визначення структурно-адсорбційних характеристик матеріалів проводили за допомогою адсорбції азоту при температурі  $T = 77$  К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у потоці гелію при 453 К протягом 20 годин. Вивчення ізотерм адсорбції дав змогу отримати розподіл пор за розмірами, питомою площею поверхні та питомий об'єм пор.

Електрохімічні дослідження проводились в двоелектродній комірці типорозміру "2525" з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2. Електроди досліджуваних ЕК виготовлялись у формі лямельок із суміші складу:

$$\langle \text{НВМ} \rangle : \langle \text{СД} \rangle : \langle \text{ЗМ} \rangle = \langle 75 \rangle : \langle 20 \rangle : \langle 5 \rangle,$$

де СД – струмопровідна добавка (ацетиленова сажа, графіт KS-15 фірми «Lonza»), ЗМ – зв'язуючий матеріал (фторпласт Ф-42Л) [11]. З метою дослідження залежності питомої ємності від швидкості процесу заряду/розряду ПЕШ використано метод вольтамперометрії при швидкостях сканування від 1 до 50 мВ/с. Швидкість зміни напруги на ЕК:

$$s = \pm \frac{dU}{dt},$$

а відповідний струм конденсатора пов'язаний з ємністю рівнянням

$$I = C \cdot \frac{dU}{dt}$$

або

$$I = Cs.$$

Питому ємність НВМ розраховують за формулою:

$$C_{\text{нвм}} = \frac{2I}{sm}$$

де  $I$  – струм анодної або катодної гілок вольтамперограми,  $s$  – швидкість сканування,  $m$  – активна маса електрода. За допомогою гальваностатичного методу обчислювали питому ємність вуглецевого

матеріалу в залежності від розрядного струму, який змінювався в межах від 1 до 50 мА. Питома смність НВМ обчислювалась за формулою:

$$C_{\text{нм}} = \frac{I \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m}$$

де  $I$  – розрядний струм,  $t_p$  – час розряду,  $U - \Delta U$  – різниця потенціалів у крайніх точках розрядної кривої,  $m$  – маса НВМ.

Внутрішній опір визначався за стрибком потенціалу після 10-ти циклів заряду/розряду:

$$\Delta U = 2IR$$

де  $\Delta U$  – стрибок потенціалу при розряді.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

У карбонізованих вуглецевих частинках залежно від часу термічної активації формуються пори різного розміру, форми та об'єму. Для досліджень вибрано вуглецевий матеріал, який володіє максимальними питомою площею поверхні та об'ємом мікропор.

Питома площа поверхні обчислювалась за допомогою багатоточкового методу ВЕТ при лінійному графіку залежності  $1/[W(P_0/P)-1]$  від  $P/P_0$  в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення  $P/P_0$  в межах від 0,05 до 0,35. Загальний об'єм пор з радіусом меншим за 152,43 нм визначався при тиску насичення,  $P/P_0 = 0,99$ . Середній діаметр пор обчислювався згідно методу Horvath-Kawazoe. У табл. 1 наведені структурно-адсорбційні характеристики НВМ.

Аналіз ізотерми адсорбції (рис. 1, а) для НВМ дав можливість визначити питому поверхню, загальний об'єм пор та їх розподіл як за розмірами, так і за об'ємом (рис. 1).

