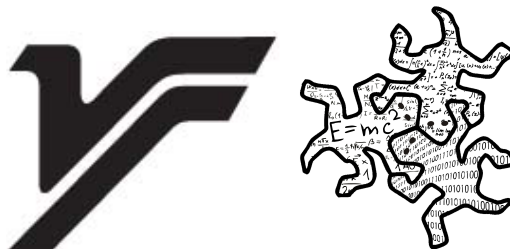


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Институт математики, информационных технологий и физики

Т. А. Писарева, Е. М. Борисова, С. М. Решетников

**СОЗДАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ
СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ**

Учебное пособие



Ижевск
2021

УДК 541.13(075.8)

ББК 24.574я73

ПЗ4

Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом УдГУ

Рецензент: д. х. н. В. Г. Петров

Писарева Т. А. , Борисова Е. М. , Решетников С. М.

ПЗ4 Создание и изучение эффективных суперконденсаторов на основе двойного электрического слоя: учебное пособие. — Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2021. — 96 с.

ISBN 978-5-4312-0875-1

Учебное пособие «Создание и изучение эффективных суперконденсаторов на основе двойного электрического слоя» содержит методические указания по использованию потенциостатов при электрохимических исследованиях электродов суперконденсаторов. Учебное пособие предназначено для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Химия, физика и механика материалов», профиль «Функциональные, конструкционные материалы и наноматериалы». В учебном пособии описана методика измерений ёмкости суперконденсаторов методами спектроскопии электрохимического импеданса, хронопотенциометрии и вольтамперометрии, изучаемых электродных материалов. Кроме того, в пособии имеется раздел, посвященный использованию международной системы единиц.

Пособие предназначено для использования в рамках изучения дисциплин, связанных с изучением свойств материалов, при подготовке курсовых и выпускных квалификационных работ.

УДК 541.13(075.8)

ББК 24.574я73

ISBN 978-5-4312-0875-1

©Т. А. Писарева, Е. М. Борисова,
С. М. Решетников, 2021

© ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», 2021

Оглавление

Предисловие от авторов	5
1 Физические и электрохимические основы суперконденсаторов	7
Двойной электрический слой.....	7
1.2 Типы суперконденсаторов	10
1.3 Материалы, используемые для производства электродов СК	17
1.3.1 Углерод и его полиморфные модификации	17
1.3.2 Оксиды металлов	21
1.3.3 Полимеры	24
1.3.4 Гибридные композиционные структуры	25
1.4 Электролиты	30
1.4.1 Водные электролиты	31
1.4.2 Органические электролиты	31
1.4.3 Проводящие полимеры	33
1.4.4 Ионные жидкости	34
1.5 Характеристики, влияющие на свойства СК	36
1.6 Эквивалентная электрическая схема расчёта СК	41
1.7 Методы сборки суперконденсаторов	44
2 Приборы для электрохимических исследований	48
2.1 Электрохимические ячейки и электроды	48
2.1.1 Двухэлектродная и трехэлектродная электрохимические ячейки	49
2.2 Принцип действия и назначение потенциостата	63
3 Лабораторный практикум	67
3.1 Работа 1. Исследование ёмкости электродов суперконденсаторов методом вольтамперометрии	67

3.2	Работа 2. Исследование ёмкости электродов электрохимических конденсаторов методом спектроскопии электрохимического импеданса	68
3.3	Работа 3. Исследование ёмкости электродов электрохимических конденсаторов методом хронопотенциометрии	69
4	Единицы и обозначения в области электрохимии, находящиеся в соответствии с системой СИ и рекомендациями ИЮПАК	71
5	Правила оформления библиографических ссылок	76
	Литература	80

Предисловие от авторов

Вторая половина XX-века и начавшийся XXI-век ознаменовались быстрым ростом исследований и технологических решений на пути разработки эффективных устройств для накопления и дальнейшего использования электрической энергии.

Наибольших успехов здесь добились специалисты, работавшие в области теоретической и практической электрохимии. Несмотря на то, что все еще в огромных масштабах производятся традиционные электрические источники тока — аккумуляторы, все шире применяются так называемые литий-ионные электрохимические устройства для хранения и дальнейшего использования электрической энергии.

Одновременно с этим интенсивно развивается направление, связанное с конструированием, производством и применением источников электрической энергии, работа которых связана с использованием электрических конденсаторов. Эффективность таких устройств может быть достигнута только в том случае, если электрическая ёмкость электродов таких конденсаторов будет чрезвычайно высокой (рассчитанной на единицу поверхности, массы или объема). Этого можно достигнуть использованием так называемых суперконденсаторов, где используются возможности двойного электрического слоя, возникающего на границе "электрод-электролит".

Однако для практического использования суперконденсаторов, использующих все преимущества двойного слоя, необходима определенная теоретическая и технологическая подготовка. Именно этому и посвящено предлагаемое учебное пособие, которое, по мнению авторов, позволит дать определенные компетенции обучающимся (студентам бакалавриата и магистратуры) в области новых источников электрической энергии, основанной на использовании суперконденсаторов.

Значительная часть предлагаемого учебного пособия основана на

анализе научной литературы, а также патентов. Заключительные разделы пособия дадут студентам возможность проводить самостоятельные эксперименты в лабораторных условиях.

Отметим, что в настоящем пособии авторы используют международную систему единиц (СИ). Однако большое количество научной и технической литературы в области теоретической и прикладной электрохимии издано еще до внедрения этой системы. В связи с этим считаем необходимым обратить внимание студентов и преподавателей на целесообразность перерасчета опубликованных ранее данных при использовании их в ходе подготовки курсовых и выпускных квалификационных работ. В связи с этим в настоящем пособии приводятся основные единицы в системе СИ, а также такие единицы, которые не противоречат этой системе и являются производными от основных единиц.

Авторы сочли необходимым поместить в заключительной части пособия правила оформления библиографических ссылок, соответствующие действующему в настоящее время ГОСТу 7.05-2008.

1. Физические и электрохимические основы суперконденсаторов

1.1. Двойной электрический слой

Электрохимические конденсаторы или так называемые суперконденсаторы, ультраконденсаторы или ионисторы (СК), — это класс электрохимических устройств хранения энергии, который идеально подходит для процессов, связанных с быстрым накоплением или высвобождением энергии [1]. Работа суперконденсатора основана на явление возникновения двойного электрического слоя на границе металл—электролит, в котором происходит аккумулялирование и накопление электрического заряда. Двойной электрический слой (межфазный, ДЭС) — слой ионов, образующийся на поверхности частиц в результате адсорбции ионов из раствора, диссоциации поверхностного соединения или ориентировании полярных молекул на границе фаз. Ионы, непосредственно связанные с поверхностью, называются потенциалопределяющими, заряд которых компенсируется зарядом второго слоя ионов, называемых противоионами. Двойной электрический слой возникает при контакте двух фаз, из которых хотя бы одна является жидкой. Стремление системы понизить поверхностную энергию приводит к тому, что частицы на поверхности раздела фаз ориентируются особым образом. Вследствие этого контактирующие фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины, что приводит к образованию двойного электрического слоя.

Впервые на особенность системы раствор—электрод наткнулся Кольрауш в 1878 году, когда измерял электропроводность растворов [2, 3]. Он обнаружил, что граница между электродом и раствором, при пропускании через неё переменного тока, ведет себя как электрический конденсатор большой емкости. Это открытие вызвало большой интерес к этой границе и дальнейшим исследованиям данного процесса.

В 1881 г. Гельмгольц, изучая поляризацию (сдвиг потенциала электрода под действием тока) предположил, что на границе электрод—раствор создастся ДЭС зарядов, один из которых — на металле, а другой в виде ионов у поверхности электрода. То есть при погружении металла в раствор его соли в зависимости от концентрации раствора вероятен как переход ионов металла из кристаллической решётки металла в раствор, так и обратный процесс. Таким образом, на электроде создается либо избыток, либо недостаток электронов, что вызывает притяжение тех или иных ионов. Так на границе электрода с раствором образуются два слоя противоположных зарядов: один на электроде, другой в растворе, в непосредственной близости от электрода. Заряд на электроде может возникать и за счёт внешнего источника тока. Тогда на одном электроде образуется избыток отрицательных зарядов, и около него сосредотачиваются катионы раствора. В тоже время на другом электроде образуется избыток положительных зарядов, и около него сосредотачиваются анионы. Таким образом, на границе между электродом и раствором всегда образуется двойной электрический слой. Толщина электрического слоя близка к молекулярным размерам или размерам сольватированных ионов, так как ионы обладают определённым радиусом и не могут подойти к поверхности электрода на меньшее расстояние. Этот слой получил название слоя Гельмгольца в честь автора первой теории ДЭС.

Теория Гельмгольца даёт правильные значения емкости и реальные размеры ДЭС, но не может истолковать многие эмпирические закономерности (не объясняет причины изменения заряда на поверхности в присутствии поверхностно-активных веществ, а также не учитывает, что свойства ДЭС изменяются с концентрацией электролита и температурой). То есть подобное строение двойного слоя возможно только при отсутствии теплового движения ионов. В реальных же условиях распределение зарядов на границе раздела фаз в первом приближении определяется соотношением сил электростатического притяжения ионов, зависящего от электрического потенциала, и теплового движения ионов, стремящихся равномерно распределиться во всем объёме жидкой или газообразной фазы. К этому выводу независимо друг от друга пришли французский физик Луи Георг Гуи (1910 г.) и английский физико-химик Давид Чепмен (1913 г.). Они предпо-

ложили, что часть ДЭС имеет диффузное (размытое) строение и все противоионы находятся в диффузной его части — в диффузном слое, распределяясь в растворе относительно заряженной поверхности диффузно, то есть с убывающей при удалении от неё плотностью заряда. Протяженность диффузного слоя определяется кинетической энергией ионов, то в области температур, близких к абсолютному нулю, все противоионы будут находиться в непосредственной близости к потенциалоопределяющим ионам. Ионы в рамках теории рассматривались как материальные точки, не имеющие собственного объёма, но обладающие определённым зарядом.

Представления, развитые Гуи и Чепменом, позволили объяснить различие термодинамического и электрокинетического потенциала. Однако теория не объясняла такие факты, как изменение знака электрокинетического потенциала и перезарядку поверхности.

Современная теория строения двойного электрического слоя основана на представлениях немецкого физика Отто Штерна (1924 г.), который объединил две предыдущие теории. Его модель объясняла явления перезарядки поверхности в электрокинетических измерениях и очень хорошо согласовывалась с экспериментальными данными, но не учитывала взаимодействие частиц, образующих двойной слой. Эти недостатки устранил в 40-х годах XX века американский учёный Дональд Грэм [4]. Он предположил, что существуют два слоя Гельмгольца: внутренний, состоящий из электрических центров специфически адсорбированных ионов или молекул растворителя и внешний слой Гельмгольца, содержащий ионы электролита в сольватной оболочке (неорганические катионы, которые специфически не адсорбируются). Таким образом, в пространстве между поверхностью металла или твёрдого тела и раствором имеются как бы три последовательно соединённых конденсатора: электростатическая емкость пространства между металлом и внутренней плоскостью Гельмгольца, электростатическая емкость пространства между двумя слоями Гельмгольца и емкость диффузного слоя. Строение ДЭС по современной и обобщенной теории Штерна представлено на рисунке 1.1.

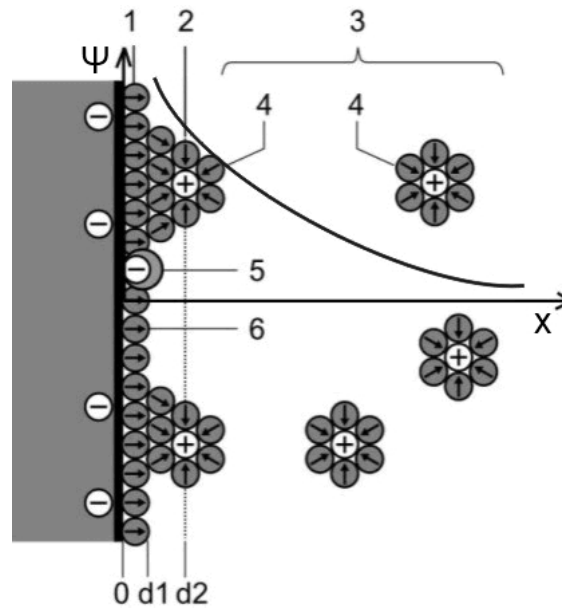


Рис. 1.1. Схема двойного электрического слоя: (1) — внутренний слой Гельмгольца; (2) — внешний слой Гельмгольца, содержащий ионы электролита в сольватной оболочке; (3) — диффузионный слой или слой Гуи-Чепмена; (4) — сольватирующие ионы; (0) — поверхность электрода; (d1) — плоскость Штерна; (d2) — плоскость скольжения

1.2. Типы суперконденсаторов

Для практического применения и оценки эффективности СК и их потенциала основными параметрами являются: плотность энергии (Вт·ч/кг или Вт·ч/л), энергия, запасенная на единицу веса/объема (Вт·ч/кг или Вт·ч/л), плотность мощности (Вт/кг или Вт/л), номинальная емкость (Ф), номинальное напряжение (В), эквивалентное последовательное сопротивление (Ом), жизненный цикл, а также стоимость и экологическая безопасность [1, 5, 6]. На рисунке 1.2 показана зависимость удельной мощности от удельной энергии для наиболее важных энергосберегающих систем. Топливные элементы и батареи часто относятся к высокоэнергетическим системам, в то время как СК и обычные алюминиевые электролитические конденсаторы считаются системами высокой мощности. В сравнении с традиционными конденсаторами, СК имеют емкость выше на несколько порядков, а также превосходят большинство типов батарей по удельной мощности, но уступают им по величине удельной запасаемой энергии (рис. 1.2). Широкие возможности выбора электролита и материала электродов позволяют разрабатывать СК, в которых возможно уникальное сочетание высо-

ких удельных значений энергии и мощности. Основные сравнительные характеристики конденсаторов, СК и батарей представлены в таблице 1.1.

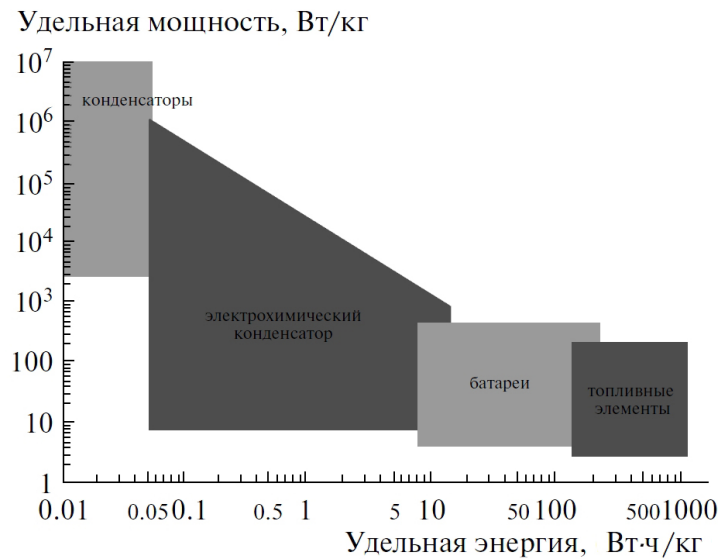


Рис. 1.2. Удельная энергия и мощность конденсаторов, СК, батарей и топливных элементов [9].

Существует три типа суперконденсаторов:

- двойнослойные конденсаторы (ДСК) с идеально поляризуемыми углеродными электродами;
- гибридные конденсаторы (ГК) асимметричного типа, сочетающие в себе поляризуемый углеродный электрод и неполяризуемый (или слабо поляризуемый) катод или анод;
- псевдоконденсаторы (ПсК), на поверхности электродов которых при зарядке и разрядке протекают обратимые электрохимические процессы.

В СК с идеально поляризуемыми углеродными электродами в рабочем интервале напряжений не протекают электрохимические реакции, которые накладывают ограничения на скорость зарядки/разрядки СК, поэтому по мощности они близки к оксидно-электролитическим конденсаторам. Электрический заряд ДСК определяется емкостью ДЭС [7].

СК «асимметричного» или «гибридного» типа представляют собой комбинацию идеально поляризуемого и неполяризуемого электродов. У СК такого типа на катоде или аноде протекает электрохимическая реакция как

Таблица 1.1. Сравнение параметров традиционных конденсаторов, суперконденсаторов и батарей [10]

Параметры	Традиционные конденсаторы	Суперконденсаторы	Батареи
Время разряда	$10^{-3} \div 10^{-6}$ с	0,3 ÷ 30 с	0,3 ÷ 3 ч
Время зарядки	$10^{-3} \div 10^{-6}$ с	0,3 ÷ 30 с	1 ÷ 5 ч
Плотность энергии, Вт/кг	<0,1	1 ÷ 10	10 ÷ 100
Удельная мощность, Вт/кг	>10000	≈ 1000	50 ÷ 200
Эффективность заряда/разряда	≈ 1	0,85 ÷ 0,98	0,7 ÷ 0,85
Количество циклов заряда	>500000	>1000000	до 2000

в аккумуляторах. Электрохимические реакции накладывают диффузионные и кинетические ограничения на скорость зарядки/разрядки, и свойства таких конденсаторов ближе к свойствам аккумуляторов [7]. В гибридном СК электрод, на котором протекает фарадеевский процесс, обеспечивает высокую плотность энергии, а электрод с ДЭС обеспечивает высокую допустимую мощность в системе. Гибридные СК имеют высокую емкость и большую плотность энергии по сравнению с другими типами СК, но их существенным недостатком является ограниченное количество циклов заряда/разряда из-за фарадеевских электродов (с учетом сбалансированного потенциала положительного и отрицательного электродов).

В отличие от СК на основе ДЭС, псевдоконденсаторы основаны на возникновении быстрых и обратимых реакций электронного обмена на поверхности или вблизи электрода. Учитывая характер фарадеевского процесса (окислительно-восстановительные реакции), участвующего в хранении энергии, в псевдоконденсаторах можно увеличить значения удельной емкости и плотности энергии. Однако псевдоконденсаторы имеют меньшую плотность мощности и продолжительность циклов заряда/разряда по сравнению с СК на основе ДЭС [7].

Существуют два основных типа псевдоконденсаторов по отношению к материалу электродов: оксиды переходных металлов и проводящие полимеры. Наиболее широко известны оксиды металлов, включающие оксид рутения (RuO_2), оксиды марганца (MnO_x), оксид железа (Fe_3O_4), оксид никеля (NiO) и другие. Типичными проводящими полимерами для псевдоконденсаторов являются полианилин, политиофен, полипиррол и другие π -сопряженные проводящие полимеры [8]. На рисунке 1.3 приведено сравнение хорошо изученных и наиболее распространенных материалов электродов СК, включая электроды на основе углерода. Псевдоконденсаторы накапливают энергию как на поверхности, так и в объеме электродов, поэтому их можно отнести как к аккумуляторам, так и к СК. В работе [11] представлен асимметричный гибридный конденсатор на основе наноструктурированного анода $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и катода из активированного угля. Такой асимметричный гибридный конденсатор имеет следующие характеристики: емкость устройства 500 Ф, удельная энергия 10,4 Вт·ч/кг, удельная мощность 793 Вт/кг при 95% эффективности, что обеспечивает хорошие эксплуатационные характеристики при многочисленных циклах заряда/разряда.