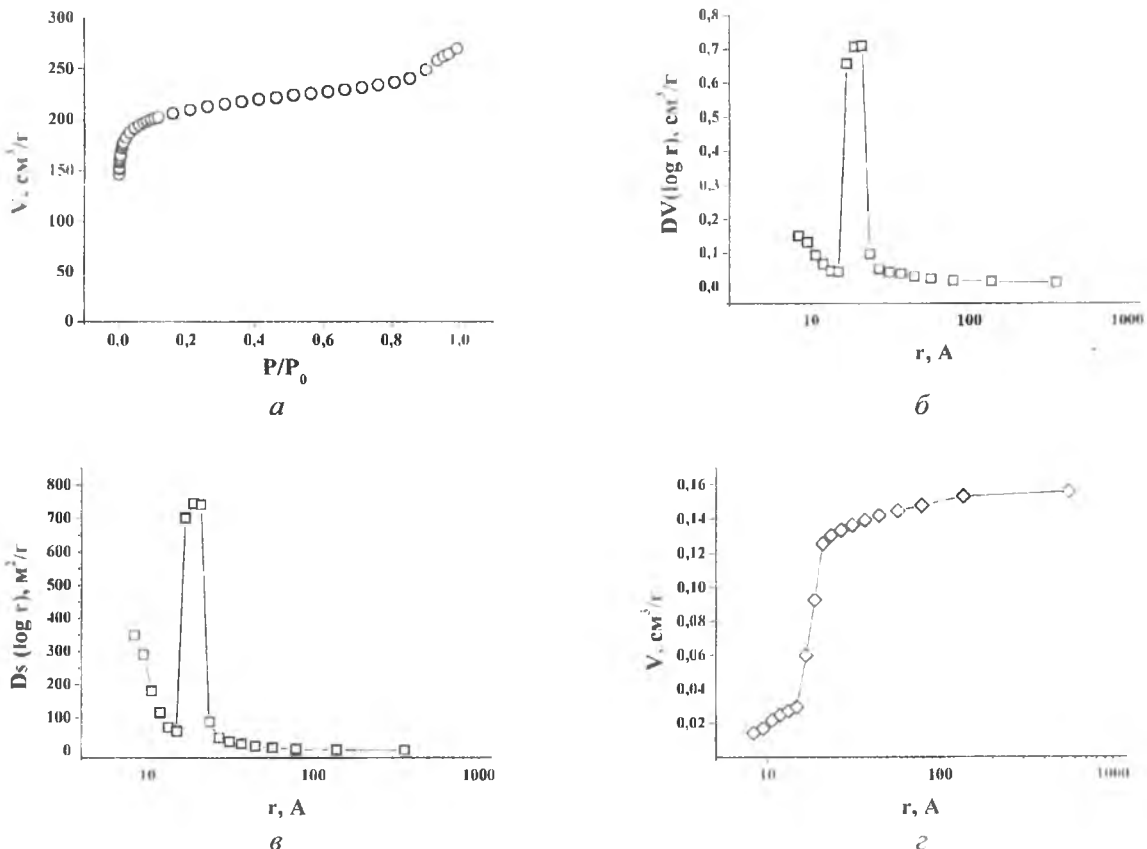


Рис. 1. Ізотерма адсорбції азоту (а), розподіл пор за розміром (б), залежність питомої площі поверхні від радіуса пор (в), залежність об'єму пор від радіуса (г)

## Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Параметр	НВМ
Площа поверхні Multipoint BET, $S_B (M^2 \cdot g^{-1})$	800
Загальний об'єм пор, $V_{tot} (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,4179
Об'єм мікропор, $V_m (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,2962
Площа поверхні мікропор, $S_m (M^2 \cdot g^{-1})$	722,5
Середній діаметр пор, $D_{HK} (A)$	7,224

Електрохімічні дослідження вуглецевих матеріалів проводили в 0,5М, 1М, 2М, 3М та насиченому водних розчинах солі  $Li_2SO_4$ . Циклічні вольтамперограми електрохімічних конденсаторів в даних електролітах представлено на рис. 2.

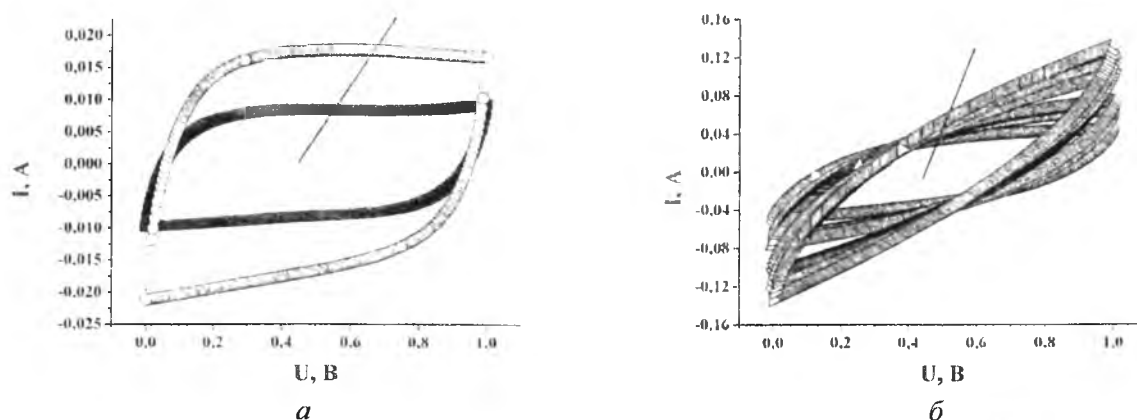


Рис.2. Циклічні вольтамперограми НВМ у 2М водному розчині  $Li_2SO_4$ . Швидкості сканування (а) 1, 2 мВ/с, (б) 5, 8, 10, 20, 30, 40 мВ/с, (стрілочка вказує на напрямок збільшення швидкості сканування s)

При малих швидкостях сканування всі криві в п'яти електролітах мають симетричну наближену до прямокутної форму без піків, що відповідає за протікання окисно-відновних процесів у даній системі. Дана форма кривих типова для ємнісної поведінки ЕК. При збільшенні швидкості сканування відбувається відхилення від ідеальної прямокутної форми внаслідок зменшення часу переміщення сольватованих іонів вздовж робочих пор.

Для вивчення ємнісної поведінки НВМ у даних електролітах досліджувалась залежність його питомої ємності від швидкості зміни потенціалу комірки (рис. 3).

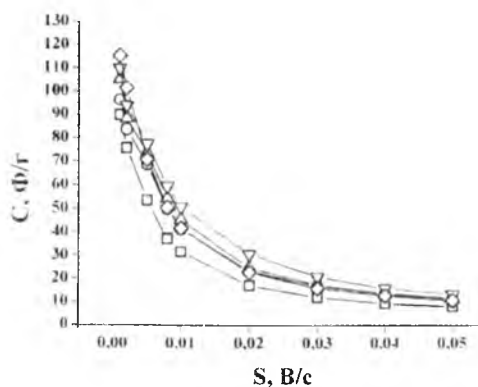


Рис. 3. Залежність питомої ємності НВМ у водному розчині  $Li_2SO_4$  від швидкості сканування для електролітів різної молярності: 0,5 М —□—, 1 М —○—, 2 М —△—, 3 М —▽—, насичений —◇—

З рис. 3 видно, що при низьких швидкостях сканування (до 5 мВ/с) вуглецевий матеріал у насиченому водному розчині солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  володіє найбільшою питомою ємністю, яка пов'язана з максимальною концентрацією іонів електроліту і низькою швидкістю заряду, що забезпечує достатній час для формування ПЕШ. При збільшенні швидкості сканування (від 5 до 30 мВ/с) максимальною ємністю володіє вуглецевий матеріал у 3М водному розчині солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , в якому, на нашу думку, досягається оптимальне співвідношення між концентрацією іонів електроліту та їх рухливістю, що забезпечує максимальну ємність ПЕШ. При збільшенні швидкості сканування понад 10 мВ/с для всіх зразків спостерігається зменшення питомої ємності, що можна пояснити малою рухливістю іонів в межах певних мікропор. У досліджуваному вуглецевому матеріалі є недостатня кількість транспортних пор, які забезпечують вільний доступ іонів електроліту до мікропор, а об'єм мікропор радіусом 1,8 - 2,2 нм складає 70 % від загального об'єму пор. Тому при високих швидкостях сканування збільшується кількість мікропор, в яких ПЕШ не встигає сформуватися повністю, що і є причиною зменшення питомої ємності НВМ при високих заряд/розрядних швидкостях.