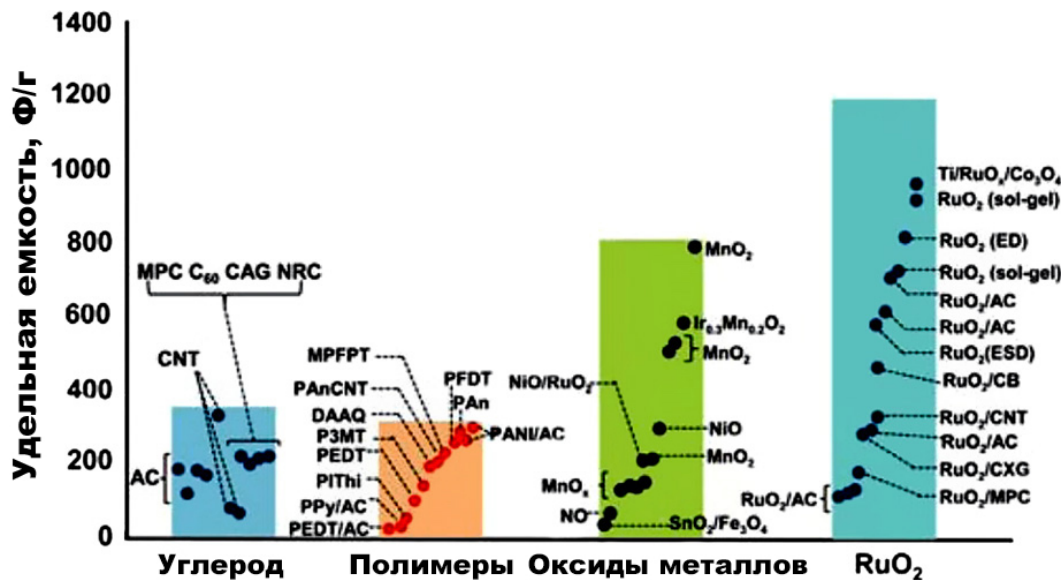


Рис. 1.3. Производительные характеристики для различных материалов электродов СК на основе углерода, оксидов переходных металлов и проводящих полимеров [8].

Наиболее распространенным типом коммерческих устройств являются СК на основе ДЭС, как обеспечивающие высокую мощность и большой

срок службы. Тем не менее энергия, запасенная в СК, часто ограничивается конечным разделением электрического заряда на границе раздела активных электродных материалов и электролита и рабочим напряжением, определяющим стабильное окно потенциала электролита.

Электрохимическая производительность СК может быть достигнута путем введения псевдоемкостных эффектов в гибридные композиционные электродные системы, сочетающие в себе наноструктурные формы углерода с псевдоемкостными материалами, такие как, оксиды переходных металлов и проводящие полимеры. Формирование гибридных структур с высокой проводимостью является одним из широко используемых методов улучшения производительности устройства оксидно-металлических электродов с плохой проводимостью, ограничивающей емкость, количество циклов заряда и производительность СК [8].

СК с ДЭС хранят электростатический заряд с помощью обратимой сорбции ионов на границе электрод/электролит (рис. 1.4а). В качестве активного материала электродов, как уже отмечалось, электродов обычно используют углерод с большой удельной поверхностью. В псевдоконденсаторах для хранения заряда используют быстрые и обратимые окислительно-восстановительные (фарадеевские) реакции на поверхности электроактивных материалов (рис. 1.4б). Удельная псевдоемкость фарадеевских электродов как правило 300 – 1000 Ф/г и превышает значения для материалов на основе углерода (100 – 250 Ф/г) [12].

Для получения высокой емкости СК с ДЭС используют электроды с максимально высокой площадью поверхности материала. Процесс зарядки/разрядки происходит в слое ионов, который сформирован на поверхностях положительного и отрицательного электродов. Под действием приложенного напряжения анионы и катионы движутся к соответствующему электроду и накапливаются на поверхности электрода, образуя с зарядом электрода ДЭС. Положительно и отрицательно заряженные ионы, входящие в состав электролита, перераспределяются у поверхности твердого электрода, компенсируя поверхностный заряд. Между электродами расположен сепаратор (ионно-проницаемый сепаратор) с хорошими изоляционными свойствами и проницаемый для ионов водного или жидкого органи-

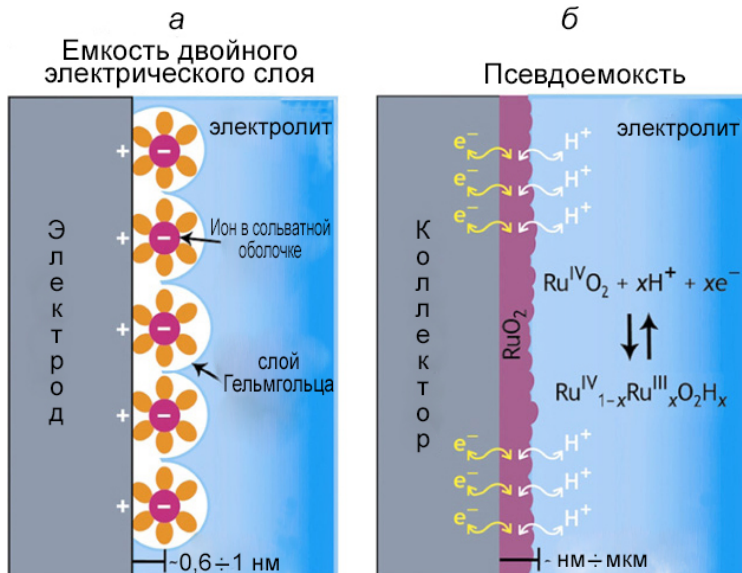


Рис. 1.4. Схема строения двух разных механизмов хранения емкости: (а) на основе ДЭС, (б) на основе окислительно-восстановительных реакций (псевдоемкости) [12].

ческого электролитов (рис. 1.5). Толщина ДЭС зависит от концентрации электролита и размера ионов и составляет $5 - 10 \text{ \AA}$ для концентрированных электролитов. Общую емкость СК можно найти как

$$C = \frac{S_{yd}}{d_{ДЭС}}, \quad (1.1)$$

где S_{yd} – общая площадь поверхности электрода (до $3000 \text{ м}^2/\text{г}$), $d_{ДЭС}$ – толщина ДЭС. Так как емкости ДЭС электродов C_1 и C_2 соединены последовательно через электролит, то общая емкость СК равна $1/C = 1/C_1 + 1/C_2$ [13]. Для одинаковых электродов ($C_1 = C_2$), суммарная емкость равна половине емкости одного электрода, то есть величине $C = C_1/2$. Для увеличения емкости СК используют различные методы увеличения удельной поверхности электродов (обычно за счёт применения пористых материалов) и подбирают размеры пор анода (катода) так, чтобы в поры могли входить отрицательные (положительные) ионы электролита с разными размерами. Комбинация двух таких электродов и составляет СК с ДЭС (рис. 1.5).

Разработаны СК с асимметричной конструкцией, у которых один электрод (обычно отрицательный) выполнен из активированного углеродного материала и является идеально поляризуемым, а на другом электроде

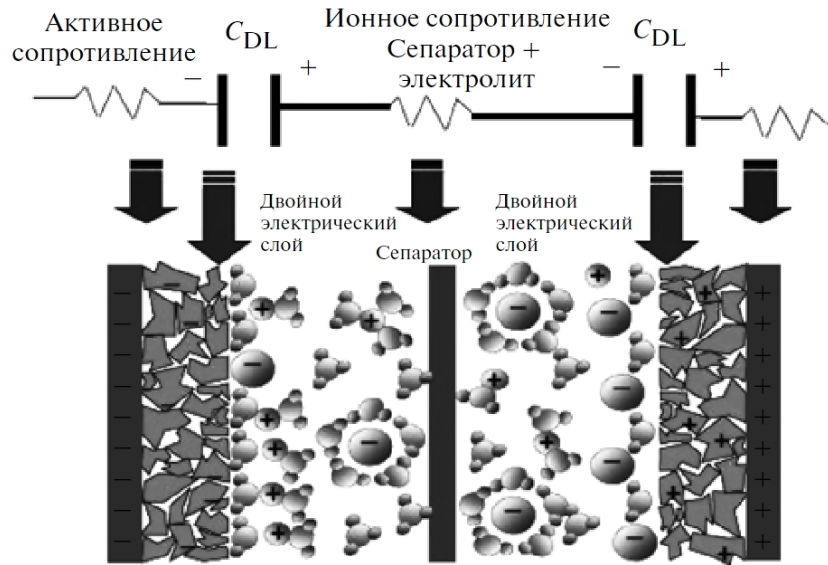


Рис. 1.5. Электрическая схема СК, составленного из двух электродов с ёмкостью двойного электрического слоя C_{DL} каждый.

в процессе зарядно/разрядного цикла идут фарадеевские процессы (неполяризуемый электрод), сопровождающиеся изменением массы электрода и переносом заряда через гетерограницу электрод–электролит [11]. Ёмкость положительного электрода обычно более чем на порядок превышает ёмкость отрицательного электрода при одинаковых размерах. Ёмкость асимметричного СК определяется значением ёмкости поляризуемого электрода и равна $C \approx C_1$.

Максимальная энергия, запасённая в суперконденсаторе равна:

$$W = \frac{1}{2}CU^2, \quad (1.2)$$

где C – ёмкость (Ф), U – рабочее напряжение (В). Для увеличения энергии, запасённой в СК, необходимо либо увеличивать рабочее напряжение, либо значительно увеличивать ёмкость электродов. Напряжение пробоя СК определяется применяемым электролитом и напряжением его разложения [8]. Неводные электролиты с хорошей ионной проводимостью используются для высокоэнергетичных и мощных СК вследствие большого диапазона рабочего напряжения (2,5 – 4 В). Следует отметить, что в соответствии с уравнением (1.2), трехкратное увеличение напряжения приводит к увеличению величины энергии W почти на порядок при такой же ёмкости. В свою

очередь удельная ёмкость сильно зависит от материала электрода: от площади поверхности выбранного материала, от его электронной проводимости и пористости.

1.3. Материалы, используемые для производства электродов СК

Как уже отмечалось, свойства суперконденсаторов существенно зависят от выбора материала электрода. В работах [14–18] представлены возможные материалы электродов СК. Можно отметить три основные категории: на основе углерода [19–21], оксидов металлов [22, 23] и проводящих полимеров [24, 25].

1.3.1. Углерод и его полиморфные модификации

В настоящее время углерод в его различных полиморфных модификациях наиболее широко исследуется и используется в качестве материала для изготовления электродов СК. Привлекательность углерода как материала электрода СК основывается на уникальной комбинации химических и физических свойств: высокая электропроводность, большая площадь поверхности, хорошая коррозионная стойкость, высокая температурная стабильность, технологичность, совместимость в композиционных материалах и относительно низкая стоимость.

Распространенность использования углерода можно объяснить универсальностью и доступностью многих его разновидностей. Свойства углерода позволяют изменять и оптимизировать электрическую проводимость и поверхностную площадь, что до сих пор является объектом большого количества исследований. Углерод со значениями $S_{уд}$ до 3000 м²/г доступен в различных модификациях, включая порошки активированного угля, углеволоконную ткань, аэрогели, нанотрубки, графен. Несмотря на то, что $S_{уд}$ углеродного материала оказывает ключевое влияние на результирующее значение ёмкости, другие факторы, такие как структура материала, распределение пор по размерам, природа поверхностных функциональных групп и, особенно, электропроводность, определяют параметры производительности СК [26]. Исследования в данной области направлены на разработку

технологий получения углеродных материалов с заданной структурой пор и их распределением по размерам, обеспечивающим создание электродов для конденсаторов с высокой ёмкостью, низким сопротивлением при приемлемой себестоимости производства.

Благодаря широкому диапазону углеродных материалов и во избежание путаницы, термин «углерод» обычно используют для обозначения элемента, а не его форм («carbon black», «активированный уголь», «vitreous carbon» и так далее). В работе [27] представлена рекомендуемая терминология углеродных материалов, которые используются в науке и технологии углерода и графитовых материалов.

Различные формы углеродных наноматериалов были исследованы и использованы в качестве материалов электродов суперконденсаторов, так как материалы на основе углерода могут предложить выгодные возможности, включая высокую проводимость, электрохимическую стабильность и хорошую пористость. Активированные угли являются наиболее широко используемыми материалами для применения в СК [28–31]. Отметим также и другие формы углеродных материалов, в том числе аэрогель [32–34]; одностенные и многостенные нанотрубки [35–38]; углерод, полученный из карбида [39], графен [40–44] и оксид графена [45]. В настоящее время продолжается интенсивное изучение активированного угля в качестве альтернативы для улучшения плотности энергии при сохранении высокой плотности мощности СК. Множество обзоров [26, 46–48] охватывают широкий спектр и других электродных материалов СК на основе углерода.

Обычно углеродные материалы получают из богатых углеродом органических предшественников при помощи нагревания в инертных атмосферах (карбонизации). Конечные свойства углерода зависят от различных факторов в частности таких, как источник углеродного материала, его агрегатное состояние при карбонизации, условий обработки, структурных и текстурных особенностях [48].

Важной задачей является поиск режимов проведения процессов карбонизации и активации, обеспечивающих сочетание оптимальной структуры, пористости, электронного строения и возможности модификации получаемого материала в заданном направлении на стадии получения. Авторами

работы [49] были найдены оптимальные режимы активационной карбонизации льняных волокон при температуре $T = 780$ °С с выдержкой 120 минут, в результате чего удельная емкость полученного материала составила 103 Ф/г. Углеродное волокно, полученное с помощью высокотемпературного пиролиза из вискозных волокон с предварительной обработкой фосфорной кислотой и с последующей активацией углекислым газом, представленное в работе [50], позволило добиться такой же емкости 103 Ф/г с высокой стабильностью после 10000 циклов заряда/разряда.

Древесные угли характеризуются низкой пористостью и многочисленными щелевидными порами, но эти поры заполнены и заблокированы «неорганизованными» остатками углерода (смолой). Поэтому для древесных углей проводят процесс активации, что приводит к «раскрытию» закупоренных пор и развитию пористой структуры материала. Варьируя углеродное сырье и условия активации (температуру, время и состав атмосферы), можно контролировать общую пористость и распределение пор по размерам. Технологический процесс активации углеродных материалов можно разделить на два больших класса: термическую и химическую активацию [51].

Термическая или физическая активация подразумевает контролируемую газификацию углеродных материалов, которая осуществляется при температурах 700 – 1100 °С в присутствии подходящих окисляющих газов (пар, диоксид углерода, воздух или смесь этих газов). В процессе газификации окислительная атмосфера существенно увеличивает объем пор и удельную поверхность материала за счёт выжигания углерода и выделения летучих продуктов. Степень выгорания в данном случае является наиболее важным фактором, определяющим качество активированного углеродного материала, и контролируется временем и температурой активации. Высокая степень активации сопровождается уменьшением прочности углеродного материала, понижением плотности, уменьшением выхода по углероду и увеличением пористости.

Химическая активация обычно проводится при более низких температурах (400 – 700 °С) в присутствии дегидратирующих агентов (фосфорная кислота, хлорид цинка и гидроксид калия). После химической активации

требуется последующее удаление остаточных реагентов и других неорганических примесей из органического сырья.

Углеродные аэрогели — высокопористые углеродные материалы, полученные пиролизом органических аэрогелей [51]. Их получают поликонденсацией резорцина и формальдегида в золь-гель процессе, позволяющем контролировать плотность, размер пор и форму частиц. Матрица твёрдого аэрогеля состоит из соединённых между собой частиц коллоидного углерода или полимерных цепей. После пиролиза материал на основе аэрогеля имеет электропроводность выше, чем у традиционных активированных углей. Углеродные аэрогели могут быть выполнены в форме монолитов, композитов, тонких плёнок, порошков или микросфер. Вариативность золь-гель процесса и многообразие форм позволяет изготавливать электроды из порошков аэрогелей, используя связующее, или делать монолитный электрод без его применения [51].

В отличие от волокон, выращенных из газовой фазы, углеродные волокна получают из термореактивных органических материалов, таких как целлюлоза, фенольная смола, полиакрилонитрил и пековые материалы. Изготовление углеродных волокон состоит из приготовления раствора или расплава прекурсора, экструзии его через фильеру или прядильное отверстие, и вытяжки в тонкое волокно. В отличие от других форм активированных углеродных материалов, диаметр и длину пор в активированных волокнах легче контролировать, что делает их перспективными углеродными материалами с высокой ёмкостью. Внешняя поверхность макрочастиц углерода более подвержена окислению в процессе активации, что способствует развитию макропор и смещению узких пор в центр частицы. Углеродные волокна могут изготавливаться в виде жгута, рубленных волокон, тканей и нитей [51].

В работе [52] представлен синтез изогнутых графеновых листов, который используется для увеличения внутренней поверхности материала и ёмкости. Синтезированный материал на основе графена имеет удельную плотность энергии 85,6 Вт·ч/кг при комнатной температуре, где в качестве электролита использовали ионную жидкость с рабочим напряжением > 4 В. Разработки химически активированного оксида графита привели к увели-

чению пористости и площади поверхности до $3100 \text{ м}^2/\text{г}$ [53].

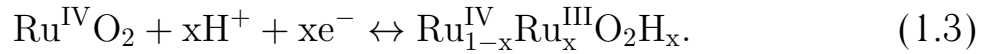
Несмотря на эти усовершенствования, сделанные при разработке новых электродных материалов СК, в конечном итоге удельная энергия суперконденсаторов по-прежнему принципиально ограничена их зависимостью от емкости ДЭС. Кроме того, резкое улучшение емкости может быть реализовано путем введения эффектов псевдоемкости через гибридный углерод с псевдоемкостными материалами. Однако увеличение массового содержания активного материала на единицу площади электрода приводит к ухудшению функциональных характеристик, что не дает возможность внедрения таких материалов в производство коммерческих СК.

1.3.2. Оксиды металлов

Наибольший интерес на современном этапе исследований вызывает разработка технологий, позволяющих получать электроды с добавлением оксидов металлов и проводящих полимеров, участвующих в полностью обратимых окислительно-восстановительных процессах при циклической зарядке/разрядке СК. Одним из возможных и потенциально успешных направлений является поиск наноструктурированных материалов среди оксидов d-металлов с высокой удельной площадью поверхности для увеличения фарадеевской псевдоёмкости, основанных на возникновении быстрых и обратимых реакций электронного обмена на поверхности или вблизи электрода. СК на основе оксидов металлов имеют более высокую удельную емкость и плотность энергии, но при меньшей плотности мощности и продолжительности циклов заряда/разряда [7].

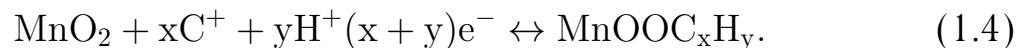
Оксид рутения RuO_2 является наиболее перспективным и широко изученным псевдоемкостным материалом в качестве электродов СК благодаря таким свойствам: высокая теоретическая удельная емкость, хорошая электронная проводимость, высокая обратимость реакций, длительный срок службы. При электрохимическом циклировании в кислых водных электролитах RuO_2 проявляет различные степени окисления при напряжении $\sim 1, 2 \text{ В}$. Псевдоемкостное поведение RuO_2 , как правило, объясняют серией быстрых и обратимых реакций электронного переноса в сочетании с

адсорбцией протонов на поверхности электродов из RuO_2 (рис. 1.4б) [12]:



Псевдоемкостная производительность RuO_2 определяется несколькими такими факторами, как степень кристалличности частиц, размером частиц, структура электрода, что дает возможность получить псевдоемкость от 200 до 1200 Ф/г (рис. 1.3). В работе [54] было показано, что аморфный водный оксид рутения $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует значительно более высокую удельную емкость (720 Ф/г), чем безводный оксид рутения. Другим примером является $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с трубчатой пористой структурой электродов и удельной емкостью ~ 1300 Ф/г, увеличенной за счет структуры электрода с «магистралями» для ионов и электронов [55]. Применение оксида рутения может дать высокую производительность накопления заряда. Однако высокая стоимость и трудность получения аморфного RuO_2 в крупномасштабном производстве ограничивает его практическое применение.