Різкий спад напруги при сталому струмі розряду показує наявність омичного опору суперконденсатора. Згідно [12], спад напруги  $\Delta U_R = IR$  визначається як точка перетину між кривою напруги, що лінійно екстраполюється, і віссю часу миттєво після закриття розрядного кола. Якщо спад напруги перевищує 20 % від максимальної, тоді струм розряду повинен бути понижений у два, п'ять чи десять раз. На рис. 4 наведено залежність питомої ємності НВМ та спад напруги від прикладеного струму розряду.

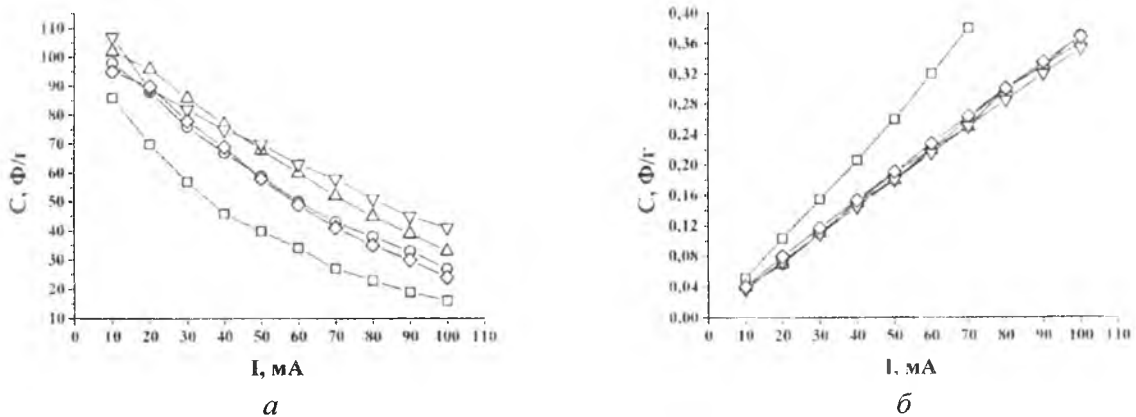


Рис.4. Залежність питомої ємності НВМ (а) та спаду напруги (б) від розрядного струму в водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  для електролітів різної молярності: 0,5 М —□—, 1 М —○—, 2 М —△—, 3 М —▽—, насичений —◇—

Для всіх зразків питома ємність зменшується із зростанням розрядного струму (рис. 4,а), максимальний робочий розрядний струм становить до 50 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20% максимальної напруги.

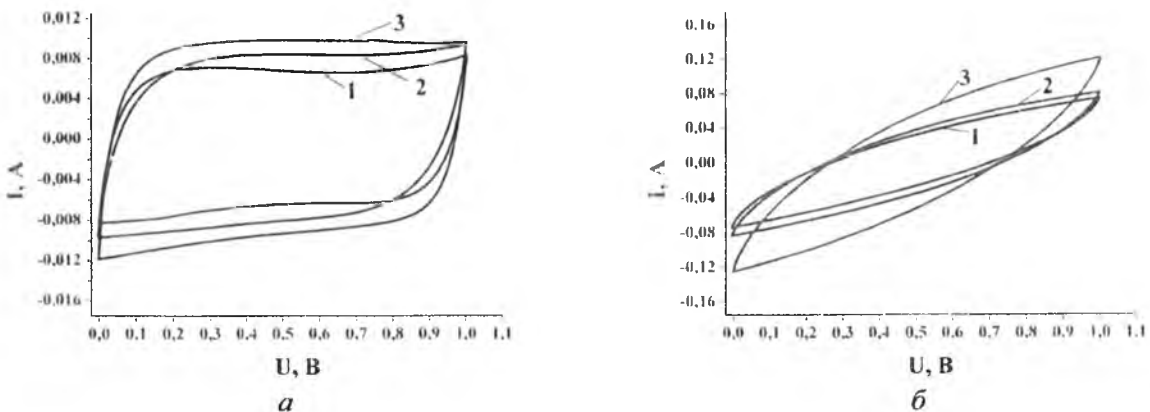


Рис. 5. Потенціодинамічні криві для НВМ у 0,5М водному розчині 1 –  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і 3 –  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при швидкості сканування 1 мВ/с (а), 20 мВ/с (б)

З метою визначення протікання можливих хімічних реакцій були проведені електрохімічні дослідження в області потенціалів  $0 \div 1$  В для НВМ в 0,5 М водному розчині солей  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . На рис. 5 подані циклічні вольтамперограми для швидкості сканування 1 і 20 мВ/с відповідно.

При швидкості сканування 1 мВ/с всі CV-криві у трьох електролітах показують симетричну, близьку до прямокутної, форму без помітних окислювально-відновних піків, що є характерним для емнісної поведінки. Отримані значення питомої ємності НВМ у трьох електролітах при малих швидкостях сканування також не показують, суттєвих відмінностей. При великих швидкостях сканування, всі криві відхиляються від ідеальної прямокутної форми внаслідок часу релаксації для переміщення сольватованих іонів, а значення ємності у водних електролітах збільшується в послідовності  $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4$ .

Враховуючи те, що на отриманих вольтамперограмах не спостерігаються видимих піків, як це має місце при дослідженні гальванічних елементів (батареї живлення), можна стверджувати про хімічну та електрохімічну стійкість даного електроліту у прикладеній області потенціалів [13].

Отримання циклічних вольтамперограм дало можливість розрахувати питому ємність  $C_{\text{нв}}$  досліджуваного НВМ. Залежність питомої ємності матеріалу від швидкості сканування представлено на рис. 6.

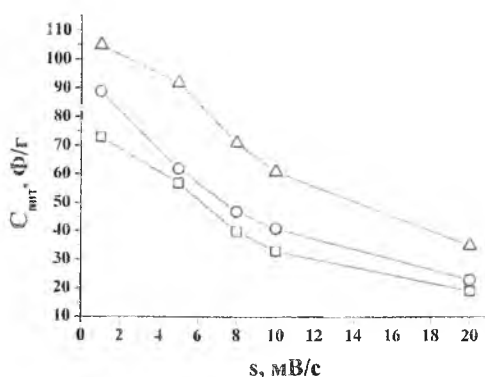


Рис. 6. Залежність питомої ємності НВМ у 0,5М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  —□—,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —○— і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  —△— від швидкості сканування s

Як видно із рисунка, внаслідок збільшення швидкості сканувати, значення питомої ємності зменшуються. НВМ у водному розчині солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  володіє найменшою питомою ємністю, а у водному  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — найбільшою. Це може бути пов'язано з тим, що гідратовані іони мають різний радіус  $\text{Li}^+$  (3,82 Å),  $\text{Na}^+$  (3,58 Å) і  $\text{K}^+$  (3,31 Å), володіючи різною густиною заряду і різними швидкостями руху [14,15]. Виходячи з того, що гідратовані іони  $\text{K}^+$  є найменшими, а їх іонна провідність найвища, можна зробити висновок, що їм набагато легше досягнути внутрішніх пор НВМ, ніж  $\text{Na}^+$  і  $\text{Li}^+$  і час переміщення гідратованих іонів  $\text{K}^+$  вздовж робочих пор є найкоротшим. У результаті, ЕК на основі водного розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$  володіють найбільшою питомою ємністю при великих швидкостях сканування. Із вище сказаного можна зробити висновок, що ЕК на основі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  електроліту мають найгірші значення питомої ємності через великий радіус гідратованих іонів  $\text{Li}^+$  і невеликі швидкості їх руху.