В связи с высокой теоретической удельной емкостью 1370 Ф/г и низкой стоимостью, MnO_2 считается перспективным оксидом переходного металла для псевдоконденсаторов [56]. Механизм накопления заряда для MnO_2 на основе поверхностной адсорбции катионов электролита C^+ (например, K^+ , Na^+ , Li^+), а также ионов водорода, проходит в соответствии с реакцией:



Тем не менее, теоретическая емкость MnO_2 в экспериментах не достигается в основном из-за его плохой электронной проводимости ($\sim 10^{-6}$ См/см), что ограничивает характеристику скорости для обеспечения высокой производительной мощности и, таким образом, препятствуют его широкому применению в системах хранения энергии. Для улучшения электропроводности и реализации высокой удельной емкости электродов на основе MnO_2 были изучены гибридные композиционные структуры, где MnO_2 сочетается с высокопроводящими материалами, такими, например, как углеродные наноматериалы и металлические наноструктуры [8]. Более подробное описание этих структур дано в разделе 1.3.4.

В работе [57] были исследованы электроды СК на основе тонких пленок серебра и оксида марганца, полученных методом электрохимического осаждения (рис. 1.6). Серебро выступало в качестве восстановителя для изменения валентности Mn от +4 до +3. Электроды $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ и KMnO_4 , полученные методом электролитического осаждения, состоят из наночастиц Ag_2O и $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с низким содержанием Ag, в то время как в случае Ag_2O_2 и $\beta\text{-MnO}_2$ требуется более высокое содержание серебра. Таким образом, значение емкости увеличивается с увеличением содержания Ag до 0,8% и достигает порядка 1200 Ф/см^3 . Однако с увеличением содержания оксида серебра в плёнке происходит рост сопротивления по сравнению с чистым оксидом марганца [57].

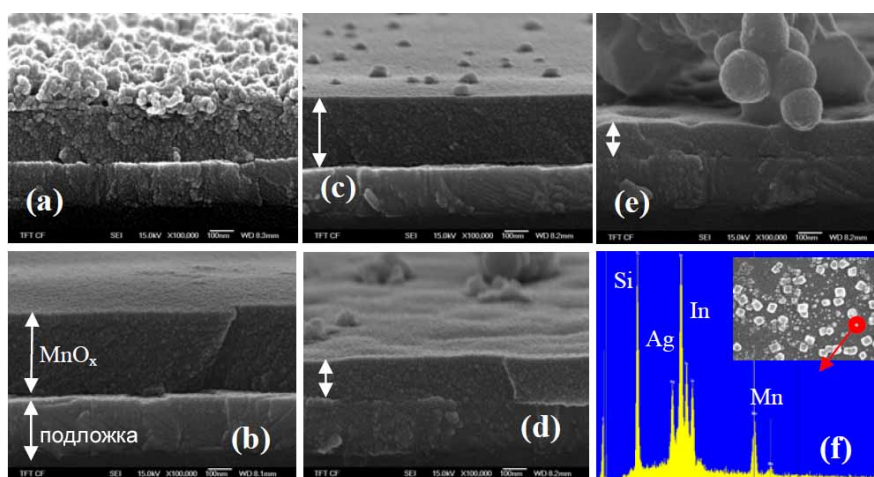


Рис. 1.6. СЭМ-изображение поперечного сечения тонких пленок MnO с разным соотношением Ag: (a) 0%, (b) 0,2%, (c) 0,4%; (d) 0,8%; (e) 1,6%; и (f) показывает EDX-спектр частиц (показаны стрелками) для образца с соотношением Ag 1,6% [57].

В качестве электродов СК были исследованы материалы на основе пены никеля, удельная емкость которых составила $\sim 200 \text{ Ф/г}$ с содержанием активного вещества $\sim 1 \text{ мг}$ [58]. Авторы статьи [22] представили обширные исследования электрохимических свойств электродов на основе соединений кобальта (Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , CoS и другие), которые дают хорошую управляемость структурных и текстурных свойств, существенных для поверхностных окислительно-восстановительных реакций. Соединения кобальта имеют низкую электропроводность, что сильно ухудшает электронно-транспортную кинетику. Легирование проводящими

добавками, интеграция проводящих наноструктурных углеродных материалов повышают их электрохимические характеристики и производительность, проводимость и процесс передачи заряда, кинетику электродных реакций и структурную стабильность [59]. Смешанные оксиды кобальта демонстрируют хорошие электрохимические характеристики. Например, композит $(\text{CoNi})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет емкость 760, 700, 660 Ф/г при температурах 4, 25, 50 °С соответственно. Однако соединения кобальта ограничены в отношении внутренних электрохимических свойств и малого окна потенциала (как правило, положительный потенциал около 0,5 В). Асимметричная конфигурация соединений кобальта в качестве положительного электрода и других отрицательных электродов, таких как углеродные наноматериалы и оксиды железа, могут расширить эффективное окно потенциала, что позволит получить более высокую плотность энергии. Внутренние значения емкости для соединений на основе кобальта и композитов на его основе, во многих исследованиях были проведены с довольно низким значением массы активного материала (< 1 мг), что, возможно, приводит к преувеличенной оценке удельной емкости готовых СК на их основе.

1.3.3. Полимеры

Ещё один класс материалов, используемый в качестве электродов суперконденсаторов — электропроводящие полимеры. Полимеры являются уникальными электроактивными материалами с большой длиной π -сопряжения и обратимыми окислительно-восстановительными реакциями с допированием/дедопированием. Самым большим преимуществом электропроводящих полимеров является их технологичность. Электропроводящие полимеры являются по сути пластмассами и сочетают в себе их механические свойства, в том числе такие, как гибкость, прочность, ковкость, эластичность и высокую электропроводность [60]. Их свойства могут быть точно отрегулированы с помощью специальных методов органического синтеза. Тем не менее проводящие полимеры имеют ограниченный цикл стабильности, что приводит к спаду их электрохимической эффективности.

В качестве материалов электродов СК используют полианилин, по-

липиррол, политиофен и их производные [61–64]. Проводящие полимеры являются псевдоемкостными материалами, следовательно, с частью электродного материала происходят быстрые окислительно-восстановительные реакции. Они демонстрируют высокие удельные энергии по сравнению с суперконденсаторами на основе углерода, но имеют меньше количество циклов заряда/разряда. Проводящие полимеры имеют низкую растворимость в органических растворителях, что снижает их технологичность. Кроме того, заряженная органическая полимерная цепочка часто оказывается неустойчива к атмосферной влаге и быстро теряет емкость в процессе циклирования при высоких скоростях зарядки, что приводит к уменьшению электропроводности. Авторы работы [65] синтезировали наноструктурный проводящий полипиррол (РРу) и гидрогель с помощью метода межфазной полимеризации. Пористая наноструктура построенная на взаимосвязанных полимерных наносферах РРу гидрогеля, имеет хорошие механические свойства и емкость $\sim 380 \text{ Ф/г}$ ($6,4 \text{ Ф/см}^2$ с массой 20 мг/см^2).

Легирующие вещества в полимерных материалах могут влиять на химическую стабильность и, следовательно, на стабильность циклирования проводящих полимеров. По сравнению с металлами органические проводники дорогие и требуют многоступенчатого синтеза. Хорошая технологичность для множества полимеров требует введения растворяющихся компонентов, которые могут еще больше осложнить процесс синтеза.

1.3.4. Гибридные композиционные структуры

Электрохимическая производительность СК может быть улучшена путем введения псевдоемкостных эффектов в гибридные композиционные электроды, сочетающие наноструктурные углеродные материалы с псевдоемкостными (оксидами металлов, проводящими полимерами). Формирование гибридных структур с высокой проводимостью углерода приводит к улучшению производительности устройства окисно-металлических электродов с низкой проводимостью.

Гибридные структуры на основе MnO_2 и различные углеродные материалы, такие как активированный уголь, углеродные аэрогели, углеродные

нанотрубки (УНТ), графен, активно изучаются для применения в СК [66–69]. В работе [70] представлены гибридные электроды СК с коаксиальным покрытием тонких пленок MnO_2 , полученные с помощью катодного электрохимического осаждения на вертикальном массиве углеродных нановолокон. Максимальная удельная емкость 365 Ф/г была получена для образца с толщиной $\text{MnO}_2 \sim 7,5$ нм, максимальная удельная энергия и мощность составили 32,5 Вт·ч/кг и 6,2 кВт/кг соответственно, циклическая стабильность после 500 циклов $\sim 11\%$ по емкости. Мезопористый MnO_2 совместно с углеродным аэрогелем позволяет получить удельную емкость 515,5 Ф/г [71].

Авторами работы [72] были изучены электрохимические характеристики электродов на основе наноструктурированного графена и MnO_2 . Удельная емкость электродов с учетом общей массы активных материалов составила 380 Ф/г. Кроме того, композиционная структура на основе графена/ MnO_2 показала хорошую стабильность при зарядке/разрядке ($\sim 95\%$) в течение 3000 циклов. Синтезированные гибридные наноструктуры на основе ультратонкого MnO_2 и графеновых наноллистов имеют удельную емкость 267 Ф/г при плотности тока 0,2 А/г и 208 Ф/г при 10 А/г [73]. Электроды на основе «гибрида многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) и MnO_2 », полученного с помощью окислительно-восстановительного осаждения MnO_2 , имеют емкость 246 Ф/см³ с хорошим сохранением мощности [74].

Авторами работы [75] был разработан асимметричный суперконденсатор на основе графеновых наноллистов толщиной ~ 5 нм с покрытием MnO_2 , где графен/ MnO_2 использовался в качестве положительного электрода, а одностенные УНТ выполняли роль отрицательного электрода в водном растворе электролита Na_2SO_4 . Полученный асимметричный СК имеет следующие характеристики: максимальная плотность мощности 110 кВт/кг, плотность энергии 12,5 Вт·ч/кг, стабильность при циклировании $\sim 95\%$ после 5000 циклов.

В работе [76] представлен новый тип гибридного электрода для суперконденсаторов на основе RuO_2 /МУНТ. Гибридная структура формировалась магнитным напылением Ru на МУНТ в атмосфере Ar/ O_2 , который

напылялся на пластинки Ta. Авторы показали, что пленка RuO_2 на поверхности нанотрубок состоит из мелких кристаллических зерен с ёмкостью $16,9 \text{ мФ/см}^2$. Ёмкостные характеристики электродов RuO_2 , TiO_2 , SnO_2 с МУНТ значительно увеличились по сравнению с электродами на основе МУНТ за счет окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхности и в объеме оксидов переходных металлов. При этом электроды на основе композиционных материалов МУНТ/ RuO_2 , МУНТ/ TiO_2 и МУНТ/ SnO_2 имеют удельную ёмкость 138, 160 и 93 Ф/г соответственно [77].

К стабильным кристаллическим структурам с высокой фарадеевской активностью относятся слоистые наноструктуры пятиоксида ванадия V_2O_5 . В работе [78] методом электроосаждения получен ультратонкий слой V_2O_5 на нановолокнах углеродной бумаги. Удельная ёмкость такого материала в 2М КСl для электрода с толщиной $\text{V}_2\text{O}_5 \sim 3 \text{ нм}$ составила 1308 Ф/г , что соответствует 90% от общей ёмкости. Высокая ёмкость V_2O_5 связана с большой площадью поверхности углеродных нановолокон и развернутых активных центров для окислительно-восстановительных реакций в ультратонком слое V_2O_5 . В работе [79] представлены ёмкостные свойства композиционного материала $\text{V}_2\text{O}_5/\text{УНТ}$, который был получен равномерным нанесением тонкой пленки V_2O_5 на массив УНТ (рис. 1.7). Наноконпозиционный материал $\text{V}_2\text{O}_5/\text{УНТ}$ показал значительное улучшение ёмкостных характеристик по сравнению с чистой пленкой V_2O_5 или УНТ. В качестве электродного материала авторы работы [80] использовали монокристаллические шестигранные нанопластины $\text{Ni}(\text{OH})_2$, выращенные на графеновых листах с различными степенями окисления. Электродные материалы показали хорошие характеристики, их удельная ёмкость составила 1335 Ф/г при плотности тока 2,8 А/г и 953 Ф/г при 45,7 А/г .

Гибридные материалы на основе углерода и проводящих полимеров показали синергетические эффекты, которые сочетают в себе преимущества обоих материалов [25, 81, 82]. Проводящие полимеры обеспечивают превосходную псевдоёмкость, а наноструктурированные углеродные материалы выступают в качестве «поддержки» при процессах циклирования зарядки/разрядки. В настоящее время исследования в этой области сосредото-

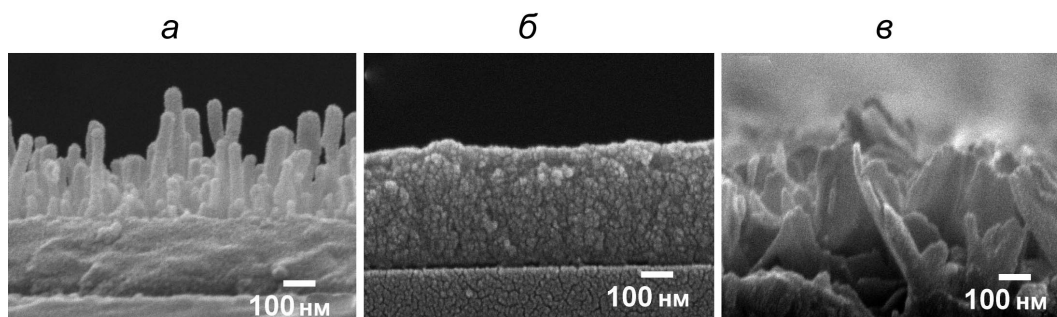


Рис. 1.7. ПЭМ-изображение (поперечное): а — чистые углеродные нанотрубки; б — пленка V_2O_5 ; в — нанокompозит V_2O_5 /УНТ [79].

точены на формировании структуры микро- и наногибридного материала, улучшении взаимодействия между атомами углерода и проводящих полимеров и контроле химической структуры проводящего полимера. Гибридные материалы на основе проводящих полимеров и углеродных материалов с различным химическим составом, морфологией и фазовым составом имеют решающее значение для фундаментального понимания взаимодействия между атомами углерода и проводящим полимером, что может привести к усовершенствованию работы СК [83–85].

В работе [86] установлено, что емкостные характеристики всех гибридных материалов выше, чем у отдельных компонентов, например, углеродные нановолокна, покрытые пленкой полианилина толщиной порядка 20 нм, методом полимеризационного осаждения, имеют емкость 264 Ф/г [87]. В работе [88] гибридный материал на основе полианилина/углерода был подготовлен путем полимеризации в растворе полианилина и показал более высокую емкость 638 Ф/г, чем чистый углеродный материал 317 Ф/г. Композитный углеродный материал/полианилин, полученный методом химической полимеризации анилина в присутствии промышленной углеродной ткани, за счет своих морфологических свойств позволяет получить емкость до 250 Ф/г и обеспечить высокие значения электропроводности и КПД электродных структур [89, 90]. Для улучшения электрохимических свойств MnO_2 используют композиционные структуры на основе полимерных материалов. Включение MnO_2 в пористую структуру поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT) методом химического осаждения приводит к резкому росту суммарной емкости до 274 Ф/г при времени осаждения

600 с [24].

Для улучшения электрохимических характеристик, при объединении преимуществ всех компонентов, изучались тройные системы [85]. Благодаря синергическим эффектам можно эффективно использовать потенциал всех желаемых функций каждого компонента тройного гибридного материала. Таким образом, эта структура обеспечивает решение потенциальных проблем и является перспективной для суперконденсаторов. Например, композит $ZnO/Au/MnO_2$ показал хорошую электрохимическую эффективность, высокую удельную емкость 654 Ф/г при скорости развертки 2 мВ/с и 478 Ф/г при плотности тока 2,6 А/г в 1М Na_2SO_4 , хорошие скорости зарядки/разрядки и высокую стабильность при циклировании порядка 80% от его первоначальной емкости после 2500 циклов при скорости развертки 50 мВ/с [91].

В работе [92] представлен гибридный материал, состоящий из оксида металла MnO_2 , углеродных нанотрубок и проводящего полимера. Каждый компонент в пленке предоставлял уникальную и важную функцию для достижения оптимизированных электрохимических свойств. Углеродные нанотрубки обеспечивали высокую удельную поверхность и электропроводность, механическую стабильность композита. Проводящий полимер функционировал, как эффективный диспергатор структуры $MnO_2/УНТ$ и в качестве связующего материала, который улучшает адгезию к подложке и соединение между частицами в пленке. Удельная емкость тройного композиционного электрода составила 427 Ф/г, а при массовом содержании MnO_2 порядка 60% емкость составила 200 Ф/г. Гибридный электрод показал хорошую скорость заряда/разряда и стабильность при многократном циклировании, сохраняя 99% своего первоначального заряда после 1000 циклов [92].

В работе [93] представлены сравнительные характеристики материалов электродов СК с различными видами электролитов, приведены значения плотности мощности и энергии, стабильности при циклировании. Анализ данных показал, что гибридные композиционные материалы позволяют повысить емкостные характеристики и стабильность при многократном циклировании. Однако технологическая составляющая и трудоемкость

производственного процесса пока не дают возможность применения разработанных материалов.

1.4. Электролиты

Другим критерием классификации СК является используемый электролит. Электролиты по своей структуре представляют собой сложные системы, состоящие из ионов, окруженных молекулами самого растворителя, недиссоциированных молекул растворенного вещества, ионных пар и более крупных агрегатов. Ионы в электролитах являются отдельными кинетическими единицами, участвующими в химических реакциях и электрохимических процессах в растворе. Свойства электролитов определяются характером ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействий, изменением свойств и структуры растворителя под влиянием растворенных частиц электролитов. Благодаря интенсивному взаимодействию ионов с молекулами растворителя в полярных растворителях образуются сольватные структуры. При этом роль сольватации возрастает с увеличением валентности ионов и уменьшением их кристаллографических размеров. Основные требования, которым должны удовлетворять электролиты для суперконденсаторов с большой удельной мощностью и запасаемой энергией, это высокое значение напряжения разложения (широкое окно рабочего напряжения), высокая электрохимическая стабильность в области температур от -25 до $+70$ °С, высокая концентрация ионов и небольшой радиус сольватированных ионов, низкое удельное сопротивление (высокая проводимость), низкая вязкость и токсичность, невысокая стоимость, а также стойкость к локальным перегревам при разрядке большими токами [94].

Электролиты делятся на следующие основные типы: жидкостные, на основе водных и органических растворителей; твердотельные; полимерные, на основе биологических объектов и ионные жидкости. В зависимости от вида растворителя различают электролиты на водной основе и органические.

1.4.1. Водные электролиты

Электролиты на основе водных растворов H_2SO_4 , KOH , Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , K_2SO_4 , NH_4Cl и других могут обеспечивать более высокую концентрацию ионов и низкое сопротивление по сравнению с органическими электролитами [95]. Такие электролиты имеют ряд преимуществ, так как производственный процесс можно осуществлять в атмосферных условиях, где очистка и сушка в производстве менее жёсткая. Это позволяет не производить дополнительную сушку емкостных элементов СК перед пропиткой электролитом и не требующих защиты от влаги, в то время как пропитка органическими электролитами осуществляется в перчаточном боксе или сухом помещении.

Электролиты на основе водных растворителей ограничивают напряжение ячейки СК до 1 В, которое соответствует потенциалу разложения молекул воды на водород и кислород, тем самым снижая значительно доступную энергию по сравнению с органическими электролитами. Однако стоимость водных электролитов, как правило, гораздо ниже, чем соответствующих органических электролитов. Основные трудности лежат в высокой коррозионной активности, герметизации корпуса СК, необходимости создания системы токовыводов, выдерживающих высокие кислые или основные жидкости, где алюминий не справляется с данной задачей. СК на основе водных электролитов имеют более высокую общую емкость, но вследствие того, что электролиты на водной основе характеризуются низким значением напряжения пробоя и не выдерживают сильного перегрева (низкая температура кипения), в СК предпочтительны электролиты на основе органических растворителей [94].

1.4.2. Органические электролиты

В промышленных суперконденсаторах чаще всего применяют органические электролиты. Их преимуществом в сравнении с электролитами на водной основе является более высокое доступное напряжение ~ 3 В и широкая область рабочей температуры. В соответствии с уравнением (1.2), квадрат напряжения U на конденсаторе определяет максимум запасе-

мой энергии. С другой стороны, органические электролиты имеют высокое удельное сопротивление. По сравнению с концентрированным водным раствором электролита сопротивление увеличивается, по меньшей мере, в 20, а иногда и в 50 раз. Высокое сопротивление электролита влияет на распределение сопротивления пористого слоя и, следовательно, снижает максимальную мощность, которая рассчитывается в соответствии с выражением

$$P = \frac{U^2}{4R}, \quad (1.5)$$

где R представляет собой эффективное последовательное сопротивление. Однако часть мощности компенсируется большим значением напряжения, при котором работает СК на органическом электролите [26].

Среди органических электролитов наиболее часто используемыми растворителями являются ацетонитрил и пропиленкарбонат (ПК). По сравнению с другими растворителями ацетонитрил может растворить большее количество солей, но является токсичным. Электролиты на основе ПК менее токсичны и могут предложить широкое электрохимическое окно напряжения 2,3 В, широкий диапазон рабочих температур от -50 до 70 °С, хорошую проводимость, но растворимость солей в этом электролите ниже, чем в ацетонитриле [96].

Актуальной задачей является разработка органических электролитов, способных обеспечивать эффективную работу СК в условиях экстремально низких температур до -70 °С, что важно в условиях российского климата. Авторы работ [97, 98] достигли увеличения температурного диапазона за счет формирования многокомпонентных систем растворителей, в которых подходящие соразтворители с низкой температурой плавления смешаны с основными, обладающими, как правило, наиболее высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве основного растворителя был выбран ацетонитрил, электролиты на основе которого сохраняют работоспособность до -40 °С, а в качестве соразтворителей — этилацетат, 1,2-диметоксиэтан и тетрагидрофуран. Все предложенные в работе многокомпонентные электролиты оставались жидкими вплоть до -70 °С. Наибольшую электропроводность при низких температурах обеспечивали электролиты, содержащие

в качестве соразтворителей 1,2-диметоксиэтан и тетрагидрофуран.

Ионная проводимость в электролитах на основе органических растворителей (преимущественно на основе ацетонитрила) обеспечивалась добавлением соли. В качестве соли обычно используют асимметричные четвертичные соли аммония [99]. Наиболее часто используемой солью является тетрафторборат тетраэтиламмония $C_4H_9 \cdot 4NBF_4$ из-за небольшого размера молекул, где каждая молекула диссоциирует с образованием катиона $[C_4H_9 \cdot 4N]^+$ и аниона $[BF_4]^-$, что обеспечивает высокую ионную проводимость в полном рабочем диапазоне температур. Могут использоваться такие соли как тетрафторборат триэтилметиламмония, тетрафторборат тетраэтилфосфониума и триэтилметиламмония. Соли с менее симметричными структурами имеют более низкую энергию кристаллической решетки и увеличенную растворимость. Однако содержание воды в органических электролитах должно быть менее 5 промилле, так как более высокое содержание воды приводит к снижению рабочего напряжения.

При зарядке СК существует проблема истощения электролита, поэтому необходимо, чтобы концентрация электролита была высокой. Если концентрация электролита является слишком маленькой по сравнению с огромной площадью поверхности электродов, то работа конденсатора существенно ухудшается. Эта проблема особенно актуальна для органических электролитов, где растворимость солей может быть низкой.

1.4.3. Проводящие полимеры

Полимерные электролиты или проводящие полимеры представляют собой растворы солей в полимере. На макроскопическом уровне такие вещества ведут себя как твёрдые тела, что обеспечивается контактными взаимодействиями макромолекул полимера, а на микроскопическом уровне как жидкости. В настоящее время наиболее часто используются полимерные твёрдые электролиты, образующиеся при смешивании окиси полиэтилена и таких солей, как $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$ и других.

В работе [100] авторы исследовали электрохимические свойства полимерного электролита 3,4-этилендиокситиофена поли-стиролсульфоната

(PEDOT-PSS) для композиционных электродов на основе оксида рутения ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Такой полимерный электролит имеет высокую ионную проводимость $6,2 \times 10^{-2}$ Ом/см при 20°C и хорошую стабильность при циклировании, емкость для электрода на основе $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 70 Ф/г после 1000 циклов.

Применение твёрдых электролитов обеспечивает ряд преимуществ, таких как широкий диапазон рабочих температур до 400°C , высокая электрохимическая стабильность до напряжения $3,5$ В и низкая токсичность благодаря нелетучим материалам и неорганическим компонентам, дает возможность создания тонкоплёночных СК с использованием микроэлектронных технологий. Перспективно использовать в суперконденсаторах высокопроводящие твёрдые электролиты (суперионные проводники), которые имеют рекордно высокий уровень ион-транспортных характеристик. СК на основе высокопроводящих твёрдых электролитов могут конкурировать с высокоёмкими конденсаторами с электродами из сегнетоэлектрических материалов. Здесь энергия электрического поля запасается в ДЭС молекулярной толщины, а вызываемые проникающими ионизирующими излучениями токи утечки конденсаторов повышаются с увеличением объёма, занимаемого электрическим полем.

1.4.4. Ионные жидкости

В качестве электролита СК могут использоваться ионные жидкости (ИЖ), которые совмещают свойства растворителя и электролита, обладают широкими областями термической стабильности [94]. Ионные жидкости (расплавы ионных солей) представляют собой органические соли, состоящие из органического катиона и неорганического/органического аниона и находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре. ИЖ заняли особое место среди неводных электролитов благодаря своим свойствам, таким как, широкий интервал рабочих температур до 305°C , негорючесть и взрывобезопасность [101, 102], высокая термическая и химическая стабильность, нелетучесть при низком давлении паров и гидрофобность [103], высокая ионная проводимость свыше 10^{-4} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [104] и большой диа-

пазон напряжения разложения от 2 до 6 В (обычно около 4, 5 В) [106]. Однако ионные жидкости более вязкие, чем электролиты на основе растворителей, что приводит к ограниченной подвижности ионов и снижению емкости. При этом стоимость ионных жидкостей выше используемых коммерческих электролитов.

В качестве ионных жидкостей используют имидазол, пирролидиний, асимметричные и алифатические аммониевые соли с такими анионами, как тетрафторборат, трифторметансульфонат, бис(трифторметансульфонил)имида, бис(фторсульфонилового)имида или гексафторфосфата [105, 107–110]. Физико-химические свойства ИЖ сильно зависят от типа катиона и аниона. Например, алифатические четвертичные аммониевые соли и пирролидин имеют рабочее напряжение ~ 5 В, но их проводимость ниже, чем у ИЖ на основе 1-этил-3-метилимидазолия, которые остаются в жидком состоянии при низких температурах (-50 °С) и имеют проводимость при комнатной температуре 10^{-2} См/см.

В диссертации Измайловой М.Ю. [104] проведены электрохимические и физико-химические исследования ионных жидкостей. Наиболее перспективным и соответствующим техническим требованиям к электролитам СК, по мнению автора работы, относится 1-метил-3-бутилимидазолий тетрафторборат. Данный электролит характеризуется высокой электропроводностью 4,0 мСм/см, широким интервалом рабочих температур от -81 до 305 °С, высоким напряжением разложения 4,75 В и вязкостью 91,3 сПз. В работе [104] показано, что активированный уголь марки ФАС, где исходным сырьем служил фурфурол, имеет микро- и мезопористую структуру и хорошо сочетается с выбранной ионной жидкостью.

Чтобы преодолеть проблему недостаточной проводимости электролитов на основе ИЖ при температурах ниже комнатной, возможно смешивание ИЖ с органическими растворителями, например, такими, как ацетонитрил, пропиленкарбонат или γ -бутиролактон. Такое смешивание приводит к некоторому улучшению проводимости и, следовательно, позволяет получать более высокую пропускную способность и плотность мощности при низких температурах. Однако такой подход может привести к другим проблемам — токсичности, воспламеняемости, уменьшению диапазона рабо-

чих температур. В работе [10] представлены сравнительные характеристики материалов электродов СК с различными видами электролитов, их допустимое рабочее напряжение и удельная емкость.

1.5. Характеристики, влияющие на свойства СК

На электрохимические процессы, происходящие в СК, а, следовательно, на результирующую емкость, влияет ряд факторов. Первая группа факторов связана с материалом электрода. В результате проведенных имитационных экспериментов, описанных в статье [111], авторы пришли к выводу, что результирующие параметры СК зависят от величины скорости заряда/разряда, конструкции устройства, выбора и концентрации электролита, размера пор, их формы и распределения пор по размерам, а также многих других параметров. Такой анализ необходим, поскольку существует сложная взаимосвязь между эффективностью накопления энергии, заряда/разряда, плотности мощности и плотности энергии [112, 113] для различных материалов электродов и электролитов. Исследования в данной области направлены на разработку технологий получения электродных материалов с заданной структурой пор и их распределением по размерам, обеспечивающими при этом высокую емкость с низким сопротивлением [8]. Поверхность макропор вносит малый вклад в результирующую емкость, поэтому необходимо создавать композиционный материал с контролируемым размером и количеством микро-, мезопор [114]. Однако, установлено, что макропоры обеспечивают транспорт ионов к заряженным поверхностям и способны увеличить значение мощности СК [115].

При создании требуемой структуры необходимо учитывать природу используемого электролита так, чтобы на всей поверхности электрода формировался ДЭС без ограничения скорости ионного транспорта внутри пор. Макропоры имеют малую удельную поверхность и заряжаются очень быстро, поэтому, когда потенциал в них достигает критического значения, приходится останавливать гальваностатический процесс заряжения. Это приводит к тому, что обладающие высокой поверхностью мелкие поры остаются незаряженными [115]. Можно осуществлять процесс заряжения вы-

сокодисперсной поверхности потенциостатическим методом, однако необходимо учитывать, что потоки мигрирующих ионов электролита в активном слое электродного материала имеют ограниченную величину. Поэтому применяют комбинированный способ зарядки активного слоя в две стадии — сначала используют гальваностатический метод, а затем, когда потенциалы в активном слое достигают предельно возможной величины, зарядку продолжают потенциостатически [115].

При увеличении скорости зарядки/разрядки происходит снижение емкости из-за возрастающих диффузионных ограничений к внутренней поверхности пор, так как формирование ДЭС происходит только на внешней электрохимически активной поверхности пор [114]. При низких скоростях зарядки ионы электролита диффундируют в микропоры электродного материала и участвуют в процессе зарядки ДЭС, а при высоких — происходит исключение части активного материала из-за недоступности поверхности для ионов, так как процесс формирования ДЭС протекает преимущественно на внешней поверхности пор [116].

Вследствие возможного протекания окислительно-восстановительных фарадеевских реакций, на емкость СК влияет присутствие функциональных групп на поверхности электродных материалов [7]. Предварительное электрохимическое окисление приводит к возрастанию емкости, что связано с изменением размера пор после окисления и возрастанием концентрации гидроксидных поверхностных групп. Кислородосодержащие поверхностные функциональные группы (ПФГ) углеродных материалов электродов влияют на саморазряд СК, поэтому авторы работы [117] разработали метод снижения их влияния путем химической модификации поверхности углеродных материалов. Таким образом, необходимо либо проводить модификацию кислородсодержащих ПФГ азотсодержащими соединениями для изменения их окислительно-восстановительных свойств, либо удалять адсорбированный на поверхности углеродных материалов и растворенный в электролите молекулярный кислород, либо использовать на отрицательно заряжаемом электроде обработанный восстановителем углеродный материал для предотвращения процессов восстановления в ходе саморазряда СК [117].

Одной из важных характеристик материала электродов является электропроводность, определяющая процессы токосъема на электродах и от которой зависит внутреннее сопротивление и мощность СК [118]. В работе [8] было показано, что при увеличении массы материала, приходящейся на единицу площади электрода, в гибридной структуре MnO_2 –УНТ происходит падение результирующей емкости (рис. 1.8), аналогичное поведение наблюдается и для других материалов СК.

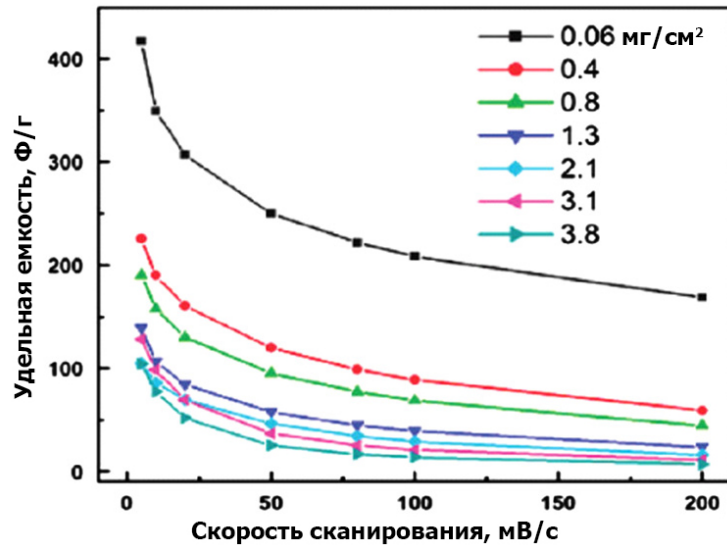


Рис. 1.8. Зависимость удельной емкости от скорости сканирования для образцов MnO_2 –УНТ на текстильной основе с различным содержанием материала [8].

Другая группа факторов связана с выбором электролита. Для различных типов электролитов существует такой параметр, как напряжение разложения, которое ограничивает рабочее напряжение. Достижение напряжения разложения при зарядке устройства приводит к интенсивному разложению электролита и появлению лавинного тока утечки, и, следовательно, к пробоем СК [119]. Одним из существенных недостатков органических электролитов является большое внутреннее сопротивление и токсичность.

У СК с пористыми электродами существует связь между максимальными плотностями энергии ρ_E и мощности ρ_P , постоянной величиной является произведение $\rho_E \cdot \rho_P$ [9]. Запасаемая энергия и мощность СК могут быть оценены по формуле (1.2) и (1.5). На рисунке 1.9 показана зависимость ρ_P от ρ_E для СК на основе водного и органического электролитов. Из зависимости видно, что уменьшение толщины электрода ($1 \div 10$ мкм) приво-

дит к небольшому увеличению ρ_P , определяемому постоянным внутренним сопротивлением электролита, и быстрому уменьшению ρ_E . В области больших толщин электродов ($100 \div 1000$ мкм) ρ_E увеличивается незначительно, но ρ_P уменьшается более чем в 10^2 раз из-за возрастания внутреннего сопротивления [9].

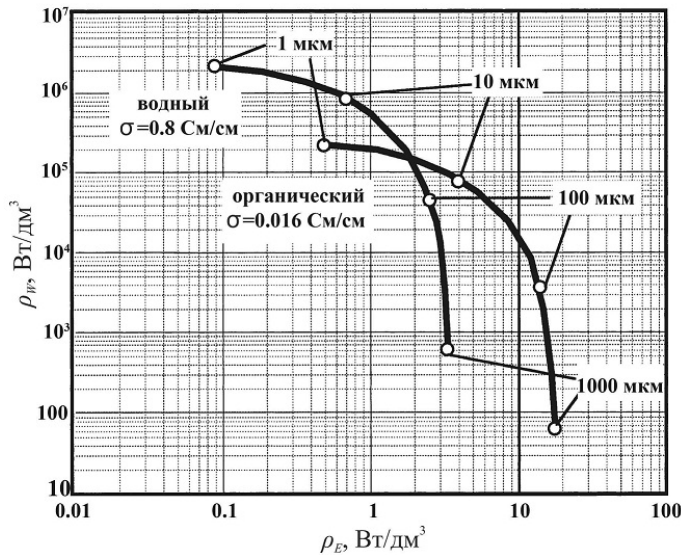


Рис. 1.9. Зависимость запасаемой энергии и генерируемой мощности СК от толщины пористого угольного электрода в диапазоне $1 \div 1000$ мкм, где σ — ионная электропроводность водного и органического электролитов [9].

Из представленных данных следует, что толщина слоя электродного материала, распределение пор по размерам, электропроводность электролита и другие факторы определяют ρ_E , ρ_P , ρ_C и эквивалентное последовательное сопротивление (equivalent series resistance, ESR) СК, поэтому эти параметры необходимо учитывать при сборке СК. Большие значения ESR приводят к резкому падению запасаемой энергии и перегреву СК.

В работе [121] представлено последовательное представление плотностей энергии и мощности. Авторы показывают, что производительность, требующаяся для многих новых электродных материалов, возможно не применима к промышленным СК. На рисунке 1.10 показаны характеристики энергии и плотности мощности на единицу веса всего активного материала. Графики показывают, что превосходные свойства углеродных материалов не переносятся на средне- и крупномасштабные устройства, если используются тонкопленочные и/или электроды с низкой плотностью [121]. Таким образом, эти данные не могут дать реального представления о производитель-

ности, которую может достичь собранное устройство, так как необходимо учитывать вес других компонентов устройства (в том числе токоприемников, электролита, сепаратора, связующего элемента). На самом деле вес активированного материала составляет только 30% от общей массы СК, и раза в 3 – 4 чаще используется для экстраполяции энергии или плотности мощности устройства. Тем не менее, данное приближение действительно только для электродов с толщиной и массой, аналогичными коммерческим электродам. Электрод из того же углеродного материала в 10 раз тоньше или легче будет способствовать дальнейшему снижению плотности энергии в 3–4 раза при незначительном увеличении плотности мощности (рис. 1.10а). Однако для внедрения новых материалов с целью повышения эффективности готового устройства необходимо учитывать другие важные параметры, такие как срок службы, ESR и саморазряд.

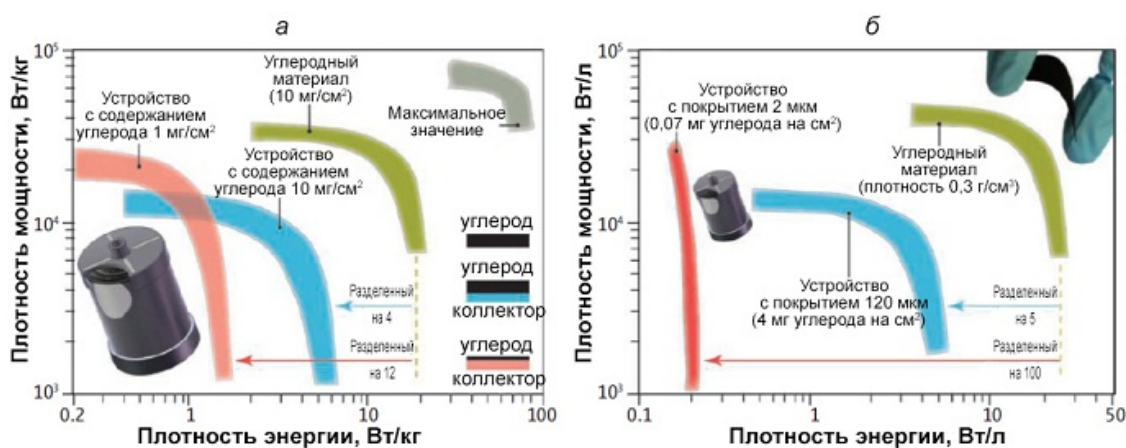


Рис. 1.10. Зависимость плотности мощности от плотности энергии для СК на единицу веса (а) и объема (б) [121].

Число исследований по улучшению электродной эффективности материалов резко возросло, но до сих пор нет стандартизированных методов испытаний для точного определения производительности материалов, применяемых в качестве электродов СК. В работе [120] представлены методы, которые позволяют более точно определить эффективность материалов электрода. Более точный метод основан на двухэлектродной конфигурации, напоминающей физическую модель с внутренним напряжением, которое возникает в реальном СК, обеспечивая тем самым лучшее представление о производительности материала электрода. При этом массивная за-

грузка активного материала составляет порядка ~ 10 мг/см² с толщиной электродов порядка 15 мкм, и измерения необходимо осуществлять с тем же электролитом, что используется в конкретном конденсаторе. Необходимо учитывать, что плотность энергии и плотность мощности не подходят для характеристики уровня эффективности материала, так как они сильно зависят от параметров упаковки (например, массы и объема устройства и его компонентов). Для охарактеризования значений плотности энергии и мощности образцы должны быть изготовлены как полноразмерные СК, и расчеты должны быть выполнены в расчете на массу всех компонентов, включая корпус СК. Таким образом, исходя из всего вышеперечисленного, при изготовлении и эксплуатации СК необходимо учитывать все факторы, влияющие на результирующую ёмкость и свойства конденсатора в целом.

1.6. Эквивалентная электрическая схема расчёта СК

Для оптимизации ряда факторов, влияющих на результирующие параметры СК, производят теоретические расчеты и моделирование процессов, происходящих в конденсаторах. Метод построения эквивалентных схем широко применяется для анализа данных импеданса в электрохимии и здесь возможно два подхода. Первый подход основан на минимизации числа элементов и параметров, описание процессов, которые не моделируются одной дискретной постоянной времени (диффузия, реакции в объёме, эффекты «длинной линии») и специальными элементами с ограниченным числом параметров. К таким специальным элементам относятся импеданс Варбурга, Геришера, элемент постоянного сдвига фазы и другие. Другой подход основан на разбивании таких «недебаевских» процессов на элементы с одной постоянной времени, на формальные, в виде представления длинной линии бесконечного фильтра, или реальные. Однако для практических расчётов первый подход намного привлекательнее в силу того, что фиттинг большого количества элементов при ограниченности частотного диапазона и точности измерений становится сильно неоднозначным.

Программа компьютерного моделирования активного слоя электрохимической системы включает в себя несколько последовательных дей-

ствий [122]:

1. Создание компьютерной модели структуры активного слоя;
2. Исследование перколяционных свойств модели;
3. Определение величины эффективных коэффициентов активного слоя электродного материала, которая входит в состав уравнений, описывающих процессы в слое;
4. Расчеты основных габаритных характеристик, характеризующих слой;
5. Проведение оптимизации функционирования слоя (при необходимости).

Эквивалентная электрическая схема пор в материале электрода СК, представленная в статье [9], позволяет качественно объяснить появление зависимости ёмкости от скорости изменения потенциала и от частоты при измерении импеданса, вследствие низкой проводимости электролита внутри пор. Удельная проводимость электролита намного меньше, чем проводимость материала электрода, поэтому с увеличением частоты поведение СК определяется порами, наиболее близко расположенными к поверхности электрода (элементы R_1 и C_1 эквивалентной схемы, рисунок 1.11), а вклад более глубоких участков R_2C_2 , R_3C_3 , ..., R_nC_n в ёмкость незначителен. Таким образом, происходит исключение внутренней пористой структуры, что приводит к ухудшению свойств СК на высоких частотах. То есть ухудшение свойств СК на высоких частотах связано с ухудшением эффективности транспорта заряда во внутреннюю часть пор материала электрода. Для создания СК с высокими частотно-ёмкостными характеристиками важно учитывать такие факторы как величина удельной поверхности материала, распределение пор в этом материале по размерам и ионную проводимость электролита. В высокочастотных СК необходимо использовать электролиты с рекордно высоким уровнем ион-транспортных характеристик.

На рисунке 1.12 показаны графики Найквиста идеального конденсатора СК по схеме, представленной на рисунке 1.11 [9], имеющие одинаковые значения ESR. Представленная в работе [9] схема поры в электроде

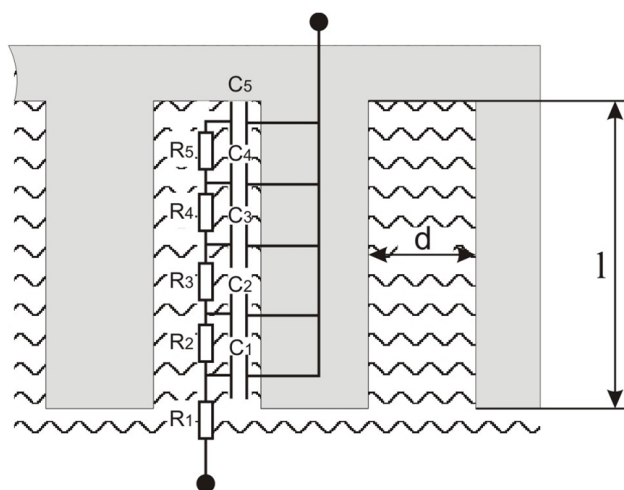


Рис. 1.11. Эквивалентная электрическая схема поры электродного материала СК [9]. d — ширина поры, элементы R_i и C_i — сопротивление и емкость соответственно по глубине поры.

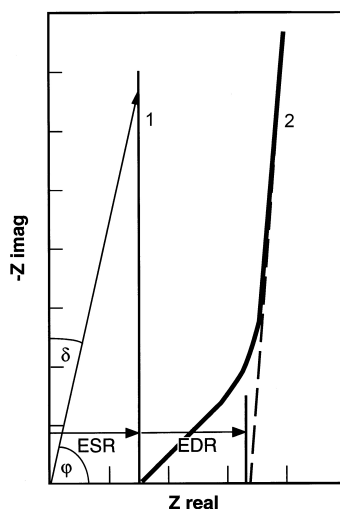


Рис. 1.12. Графики Найквиста идеального конденсатора (1) и СК (2) [9].

объясняет появление наклона 45° на кривой зависимости импеданса от частоты при высоких и средних частотах (рис. 1.12, кривая 2). Кривая 2 содержит два участка: большим частотам ω соответствует участок с углом наклона, близко к 45° (область Варбурга), а низким частотам ω — участок с углом наклона, близко к 90° . Поэтому СК можно представить как стандартный конденсатор, у которого к ESR добавляется ещё одно сопротивление, называемое эквивалентным распределённым сопротивлением (EDR). Наклон кривой, особенно при низких частотах, связан с диффузией в объеме электролита к поверхности электрода и описывается импедансом Варбурга. Такое поведение характерно для электродных материалов, полученных

из карбида титана TiC, экспериментальные данные для которых приведены в работе [123]. Эти экспериментальные данные были использованы в работе [124] для разработки модели СК на основе самосогласованной блочной модели Кантора, использование которой оказалось удобным инструментом для описания влияния внутренней агломерации пор на емкость СК. Уравнения модели основаны на допущении об идеальной электропроводности углеродного материала. Модель позволила авторам провести теоретические оценки влияния морфологии пространства пор, заполненного электролитом, на характеристики СК в сравнении с экспериментальными данными, представленными в работе [123]. Но во многих случаях поведение кривой на диаграмме Найквиста для углеродных электродных материалов значительно отличаются. Как для пористых материалов, так и для идеально гладких электродов характерно появление полуокружности на диаграмме Найквиста при высоких частотах и формирование наклонной кривой при малых частотах.

Представленная модель в работе [125] показывает, что саморазрежение имеет два этапа: быструю диффузионную стадию и стадию медленного спада напряжения. Во время быстрой стадии диффузии СК теряет энергию очень быстро, что связано с перераспределением концентрации, которое можно было бы избежать путем дальнейшей зарядки или применением небольшого тока. В свою очередь большое значение тока отвечает за неравномерное распределения ионов, так как транспорт ионов через электролит затруднен в узких порах.

1.7. Методы сборки суперконденсаторов

Существует несколько способов сборки анодных материалов в готовые СК, которые включают в себя множество трудоемких операций, требующих постоянного контроля над качеством на каждом этапе производства. Процесс изготовления суперконденсаторов состоит из нескольких технологических операций, таких как изготовление корпуса и крышки (преимущественно из алюминия), формирование электродов (СК содержит по меньшей мере пару электродов из электронных проводников, характеризующих-

ся высоким отношением истинной поверхности к геометрическому объёму, разделённых пористым инертным сепаратором, пропитанным электролитом), приварку электродов к корпусу и крышке, сборка и наполнение рабочего пространства электролитом.

Традиционной технологией создания электродов для СК является планарный метод, когда к углеродному материалу добавляют пластификатор и полученную смесь наносят на алюминиевую фольгу. Авторами работ [126, 127] был предложен способ получения электродов СК на основе лазерно-индуцированного графена (ЛИГ). ЛИГ получали на поверхности полиимидной пленки (PI) под действием излучения CO₂-лазера, при этом ЛИГ получали непосредственно на поверхности полиимидной пленки, что позволяло изготавливать гибкие СК. Метод высокоскоростного лазерного спекания используется для изготовления деталей практически из любых материалов, а также для быстрого создания трёхмерных прототипов деталей [128]. В основе этого метода лежит избирательное плавление лучом лазера порошковой смеси, в которой тугоплавкие частицы связаны между собой легкоплавкой металлической или органической матрицей [129].

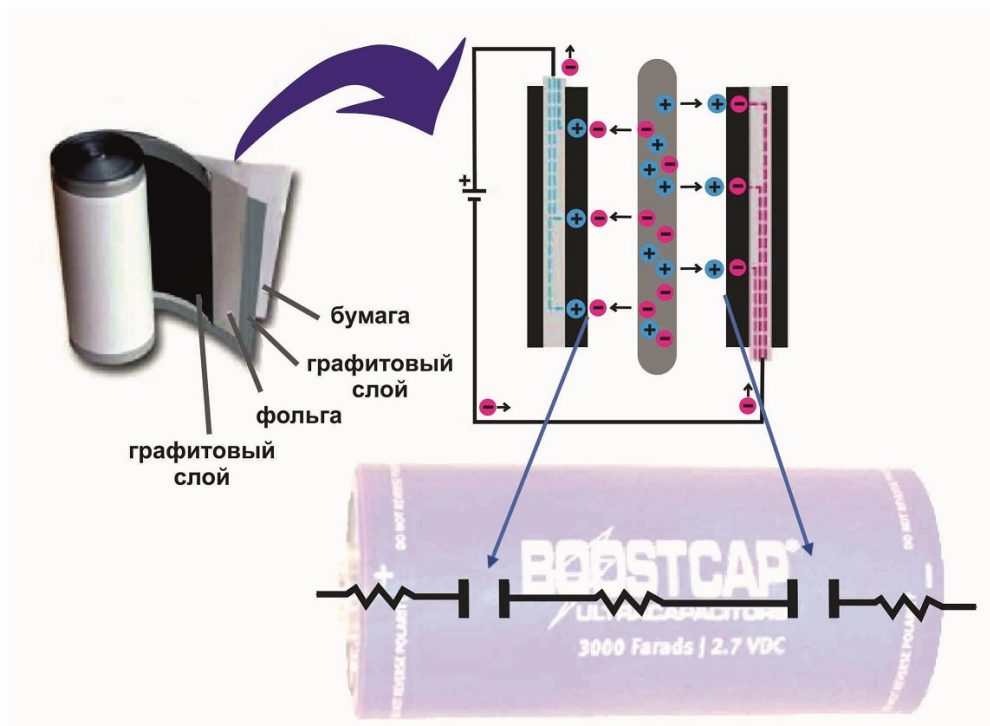


Рис. 1.13. Схема подключения и конструкция суперконденсатора компании Maxwell Technologies.

Лидером на рынке по производству СК является компания MAXWELL Technologies (США). Electrodes СК изготавливаются по планарной технологии. Схема подключения и структура такого конденсатора представлена на рисунке 1.13. В качестве материала электродов служит графит с высокоразвитой поверхностью около $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ с пористой структурой. Для отвода заряда с внешней стороны электродов располагают обкладки из электропроводящего тонколистового материала, непроницаемого для электролита и инертного к нему. Обкладки служат наружным корпусом и изолированы друг от друга по периметру диэлектрической прокладкой. Диэлектрическая прокладка предохраняет полость конденсатора от воздействия внешней среды.

Еще одним способом изготовления электродов СК, который используют американская компания IOXSUS Inc. NY и Сарапульский конденсаторный завод «ЭЛЕКОНД», является напыление проводящей подложки на углеродное волокно. Процесс изготовления электродов на основе ткани из активированного углеродного волокна включает следующие основные операции: отжиг в вакууме ткани из угольного материала, термокапиллярное напыление металлического слоя (алюминия), вырезка электродов и сепаратора с последующей сушкой и приварка точечной сваркой их к корпусам и крышкам. После отжига корпусов и крышек с приваренными электродами происходит заливка электролита, вакуумная пропитка, калибровка, завальцовка и промывка, разбраковка по электрическим параметрам [130].

Одним из немаловажных стадий изготовления СК является завальцовка. К электродам присоединяют герметичные выводы, которые могут быть выполнены путем установки кольцевых уплотнений из эластичного материала, расположенные на общей крышке и их прижимают корпусом конденсатора при его завальцовке. Вместо уплотнительных колец может быть применена эластичная шайба, имеющая конусные отверстия, через которые проходят выводы конденсатора. Герметичные выводы конденсатора на основе эластичного материала не обеспечивают достаточной надежности уплотнения, особенно в тех случаях, когда требуется высокая степень герметичности при продолжительной эксплуатации.

Работа СК заключается в зарядке и последующей отдаче накопленной

энергии, поэтому чем меньше будет сопротивление токоведущих стержней, коммутационного элемента и токоотводов, тем меньше будут потери энергии на нагрев конденсатора. Это достигается тем, что материал токоотводов на основе алюминия выбирается равным по удельному сопротивлению с материалом токоведущего стержня и коммутационного элемента, а концентрация гермовывода обеспечивает минимальное количество контактных переходов. При этом необходимо обеспечить герметичность СК от жидкостей и газов, так как конденсация жидкостей на токоведущем стержне и коммутационном элементе ведет к потерям запасенной энергии на токи утечки по мостикам жидкости, а газовыделение может вызвать возгорание и разбухание корпуса.

2. Приборы для электрохимических исследований

2.1. Электрохимические ячейки и электроды

Любая установка для проведения электрохимических измерений состоит из электрохимической ячейки и измерительного прибора. Электрохимическая ячейка представляет собой специальный сосуд (совокупность сосудов), который содержит исследуемую электрохимическую систему и позволяют осуществить комплекс операций, необходимый для ее изучения. Существуют общие требования к электрохимическим ячейкам. Электрохимическая ячейка должна обеспечивать возможность проведения измерений в чистых условиях, что накладывает ограничения прежде всего на число материалов, из которых может быть изготовлена электрохимическая ячейка. Для измерений в водных растворах электролитов чаще всего используют стеклянные ячейки [131].

При конструировании ячейки необходимо учитывать искажения результатов измерений на исследуемом электроде за счет диффузии к его поверхности продуктов, которая возникает при прохождении тока на вспомогательном электроде. Разделение пространства катодного и анодного электродов осуществляется с помощью стеклянных мембран или фильтров, что гарантирует надежные измерения только в течение небольших промежутков времени. Поэтому при проведении длительных измерений анодное и катодное пространства разделяют хорошо приточенными кранами, которые находятся в закрытом состоянии, что приводит к резкому возрастанию электрического сопротивления ячейки и накладывает соответствующие требования на измерительный прибор. Таким образом, при больших токах возможно разогревание кранов и нарушение условия изотермичное эксперимента.

Для изготовления электрохимических ячеек используют политетрафторэтилен или тефлон. Однако у данных материалов есть недостатки:

непрозрачность и легкая деформируемость, тефлон не является полностью химически инертным и может вступать во взаимодействие (например, с концентрированными амальгамами щелочных металлов). Недопускают соединение различных частей ячейки резиновыми или полимерными трубками, т.к. это может привести к загрязнению исследуемой системы поверхностно-активными веществами. Примеры недостаточной устойчивости к ряду полимерных материалов в воде [131]. Для того чтобы не вызвать повреждения шлифованных стеклянных поверхностей при открытии/закрытии кранов или разборе ячейки, краны и шлифы смачивают тем же растворителем, что был использован при приготовлении исследуемых растворов. Конструкция ячейки должна гарантировать невозможность попадания воздуха в исследуемую систему. Для этого при особо тщательных измерениях (например, в области очень низких плотностей тока) используют ячейки с заливаемыми кранами, снабженными колпаками, с двойными шлифами и т.д.

В книге [131] представлено большое количество конструкций электрохимических ячеек, описание наиболее распространенных из них приведено ниже.

2.1.1. Двухэлектродная и трехэлектродная электрохимические ячейки

Электрохимическая ячейка должна включать, как минимум, два электрода для того, чтобы можно было пропускать через исследуемую систему постоянный либо переменный ток или измерять потенциал электродов. Двухэлектродные ячейки применяют для очистки растворов предэлектролизом, для измерения электропроводности растворов и электродвижущих сил гальванических цепей, при кондуктометрическом или потенциометрическом титровании, снятии электрокапиллярных кривых. Конструкция двухэлектродной ячейки представлена на рис. 2.1.

Ячейки могут быть снабжены вводами для продувания газов, рубашками для пропускания термостатирующей жидкости либо могут непосредственно погружаться в термостатирующую жидкость, что требует соблюдения определенных требований к конструкции ячеек.

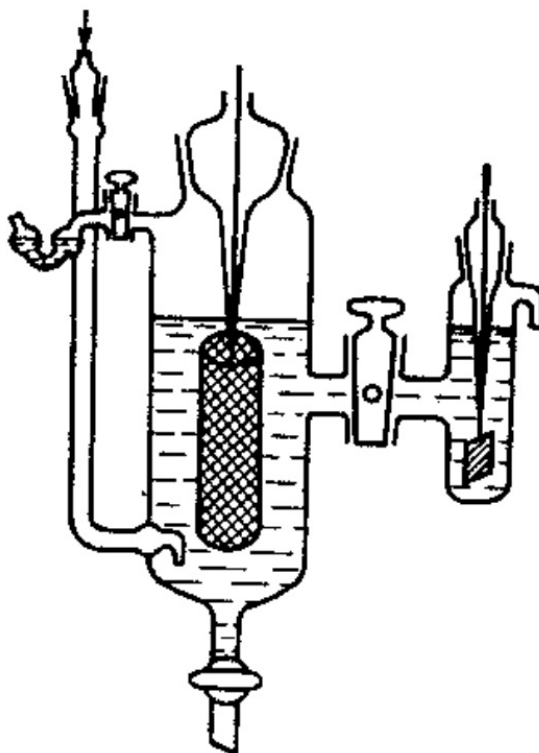


Рис. 2.1. Двухэлектродная ячейка для очистки раствора предэлектролизом на большом платиновом электроде. [131]

При исследовании строения двойного электрического слоя, кинетики электрохимических процессов, коррозионного поведения материалов, электросинтеза или электролиза наиболее часто используют трехэлектродные электрохимические ячейки (рис. 2.2).

Центральную часть ячейки составляет сосуд, в котором находится рабочий электрод 1. Поляризация рабочего электрода от внешнего источника тока производится с помощью вспомогательного электрода 2, который отделен краном 3 от исследуемого электрода. Потенциал рабочего электрода 1 не следует измерять по отношению к вспомогательному электроду, так как, во-первых, в общем случае при пропускании тока потенциал вспомогательного электрода смещается, а, во-вторых, в слое раствора между этими электродами, и особенно на кране 3 вследствие наличия омического сопротивления возникает омическое падение потенциала. Поэтому для измерения потенциала используют электрод сравнения 6, через который поляризующий ток не проходит, а потому потенциал электрода сравнения остается в ходе измерений постоянным. Поскольку в растворе возникает омиче-

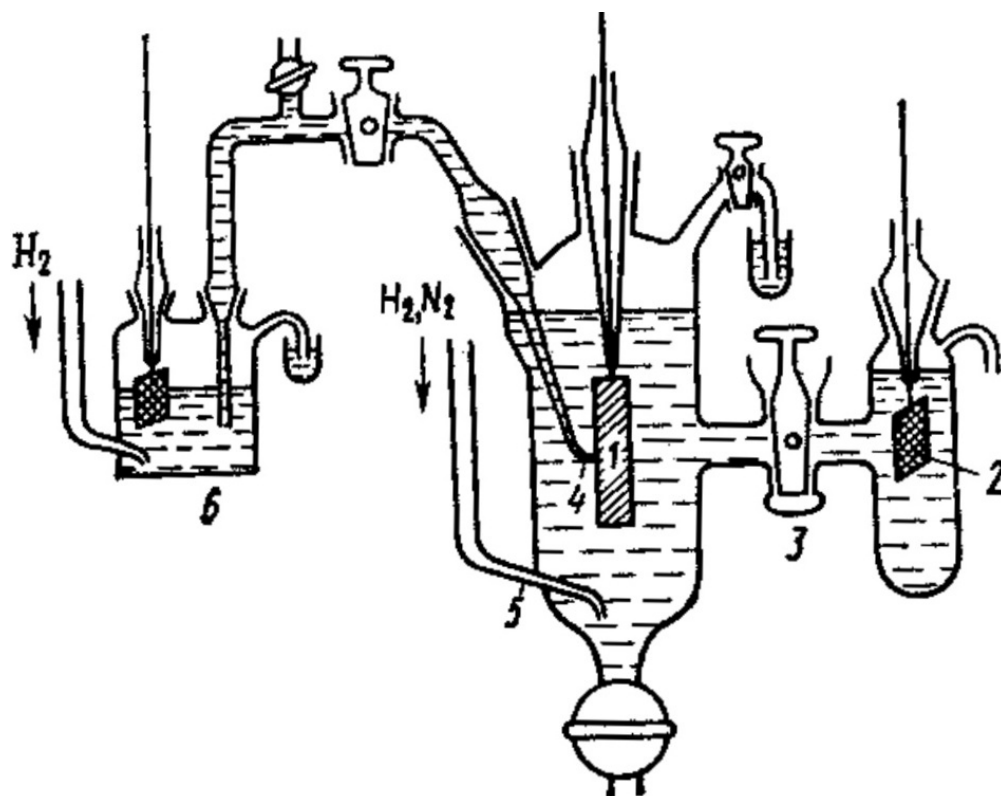


Рис. 2.2. Типичная трехэлектродная ячейка: 1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод; 3 — разделительный кран; 4 — капилляр Лuggина; 5 — ввод инертного газа; 6 — электрод сравнения. [131]

ское падение потенциала, необходимо измерять потенциал в точке, максимально близко расположенной к поверхности исследуемого электрода. Для этого к поверхности рабочего электрода подводится тонко оттянутая трубочка, которая непосредственно соединена с сосудом электрода сравнения. Внутри этой трубочки, получившей название капилляра Лuggина, омического падения потенциала не происходит, так как ток протекает в цепи рабочий электрод — вспомогательный электрод. Естественно, чем ближе кончик капилляра Лuggина к рабочему электроду, тем меньше омическое падение потенциала между ним и рабочим электродом и тем надежнее определение потенциала рабочего электрода. Конец капилляра Лuggина нарушает распределение плотности тока на поверхности электрода 1 и, следовательно, ее эквипотенциальность при прохождении электрического тока. Это обстоятельство может явиться источником ошибок при снятии поляризационных кривых. Для изготовления капилляра, конструкция которого вносит наименьшие ошибки, надо впаять тонкую платиновую проволочку в конец

стеклянной трубки под углом 45° к оси трубки, сошлифовать конец трубки на плоскость, а платиновую проволочку растворить затем в царской водке. Применение такого капилляра Луггина имеет смысл только тогда, когда предъявляются особенно высокие требования к измерениям потенциалов при пропускании тока через исследуемый электрод.

Ячейка снабжается вводом 5 (см. рис. 2.2) для пропускания инертного газа. В случае измерения перенапряжения выделения водорода через ячейку можно пропускать водород, так как он является продуктом реакции. В качестве электрода сравнения при этом удобнее всего, использовать водородный электрод. Заполнение системы шариков или пробирок, находящихся на выходе из ячейки, исследуемым раствором создает гидравлический затвор, препятствующий подосу лабораторного воздуха при перепадах давления в ячейке.

Описанная конструкция является простейшей трехэлектродной ячейкой и часто усложняется в зависимости от характера решаемой задачи. Так, для обеспечения более равномерной поляризации исследуемого электрода могут быть использованы два вспомогательных электрода, один — расположенный справа от рабочего, как и на рис. 2.2, а другой — слева от него, также отделенный краном. Если исследуемый электрод является стационарным жидким электродом, то его располагают внизу ячейки и создают специальную систему для заполнения ячейки исследуемым металлом и для его замены. Иногда стационарный жидкий электрод имеет форму висящей капли.

Часто при проведении измерений требуется дополнительная очистка исследуемого раствора предэлектролизом. Такую очистку проводят либо непосредственно в рабочей части ячейки, вводя в нее дополнительный электрод для очистки, либо в отдельном сосуде с соответствующими электродами для предэлектролиза, который непосредственно связан с сосудом рабочего электрода.

Более сложная конструкция трехэлектродной ячейки представлена в книге [132], где также приведено подробное её описание.

На рис. 2.3 представлена центральная часть ячейки и отделение вспомогательного электрода.

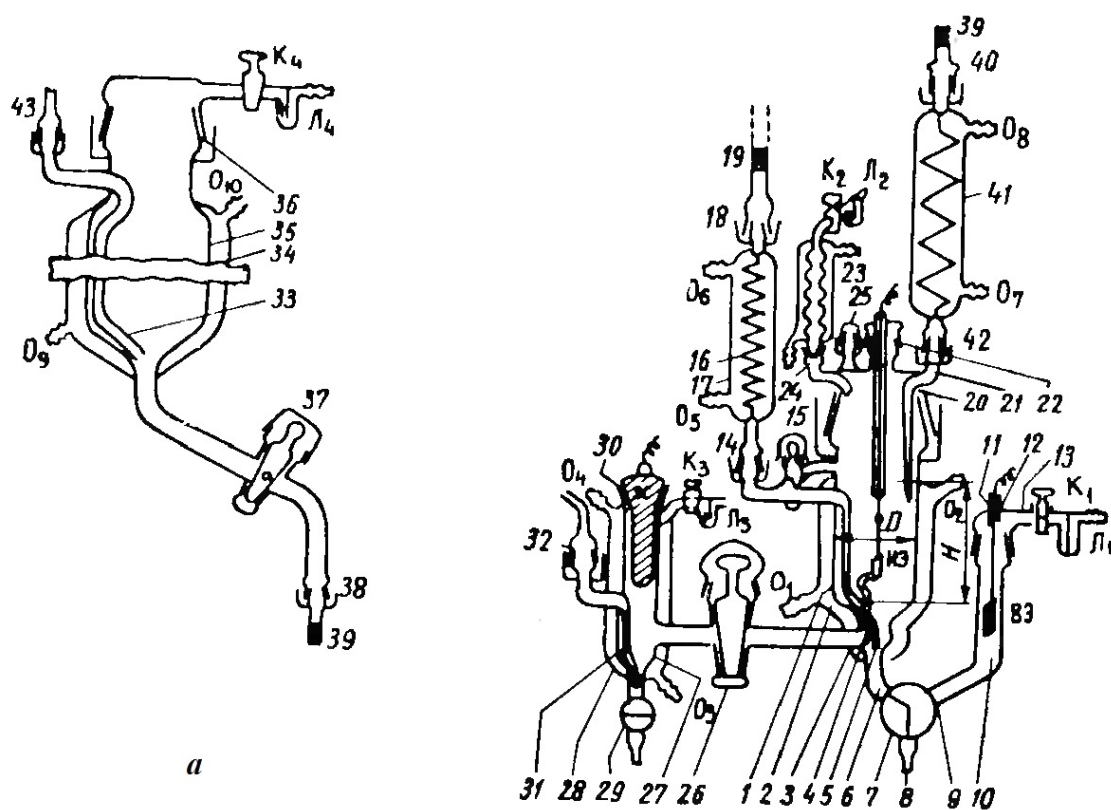


Рис. 2.3. Стеклоячейка для электрохимических измерений с сосудом для подготовки раствора. а – Общий вид: 1 – корпус отделения ИЭ; 2, 17, 28, 34 – рубашки; 3 – нижняя часть корпуса; 4, 5, 31, 33 – капилляры; 6 – электролитический ключ; 7, 15, 26, 29 – краны; 5, 9, 11, 13; 21 – трубки; 10 – трубка к корпусу отделения ВЭ; 11, 20, 36 – крышки; 14, 18, 22, 24, 25, 30, 32, 37, 38, 40, 42, 43 – шлифы; 16 – змеевик; 19, 39 – шланги; 23 – обратный холодильник; 27 – отделение ЭС; 33 – сосуд для подготовки раствора. [132]

На рис. 2.4 показана конструкция устройства с цилиндрическим шлифом, которым иногда заменяют конический шлиф, а также приведено устройство для добавления к раствору в ходе опыта небольших точно дозированных количеств тех или иных веществ.

Конструкция "солевого мостика" и нижняя часть центрального корпуса ячейки с плоским дном показаны на рис. 2.5.

Конструкция ячейки определяется следующими основными правилами:

1. Каждый электрод — исследуемый электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения — имеет свое отделение, соединенные кранами, которые в закрытом состоянии в процессе работы обеспечивают электрический контакт между отделениями через тончайший слой раствора, смачивающий притертые поверхности корпуса и пробки крана. Такая конструкция резко снижает возможность: а) загрязнения рабочего раствора в отделении исследуемого электрода продуктами электролиза, скапливающимися в отделении вспомогательного электрода, и раствором, используемым в выбранном электроде сравнения; б) потери продуктов реакции, протекающей на исследуемом электроде, за счет их попадания в другие отделения ячейки.
2. Ячейка предназначена для работы с раствором в атмосфере заданного состава; попадание воздуха в ячейку должно быть исключено. Это достигается применением одновременно двух способов: а) все части ячейки либо спаяны, либо соединены с помощью шлифов, герметизированных, где возможно, жидкостными затворами; б) в ячейке поддерживается избыточное давление газа, равное, как минимум, нескольким сантиметрам водяного столба.
3. Во многих исследованиях должна быть обеспечена максимальная чистота раствора в ячейке. Поэтому детали изготовляют из стекла, фторопласта, платины. Материалы, вносящие загрязнения в общем случае должны быть исключены. Смазка кранов и шлифов осуществляется только рабочим раствором или растворителем. В случае водных

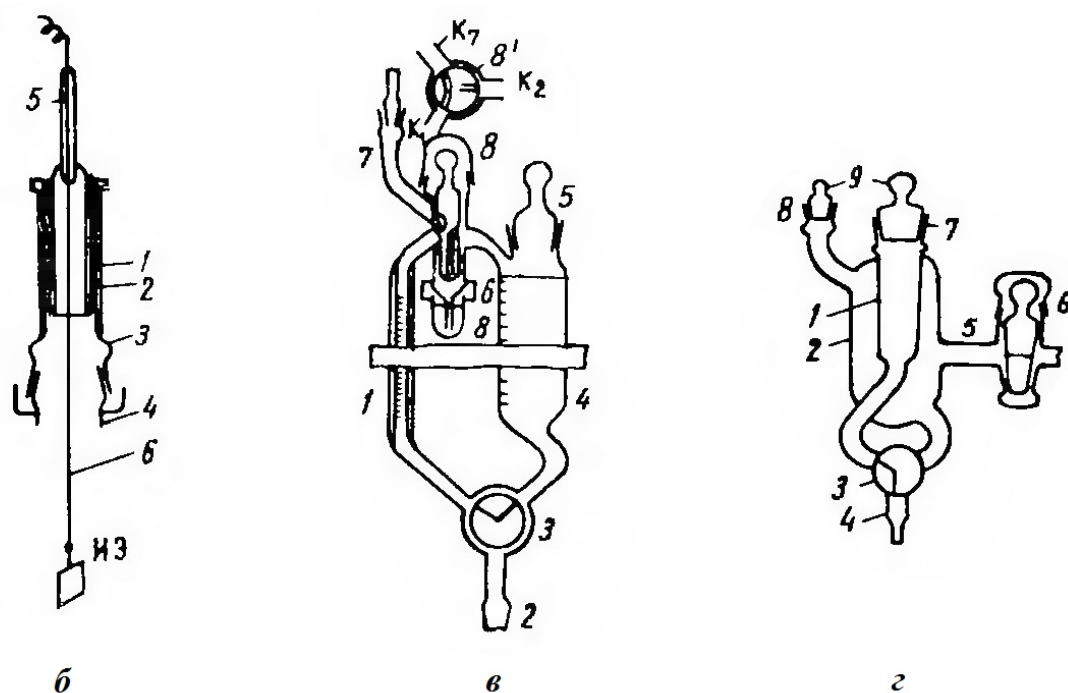


Рис. 2.4. Стеклоячейка для электрохимических измерений с сосудом для подготовки раствора. б — Устройство с цилиндрическим шлифом для перемещения ИЭ по вертикали: 1 — внешний корпус; 2 — поршень; припаянный раструб конического шлифа; 4 — горловина (в крышке ячейки) с конусом шлифа; 5 — стеклянная трубка ("ручка" поршня); 6 — платиновая проволока. в — Устройство для введения в ячейку точно дозированных небольших количеств жидкости: 1 — трубка с делениями на 0,01 мл; 2 — шлиф для соединения с ячейкой; 3 — нижний распределительный кран; 4 — трубка с делениями на 0,2 мл; 5 — пробка; 6 — ловушка на выходе газа; 7 — ввод газа; 8 — верхний распределительный кран; 8' — вид каналов крана 8 в плане. В положении, показанном на рисунке, происходит насыщение газом раствора в трубке 4: газ из ввода 7 проходит кран 8, трубку 1, кран 3, барботирует через раствор в трубке 4 и через вертикальный канал крана 8 и ловушку 6 выходит в атмосферу. Раствор из трубки 4 в трубку 1 и из трубки 1 в ячейку перекачивают газом. г — Компактное устройство сосуда для ЭС, снижающее возможность загрязнения раствора в отделении ИЭ раствором, используемым в ЭС: 1 — внутренний корпус; 2 — внешний корпус; 3 — угловой кран; 4 — слив; 5 — трубка для соединения с ячейкой; 6 — разделительный кран; 7 — горловина (со шлифом) для введения ЭС; 8 — горловина со шлифом для заливания раствора; 9 — пробки (стекло). [132]

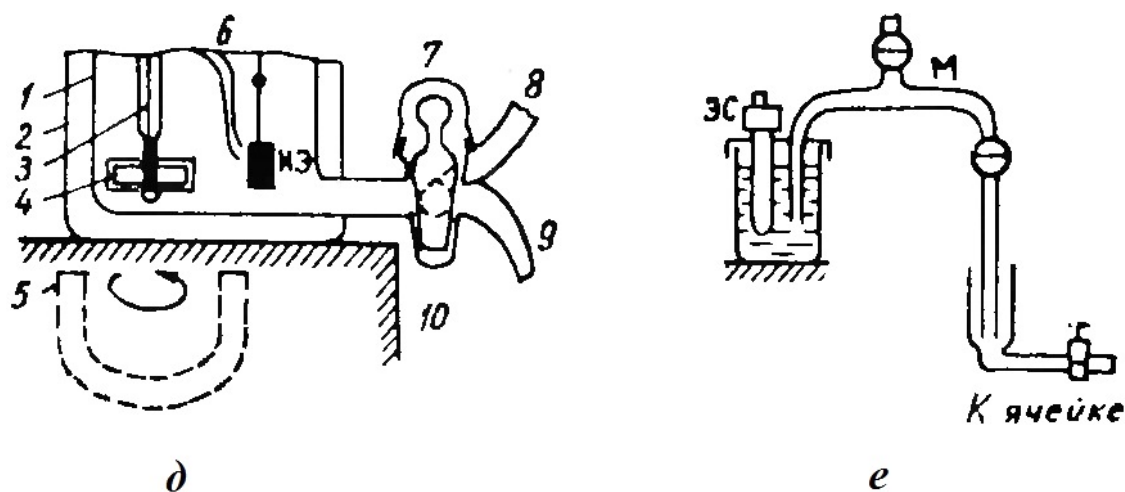


Рис. 2.5. Стеклоячейка для электрохимических измерений с сосудом для подготовки раствора. д — нижняя часть центрального корпуса ячейки с плоским дном: 1 — корпус отделения ИЭ; 2 — рубашка для термостатирования; 3 — платиновая ось, оплавленная стеклом; 4 — мешалка (железо-армко, оплавленное стеклом); 5 — U-образный магнит магнитной мешалки; 6 — капилляр к ЭС; 7 — угловой кран; 8 — трубка к отделению ВЭ; 9 — слив; 10 — крышка магнитной мешалки. е — Схема электролитического ключа — "солевого мостика". [132]

растворов для этой цели, а также для заполнения жидкостных затворов обычно применяют воду двойной перегонки (бидистиллат).

При проведении ряда электрохимических исследований к условиям предъявляются не столь жесткие требования. В связи с этим часто применяют более простую конструкцию стеклянной трехэлектродной ячейки без разделения пространств исследуемого и вспомогательного электродов (рис. 2.6), описание которой также подробно представлено в [132].

Изготавливают такую ячейку, припаивая к литровой круглодонной стеклянной колбе 6 центральную горловину с коническим шлифом для введения исследуемого электрода 4, две горловины для платиновых вспомогательных электродов 2, горловины для ввода электролитического ключа к электроду сравнения 1, для подачи и вывода газа 7 и 8. Два замыкаемые накоротко вспомогательных электрода нужны для более равномерного распределения тока по поверхности исследуемого электрода. Обеспечить постоянную температуру можно, помещая ячейку в термостат.

Такая ячейка дает возможность иметь низкие сопротивления между

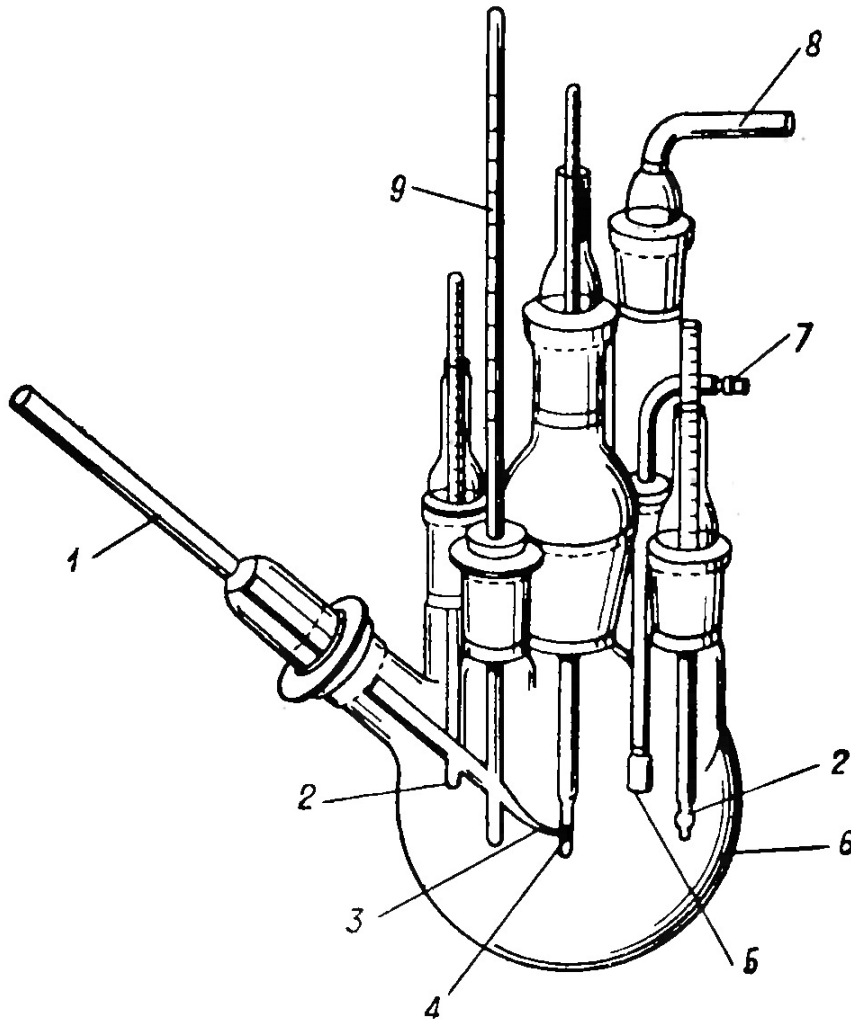


Рис. 2.6. Стекло́нная ячейка без разделения пространств ИЭ и ВЭ: 1 — электролитический ключ к ЭС; 2 — платиновые платинированные ВЭ; 3 — капилляр Лuggина; 4 — ИЭ; 5 — распылитель пузырьков газа; 6 — корпус ячейки; 7 — вход газа; 8 — выход газа; 9 — термометр. [132]

исследуемым и вспомогательным электродами и работать с довольно большими исследуемым электродом, которые номинально представляют собой цилиндры. В то же время она обладает рядом частных недостатков, которые легко заметить, сравнивая ее с ячейкой, представленной на рис. 2.3. Некоторые из них нетрудно устранить, например, припаять к донной части сливную трубку с краном и сделать дополнительный ввод для подготовленного раствора. Устранение таких недостатков, как отсутствие размешивания, невозможность пропускать газ поверх раствора требует больших переделок.

Принципиальным недостатком ячеек с совмещенными пространствами исследуемым и вспомогательным электродами является загрязнение рабочего раствора продуктами электродных процессов на вспомогательном электроде, возможность восстановления и осаждения на вспомогательном электроде продуктов растворения исследуемого электрода и т.д. Возможно также осаждение на исследуемом электроде платины, переходящей в раствор при растворении платиновых вспомогательных электродов, что может существенно исказить результаты опытов. Эта опасность особенно существенна в средах, агрессивных по отношению к платине, например в горячих растворах HCl.

В практическом пособии [131] представлены некоторые специальные электрохимические ячейки, конструкции которых могут быть полезны при проведении различного рода электрохимических исследований.

Описанная трехэлектродная ячейка является базовой конструкцией для проведения электрохимических исследований, усложняемой в зависимости от решаемой задачи.

В последние годы широкое распространение получили различные оптические методы изучения поверхности электродов и электродных процессов. На рис. 2.7 воспроизведена ячейка для измерения отражения методом инфракрасной спектроскопии. Поскольку инфракрасное излучение поглощается раствором, для измерений используется ячейка, в которой слой раствора, проходимый излучением, оказывается очень тонким. Аналогичную задачу можно решить, используя специальные световоды, которые подводят ИК-излучение к поверхности электрода и отраженный сигнал направ-

ляют для регистрации и последующего анализа.

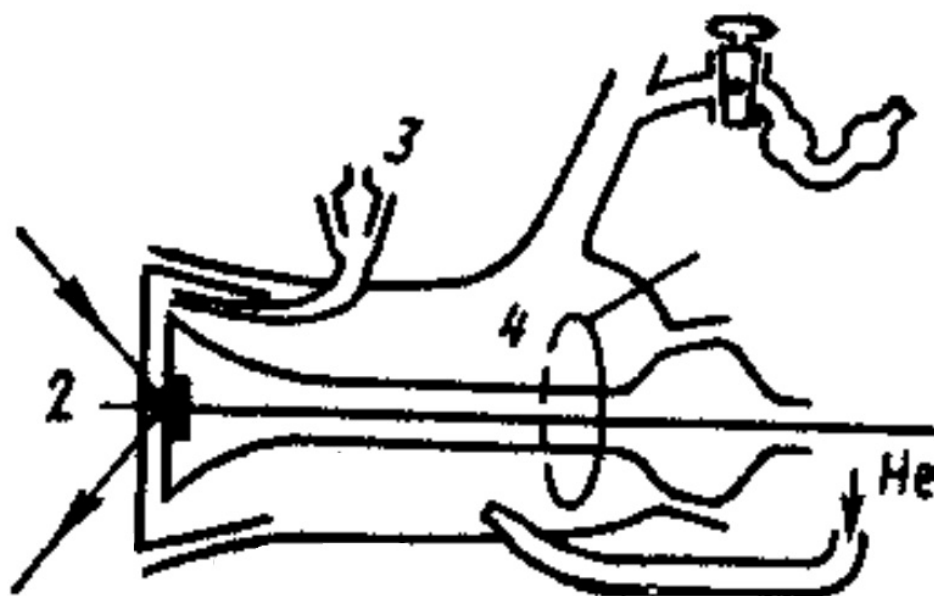


Рис. 2.7. Спектроэлектрохимическая ячейка: 1 — окошко из SiO_2 , Si или CaF_2 ; 2 — рабочий электрод в тефлоновой оболочке; 3 — отвод к электроду сравнения; 4 — вспомогательный электрод. [131]

Специальные конструкции ячеек были разработаны для изучения порошкообразных каталитически активных материалов. Электроды из таких материалов называют суспензионными или псевдооживенными в зависимости от количества порошка, приходящегося на единицу объема системы. Ячейка (рис. 2.8), помещенная в качалку, встряхивается, частицы порошка приходят в контакт с проволочным индикаторным электродом и сообщают ему свой потенциал. Другой электрод служит для поляризации частиц порошка от внешнего источника электрической энергии. Так как индикаторный электрод в конце концов приобретает потенциал порошка, то к нему подводится капилляр Лuggина от электрода сравнения. Встряхивать порошок можно и с помощью магнитной мешалки.

Принципиальные схемы ячеек для изучения поляризации порошкообразных металлов представлены на рис. 2.9 и рис. 2.10.

Если при протекании электродного процесса на электроде образуются газообразные продукты, то возникает необходимость анализа выделяющегося газа. Эту операцию проводят в ячейках специальной конструкции, в

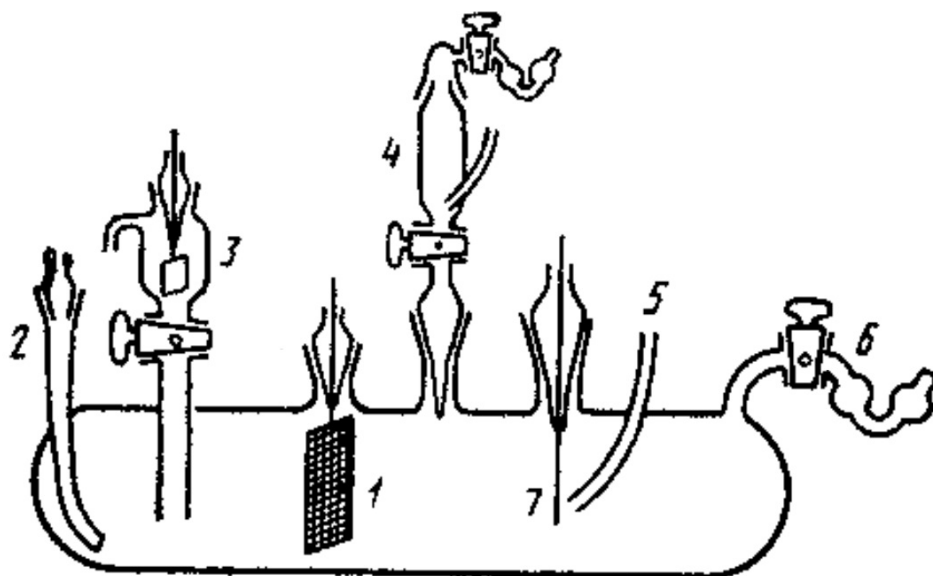


Рис. 2.8. Ячейка для изучения электрохимических процессов на порошкообразных материалах: 1 – электрод для навязывания потенциала порошку; 2 – ввод для газа; 3 – вспомогательный электрод; 4 – сосуд для ввода вещества; 5 – капилляр Лuggина от электрода сравнения; 6 – выход для газа; 7 – индикаторный электрод, принимающий потенциал порошка. [131]

которых исследуемый электрод находится под колпаком, снабженным системой для сбора газа и отбора пробы. Более совершенная система, хотя и не всегда применимая, включает особую конструкцию для отбора газа. Исследуемый электрод наносят на тефлоновую пористую мембрану, через которую газообразные продукты могут отсасываться в камеру спектрометра или другого анализатора.

Ряд специфических особенностей имеют конструкции ячеек для проведения исследований в тонких слоях электролитов, так называемые тонкослойные электрохимические ячейки. На рис. 2.11 воспроизведена центральная часть одной из тонкослойных ячеек.

В этой конструкции рабочий электрод отделен от вспомогательного и электрода сравнения тонким капилляром. Существуют конструкции с регулируемым по толщине слоем электролита, контактирующего с рабочим электродом.

При необходимости проведения измерений при разных температурах электрохимические ячейки снабжаются термостатирующими рубашками, через которые пропускают термостатирующую жидкость. В отдельных слу-

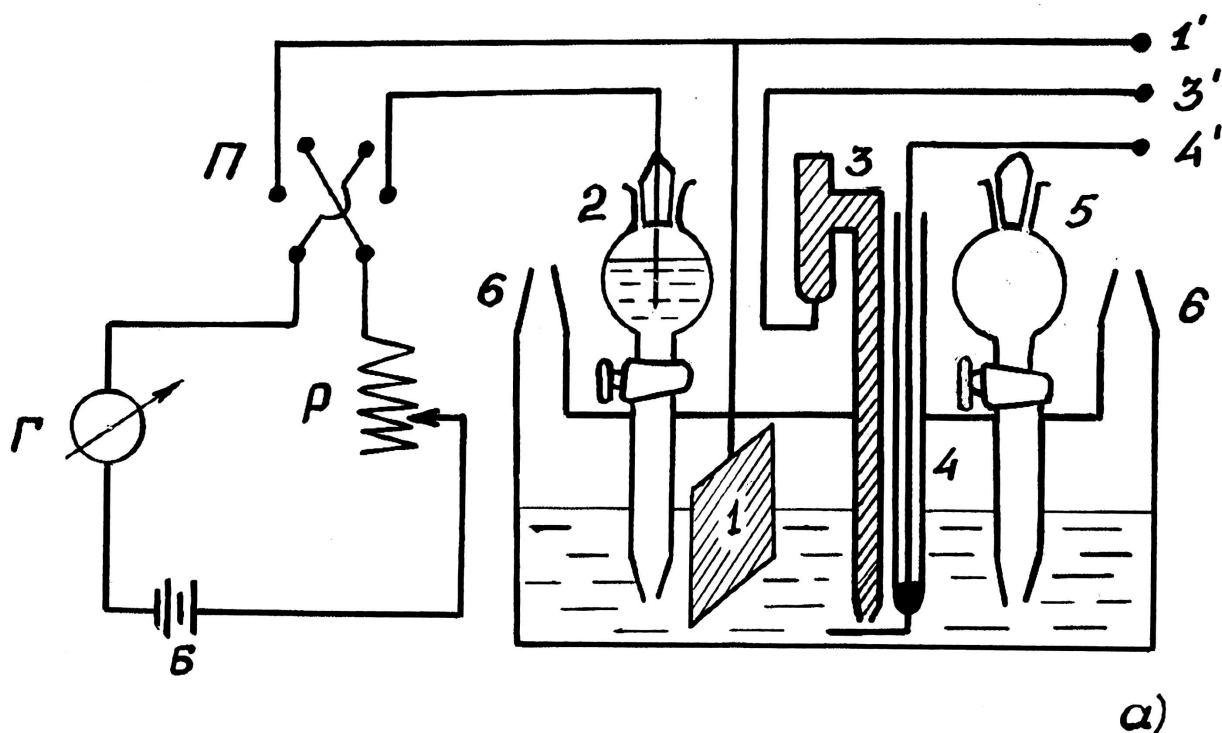


Рис. 2.9. Принципиальная схема для изучения поляризации порошкообразных металлов: Б — источник постоянного тока; Р — магазин сопротивлений; Г — миллиамперметр; П — переключатель для изменения знака поляризации; 1 — поляризуемый платиновый электрод; 2 — вспомогательный электрод для поляризации; 3 — электрод сравнения; 4 — неполяризуемый платиновый электрод-проволока для измерения потенциала порошка; 5 — воронка для ввода веществ; 6 — трубки для пропускания газов; 1', 3', 4' — проводники для измерения потенциала поляризуемого электрода и потенциала порошка.

чаях ячейка полностью опускается в термостат. Разработаны конструкции для работы как при высоких, так и при низких температурах, близких к температурам замерзания электролитов. Для работ при повышенных давлениях вся электрохимическая ячейка помещается в барокамеру.

Для измерения характеристик электродов электрохимических конденсаторов и для приближения к рабочим условиям изготавливают специальные электрохимические ячейки с небольшой рабочей площадью (рис. 2.12). Традиционно такие ячейки изготавливают из фторопласта, а токовыводы из нержавеющей стали. Для обеспечения одинаковой емкости необходимо использовать идентичные рабочий электрод (РЭ) и противоэлектрод (ПЭ) с видимой площадью 1 см^2 , что позволяет не использовать электрод сравнения.

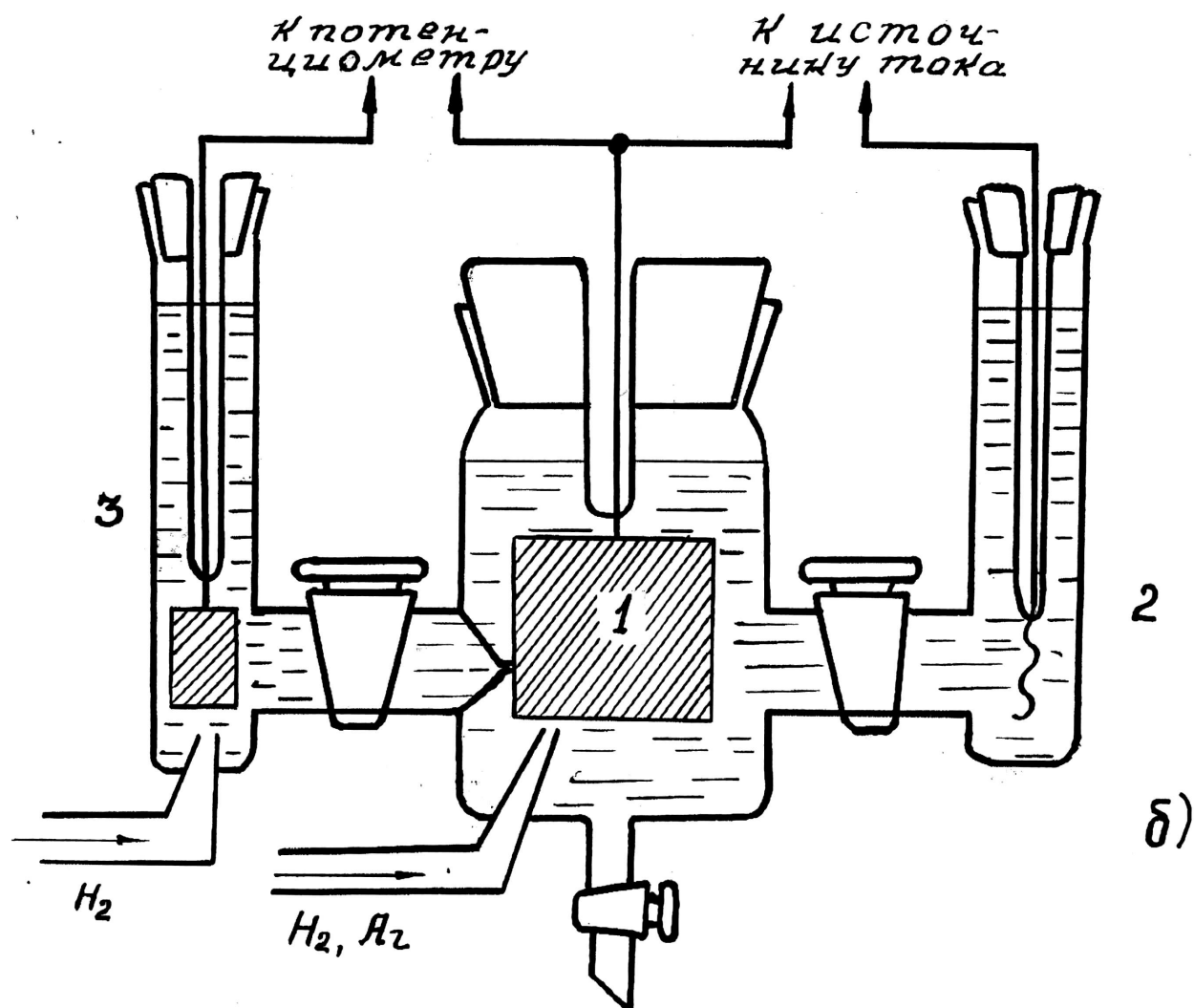


Рис. 2.10. Принципиальная схема ячейки для изучения компактного электрода: 1 — изучаемый электрод; 2 — вспомогательный электрод для поляризации; 3 — электрод сравнения.

Схема подключения электродов представлена на рис. 2.12. Во избежании короткого замыкания между электродами необходимо применять ионопроницаемый сепаратор, который подбирается в зависимости от используемого электролита. Для обеспечения хорошего контакта во время измерений конструкция электрохимической ячейки оснащена системой болтов, обеспечивающей равномерное поджатие электродов. За счет уплотнительного кольца по периметру крышки ячейки, выполненного из химически и термически стойкой резины, осуществляется герметизация рабочей области электрохимической ячейки.

Краткий обзор важнейших типов электрохимических ячеек позволяет

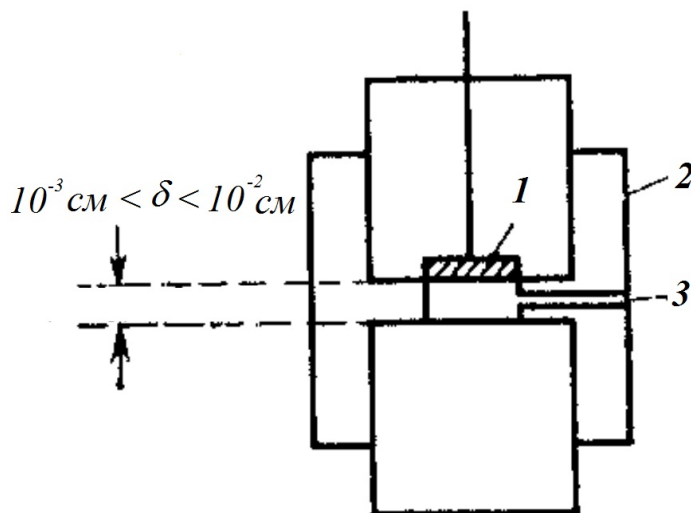


Рис. 2.11. Часть тонкослойной электрохимической ячейки: 1 — рабочий электрод; 2 — тефлоновая стенка; 3 — капиллярное отверстие, ведущее к вспомогательному электроду и электроду сравнения. [131]

говорить о своеобразной "электрохимической архитектуре", которая является неотъемлемым элементом электрохимического эксперимента.

2.2. Принцип действия и назначение потенциостата

Поляризация любого электрода представляет собой изменение гальвани-потенциала, вызванное прохождением электрического тока. Затрачиваемый при этом электрический ток делится на фарадеевский (образование продуктов электрохимической реакции) и ток заряжения (образование двойного электрического слоя). Если плотность заряда двойного слоя не изменяется во времени, то величина тока, проходящего через электрохимическую цепь, определяет собой скорость фарадеевских процессов на электродах. Соотношение между заданной плотностью тока $i = I/S$ и величиной $\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_p$ называют поляризационной характеристикой процесса.

В задачу электрохимических исследований входит снятие поляризационных характеристик с помощью приборов — потенциостатов, которые автоматически устанавливают постоянство заданного электродного потенциала или запрограммированные изменения потенциалов во времени. Потенциостаты могут обеспечивать:

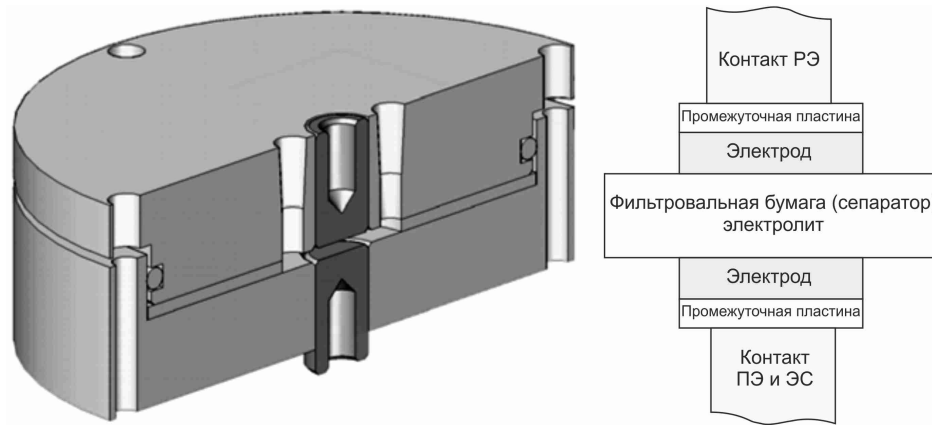


Рис. 2.12. Конструкция электрохимической ячейки (слева) и схема подключения электродов (справа): ПЭ — противэлектрод; ЭС — электрод сравнения; РЭ — рабочий электрод [133].

- поддержание определенной величины потенциала исследуемого электрода;
- изменение потенциала электрода ступенчато и по линейному закону с различной скоростью;
- поддержание величины тока поляризации в заданных пределах;
- изменение тока поляризации ступенчато либо по линейному закону с различной скоростью;
- изменение потенциала или тока в соответствии с напряжением задающего генератора;
- точное измерение и регистрацию величины потенциала и тока поляризации.

Для проведения измерений на потенциостате используют электрохимические ячейки двух и трехэлектродные. Трехэлектродные ячейки из исследуемого электрода, электрода сравнения, по отношению к которому измеряется потенциал исследуемого электрода, и вспомогательного электрода, образующего с поляризуемым электродом цепь, через которую проходит ток поляризации. На один вход подается заданное напряжение, а на другой — разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения. Поданные напряжения сравниваются, а полученная разность

определяет величину тока усилителя, поляризующего рабочий электрод до потенциала, достигнутого на источнике задающего напряжения. Точность поддержания потенциала исследуемого электрода определяется стабильностью напряжения.

Поляризующий ток измеряется в широких пределах — от положительного до отрицательного значения с постепенным переходом через нуль без разрыва электрической цепи. Линейная развертка потенциала и тока осуществляется в любом направлении от исходного значения в исследуемом диапазоне.

Как правило в потенциостатах имеется три усилителя: основной постоянного тока; выходной, регулирующий мощность и стабилизирующий ток с преобразованием сигнала. Необходимую величину тока поляризации обеспечивает усилитель мощности, который работает на лампах и на транзисторах. Для работы в режиме гальваностата в блоке установлены резисторы, включенные последовательно с ячейкой.

В исследованиях используют различные типы устройств для изменения потенциала исследуемого электрода по той или иной программе и такие устройства называются программирующими или задающими. Современные типы таких устройств имеют пять-шесть ступеней предварительной поляризации и предусматривают возможность использования различных разверток (линейной, треугольной, трапецеидальной или синусоидальной).

Приступая к работе с потенциостатом, необходимо изучить прилагаемую к нему схему. Кроме потенциостата и ячейки, в измерительной схеме используют термометр, логарифматор, стрелочные гальванометры, стабилизаторы и электроннолучевой осциллограф. Осциллограф необходим для уменьшения наводок от него на ячейку и его устанавливают на расстоянии не менее двух метров от ячейки и в метре от потенциостата. Электронный осциллограф необходим для контроля работы потенциостата и для устранения возникших неполадок. Электроды ячейки соединяются с потенциостатом коаксиальным кабелем и гибким проводом. Электрод сравнения должен быть подсоединен к внутренней жиле кабеля, а исследуемый электрод — к оплетке. Для вспомогательного электрода имеется отдельный гибкий провод. Периодически необходимо проверять ампер-вольтметром

сопротивление питающей током цепи и цепи определения потенциала. Для контроля сопротивления цепи измерения ампервольтметр подключают на несколько секунд между клеммами потенциостата "электрод сравнения" и "исследуемый электрод"; при измерении сопротивления питающей цепи — между клеммами "вспомогательный электрод" и "исследуемый электрод".

Для уменьшения помех (наводок) потенциостат заземляют, а штатив, на котором укреплен ячейка, соединяют с корпусом потенциостата. Критерием нормальной работы потенциостата является соответствие установленного потенциала исследуемого электрода с фактическим.

3. Лабораторный практикум

В настоящем разделе описаны лабораторные работы, предложенные как авторами пособия, так и заимствованные из известных литературных источников.

Подготавливают электроды на основе активированного угля известной марки. Растворы электролита используют по указанию преподавателя. Перед электрохимическими измерениями необходимо взвесить образцы и измерить их толщину. Электроды и ионопроницаемый сепаратор между ними помещают в фторопластовую электрохимическую ячейку, фиксируют болтами крышку ячейки и заливают электролит через выходное отверстие. После герметизации выходных отверстий к токовыводам ячейки подключают рабочий электрод и противоэлектрод как показано на рисунке 2.12. В целях обеспечения одинаковой емкости необходимо использовать идентичные рабочий электрод и противоэлектрод с видимой площадью 1 см^2 , что позволит не применять электрод сравнения.

3.1. Работа 1. Исследование ёмкости электродов суперконденсаторов методом вольтамперометрии

Цель работы: исследование ёмкости электродов электрохимических конденсаторов методом снятия циклических вольтамперных характеристик (ВАХ).

Измерения проводят в режиме снятия вольтамперных характеристик со скоростью развертки потенциала 5, 20, 80, 240 и 400 мВ/с (скорость развертки потенциала может быть другой по указанию преподавателя). После эксперимента разбирают, промывают и обезжиривают электрохимическую ячейку.

Результаты эксперимента и их обработка

Данные сохраняют, затем представляют кривые в координатах I от

U при разных скоростях развертки потенциала. По полученным графикам определяют значение тока в нуле и записывают данные в таблицу. Для электрохимических исследований изготавливаются два электрода с одинаковой массой, поэтому удельную емкость электродов СК по данным ВАХ можно рассчитывать согласно формуле:

$$C_{CV} = \frac{2I}{m_e v}, \quad (3.1)$$

где I – сила тока в цепи противоэлектрода (мА), m_e – масса электрода (г), v – скорость развертки потенциала (мВ/с).

По результатам эксперимента могут быть отдельно подсчитаны ёмкость двойного электрического слоя на единицу площади ($\text{Ф}/\text{см}^2$), ёмкость на единицу объема ($\text{Ф}/\text{см}^3$). По характеру хода кривых определяют наличие/отсутствие окислительно-восстановительных реакций, сопротивление и обсуждают полученные данные.

3.2. Работа 2. Исследование ёмкости электродов электрохимических конденсаторов методом спектроскопии электрохимического импеданса

Цель работы: исследование ёмкости электродов электрохимических конденсаторов методом спектроскопии электрохимического импеданса (EIS).

Измерения проводят в режиме импедансометрии в диапазоне частот от 1 мГц до 100 кГц (диапазон частот может быть другим по указанию преподавателя). По указанию преподавателя вводят значение "Амплитуды", при которой проводят измерения. После эксперимента разбирают, промывают и обезжиривают электрохимическую ячейку.

Результаты эксперимента и их обработка

Для определения ёмкости необходимо провести расчет полученных данных в программе "Калькулятор импеданса". Данные сохраняют в таблице и представляют кривые Найквиста в координатах ImZ от ReZ . Ёмкость C по методу электрохимического импеданса можно вычислить из выраже-

ния:

$$Z'' = -\frac{1}{i\omega C}, \quad (3.2)$$

где $\omega = 2\pi\nu$, i – мнимая единица, ν – линейная частота.

Эквивалентное последовательное сопротивление непосредственно отражает омические потери СК и определяется, как действительная часть импеданса, при частоте 1 кГц. По характеру хода кривых определяют сопротивление и обсуждают полученные данные.

3.3. Работа 3. Исследование ёмкости электродов электрохимических конденсаторов методом хронопотенциометрии

Цель работы: исследование ёмкости электродов электрохимических конденсаторов методом хронопотенциометрии (СР).

Измерения проводят в режиме хронопотенциометрию при плотности тока от 0,125 до 6 А/г в диапазоне напряжений от 0 до 2,5 В (диапазон может быть другим по указанию преподавателя). По указанию преподавателя вводят значение "Амплитуды", при которой проводят измерения. После эксперимента разбирают, промывают и обезжиривают электрохимическую ячейку.

Результаты эксперимента и их обработка

Полученные результаты сохраняют и представляют в координатах U от t . Удельную емкость образцов по хронопотенциометрическим характеристикам по формуле:

$$C_{CP} = \frac{I_d \Delta t}{m_e \Delta U}, \quad (3.3)$$

где I_d – ток разряда (А), Δt – время заряда или разряда (с), m_e – масса электрода (г), ΔU – интервал напряжений, в котором происходит заряд/разряд (В).

ESR можно рассчитать по скачку напряжения при скачке тока в начале заряда СК:

$$ESR = \frac{\Delta U_R}{I}, \quad (3.4)$$

где I – ток заряда (А), ΔU_R – скачок напряжения (В).

По результатам эксперимента могут быть отдельно подсчитаны ёмкость двойного электрического слоя в $\Phi/\text{см}$, $\Phi/\text{см}^3$ и $\Phi/\text{г}$. По наклону кривых определяют КПД и обсуждают полученные данные.

4. Единицы и обозначения в области электрохимии, находящиеся в соответствии с системой СИ и рекомендациями ИЮПАК

Список включает обозначение и название величины, а также единицы, соответствующие системе СИ и рекомендациями ИЮПАК [138].

- $-1,6 \cdot 10^{-19}$ (условно -1) – заряд электрона, Кл
- $1,6 \cdot 10^{-19}$ (условно $+1$) – заряд протона, Кл
- 96485, 33 F – число (постоянная) Фарадея, Кл/моль
- Z, n – число электронов, участвующих в данной электрохимической реакции, безразмерное положительное число
- Q, q – плотность заряда электрода, Кл/м², мкКл/м², мкКл/см²
- Z_B – зарядовое число иона B (положительное для катионов, отрицательное для анионов), величина безразмерная, представляет собой отношение заряда иона к заряду протона
- $E, U (\Delta E, \Delta U)$ – напряжение (разность электрических потенциалов) на полюсах работающего электрохимического элемента, В, мВ, мкВ
- E, φ – ЭДС гальванического элемента, электродный потенциал, В, мВ, мкВ
- E^0, φ^0 – стандартный потенциал протекающей в элементе реакции, стандартный электродный потенциал, В, мВ, мкВ
- $\sigma (\varepsilon)$ – плотность свободного заряда на поверхности раздела, Кл/м², мкКл/м², мкКл/см²
- $E_{q=0}, E_{\sigma=0}, E_{нз}, \varphi_{нз}$ – потенциал нулевого заряда, В, мВ

- C – дифференциальная ёмкость, $\Phi/\text{м}^2$, $\text{мк}\Phi/\text{м}^2$, $\text{мк}\Phi/\text{см}^2$
- K – интегральная ёмкость, $\Phi/\text{м}^2$, $\text{мк}\Phi/\text{м}^2$, $\text{мк}\Phi/\text{см}^2$
- i_a, i_k – плотность парциальных анодного, катодного токов¹, $\text{А}/\text{м}^2$, $\text{мА}/\text{м}^2$, $\text{А}/\text{см}^2$
- I_0 – ток обмена электродной реакции, А , мА , мкА
- i_0 – плотность тока обмена, $\text{А}/\text{м}^2$, $\text{мА}/\text{м}^2$, $\text{А}/\text{см}^2$
- $E_{mix}, \varphi_{mix}, E_{кор}, \varphi_{кор}, E_{компр}, \varphi_{компр}$ – компромиссный потенциал, коррозионный потенциал, В , мВ
- $\eta, \Delta E_k = E_{k,i} - E_k, \Delta E_a = E_{a,i} - E_a$ – перенапряжение, поляризация электрода, В , мВ , где E_k, E_a – потенциалы анода и катода до поляризации; $E_{a,i}, E_{k,i}$ – то же при включенной поляризации
- k_{ox}, k_{red} – константа скорости электродных реакций, размерность зависит от порядка реакции
- I_d, I_n – предельный ток, А , мА , мкА
- $\alpha_k, \alpha_a, \alpha, \beta$ – числа переноса катодной и анодной реакций (безразмерные величины)

Единицы, рекомендованные или допускаемые ГОСТом 8.417-2002 к применению

Список включает обозначение и название величины, единицы, соответствующие системе СИ, в скобках указаны дольные и кратные единицы измерения, соответствующие системе СИ.

- L – длина, м (км , см , мм , мкм , нм)
- m – масса, кг (мг , г , мкг)
- t, τ, T – время, с (кс , мс , мкс , нс)

¹В соответствии со сложившейся традицией катодным токам присписывается знак -, анодным токам знак +. Токи обмена и ток коррозии принимаются по абсолютной величине

- I – электрический ток (сила электрического тока), А (мА, мкА, нА, пА)
- C – электрическая емкость, Ф
- U – напряжение электрическое, В
- S – площадь, м²
- I – сила тока, А
- Θ – термодинамическая температура, К
- N^2 – количество вещества, моль (кмоль, мкмоль)
- L^2 – площадь, м² (км², дм², мм², мкм²)
- $\frac{I}{L^2}$ – плотность электрического тока, А/м² (мА/м², А/дм², А/см²)
- M_r – молекулярная масса, Безразмерная относительная величина
- M – молярная масса, кг/моль (г/моль, мг/моль)
- R – электрическое сопротивление, Ом (МОм, кОм, нОм)
- $t^{-1}, \tau^{-1}, T^{-1}$ – частота, Гц (кГц, МГц)

Естественно, что не все единицы и обозначения учтены здесь. Однако в каждом конкретном случае введение новых единиц и обозначений не должно противоречить СИ. Общепринятые обозначения и их величины в таблицах не показаны.

Необходимо отметить, что согласно ГОСТ 8.417–2002 в обозначениях единиц точку как знак сокращения ставить не следует (например, обозначения единицы массы "кг", а не "кг."). Сокращения обозначений единиц необходимо применять только после числовых значений величин и помещать в строку с ними (без переноса в следующую строку). При указании величин с интервалом отклонений следует писать "(100 ± 1) кг" или "50 ± 1 г", но не

²Допускается применение символов n и ν

"100 ± 0,1 г". При расшифровке формул следует пользоваться таким образом:

$$V = \frac{S}{t}, \quad (4.1)$$

где V — скорость, м/с; S — путь, м; t — время, с. Буквенные обозначения единиц, входящих в произведение, отделяют точками, например: Н·м²; Па·с. Допускается следующая запись сложных единиц, например, "м/с" и "м·с⁻¹"; "Вт/(м·К)" и "Вт·м⁻¹·К⁻¹". Запись типа "Вт/м·К" признается нежелательным. Не допускается одновременное использование для записи отрицательной степени и дроби (косой черты).

В электрохимии и коррозии широко используются логарифмические единицы. Например, плотность тока в уравнении Тафеля взята в виде логарифма. Такая величина должна быть безразмерной, однако численное её значение зависит от выбора размерности. Поэтому после обозначения логарифма величины следует указывать в скобках размерность. Например, "lg i (i , А/см²)". Записи типа "lg i , А/см²" или "lg i (А/см²)" не могут быть признаны правильными.

При коррозионных исследованиях, особенно натуральных, получают сведения о времени коррозионного разрушения образца или о времени начала коррозионного процесса. Выражение такого времени в часах, сутках дает наглядное представление о сроках службы данной детали, изделия и т.д. Поэтому в этих случаях, указав время в секундах или кратных ей десятичных единицах, в скобках можно указать время во внесистемных единицах — час, сутки, месяц, год.

В теоретической электрохимии единицей плотности тока служит ампер на квадратный метр (А/см²). При $i = 1$ А/см² перенапряжение водорода на металлах является константой "а" в уравнении Тафеля. Все изданные ранее справочные данные содержат сведения о константе "а", определяемой при $i_k = 1$ А/см². В связи с тем, что эта единица не противоречит системе СИ, следует признать возможным для характеристики перенапряжения использовать константу "а" в уравнении Тафеля и определять её при $i_k = 1$ А/см².

При определении наклона тафелевских участков поляризационных кривых $b_k = \frac{dE}{d \lg i_k}$; $b_a = \frac{dE}{d \lg i_a}$ электродные потенциалы целесообразно измерять в вольтах, а величины b_k и b_a использовать без учета знаков.

При обозначении электродного потенциала используют символ E или φ , единица — В. Так как определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно, измеряют напряжение гальванического элемента, составленного из исследуемого (находится справа) и стандартного электрода (стандартный или нормальный водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю). Например, для гальванического элемента ($p = 1$ атм, $a_i = 1$): Pt|H₂|H₃⁰⁺||Cu²⁺|Cu значение стандартного электродного потенциала (символ φ^0) на медном электроде +0,337 В. При этом под $p = 1$ атм понимается стандартное давление $p = 101325$ Па. В качестве единицы давления рекомендуется использовать относительное давление p , рассчитанное по формуле:

$$p = \frac{p_i}{p_0}, \quad (4.2)$$

где p_i — парциальное давление интересующего вещества в Па, p_0 — стандартное давление в Па. Таким образом стандартное давление будет выражаться $p = 1$ (безразмерная величина).

Электродное перенапряжение (символ η) и напряжение разложения вещества при электролизе (символ U_{np}) также имеют