При малих швидкостях сканування, більше іонів з малим іонним діаметром можуть бути розміщені в порах НВМ, оскільки цей процес не визначений кінетикою. У результаті ємність збільшується в порядку  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ .

З досліджуваного НВМ формувались ЕК в корпусах типорозміром "2525". В якості електроліту використовували 0,5М водний розчин  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Для сформованих ЕК здійснювались вимірювання ємності та внутрішнього опору.

Про наявність внутрішнього опору в ЕК свідчить різкий спад напруги при сталому розрядному струмі. Найбільш наближеним до практичних застосувань методом вимірювання внутрішнього опору ЕК (R) є метод, який полягає в осцилографічній фіксації спаду напруги ( $\Delta U$ ) конденсатора в момент підключення його до певного зовнішнього опору. На рис. 7 наведено залежність спаду напруги ЕК від прикладеного струму розряду.

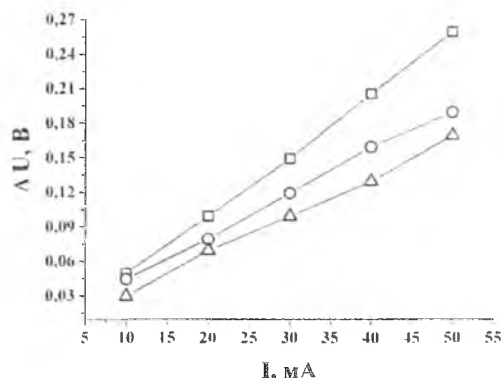


Рис. 7. Залежність спаду напруги ЕК у 0,5М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  —□—,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —○— і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  —△— від величини розрядного струму

За допомогою гальваностатичного методу було визначено питому ємність досліджуваних зразків. Суть даного методу полягає у визначенні залежності потенціалу  $U$  від часу  $t$  при незмінному струмі. Залежність питомої ємності ЕК від прикладеного струму представлено на рис. 8. Як видно з рисунка, для всіх досліджуваних електрохімічних систем значення ємності зменшується із зростанням розрядного струму. Максимальний прикладений струм розряду становить 50 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20% від максимальної напруги.

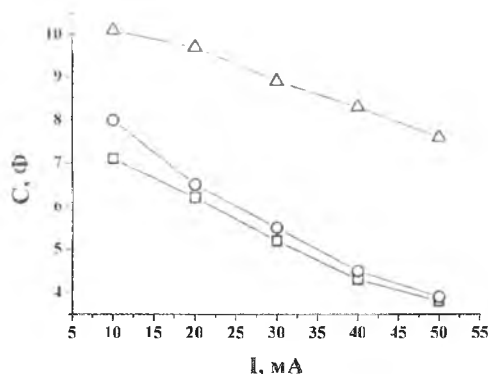


Рис. 8. Залежність ємності ЕК у 0,5М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  —□—,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —○— і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  —△— від розрядного струму

## Висновки

Згідно даних потенціодинамічних та гальваностатичних досліджень встановлено, що питома ємність вуглецевих матеріалів залежить від їх електрохімічно доступної площі поверхні, яка приймає участь у формуванні ПЕШ. Структура вуглецевих пор та молярність електроліту є важливим фактором, який впливає на величину ємності та загальний опір електрохімічного конденсатора. Встановлено, що оптимальним є використання 3М водного розчину солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , що забезпечує питому ємність вуглецевих матеріалів в межах 80-110 Ф/г при розрядних струмах 10-50 мА.

Досліджено електрохімічні властивості НВМ в 0,5 М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Згідно даних потенціодинамічних досліджень, встановлено, що питома ємність вуглецевих матеріалів залежить від їх електрохімічно доступної площі поверхні, яка приймає участь у формуванні ПЕШ. Показано, що швидкість переміщення гідратованих іонів в об'ємі електроліту і в межах внутрішніх пор електрода з НВМ збільшується в порядку  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ , в результаті чого, ємнісна поведінка НВМ в трьох електролітах покращується в порядку  $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4$ . Таким чином, вважається, що для виготовлення ЕК з великою потужністю і високою густиною енергії, більше підходять водні електроліти на основі  $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$ , ніж електроліти на основі  $\text{Li}^+$ . Ці результати дають цінну інформацію для вивчення нових гібридних суперконденсаторів.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-1F-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID та МОНМС України (М/130-2009).

1. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications / Conway B. E. – N. Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
2. Wang Y-G. A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aqueous system / Yong-Gang Wang, Yong-Yao Xia // Electrochemistry Communication. – 2005. – Vol. 7. – P. 1138-1142.
3. The application of porous carbon material in hybrid capacitor system / I. M. Budzyulyak, N. J. Ivanichok, R. P. Lisovskiy, V. I. Mandzyuk, R. I. Merena, B. I. Rachiy. // Ukrainian-German symposium on physic and chemistry of nanostructures and on nanobiotechnology. – Berezove the Crimea, Ukraine. – 2010, 6-10 September. – p. 38.
4. Liu H. The electrochemical capacitance of nanoporous carbons in aqueous and ionic liquids / H. Liu, G. Zhu // Journal of Power Sources – 2007. – Vol. 171. – P. 1054-1061.
5. Xu B Room temperature molten salt as electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors / B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, G. Wang, Y. Yang // Journal of Power Sources – 2006 – Vol. 158. P. 773-778.
6. Liu P. Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors / P. Liu, M. Verbrugge, S. Soukiazian, // Journal of Power Sources – 2006 – Vol. 156. – P. 712-718.
7. Asymmetric electric double layer capacitors using carbon electrodes with different pore size distributions / L. Wang, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 53. – P. 882-886.
8. Nanowindow-Regulated Specific Capacitance of Supercapacitor Electrodes of Single-Wall Carbon Nanohorns / C.M. Yang, Y.J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko // Journal of the American Chemical Society – 2007. – Vol. 129. – P. 20-21.
9. Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure / C. Vix-Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz, E. Frackowiak, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Beguin // Materials Science and Engineering – 2007 – Vol. 108. – P. 148-155.
10. Рачій Б.І. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.18 “Фізика і хімія поверхні” Б.І. Рачій. – Івано-Франківськ, 2010. – 20 с.
11. Патент N 45576A. Україна. МКП<sup>7</sup> H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00. Молекулярний накопичувач енергії / Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К. Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника; заявлено 23.01.2001; опубліковано 15.04.2002, Бюл. № 4.
12. Kurzweil P. AC Impedance Spectroscopy – a powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources / P. Kurzweil // Proceedings The 12-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida (USA). – 2004. – Vol. 14. – P. 18–32.
13. Aurbach D. Electrochemical Li-insertion processes into carbons produced by milling graphitic powders: the impact of the carbons surface chemistry / D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger [Eds] // Journal of The Electrochemical Society. – 2002. – Vol. 149, № 2. – P. A152–A161.
14. Lee H.Y. Electrochemical capacitors with KCl electrolyte / H.Y. Lee, V. Manivannan, J.B. Goodenough // Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIC - Chemistry. – 1999. – Vol. 2. – P. 565-577.
15. Reddy R.N. Sol-gel MnO<sub>2</sub> as an electrode material for electrochemical capacitors / R.N. Reddy, R.G. Reddy // Journal of Power Sources – 2003 – Vol. 124. – P. 330-337.

**Будзуляк Іван Михайлович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Рачій Богдан Іванович** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Лісовський Роман Петрович** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Іванічок Наталія Ярославівна** – кандидат фізико-математичних наук, провідний фахівець Спільної лабораторії Інституту металофізики НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

**Рецензент**

**Лукинець Б.А.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка».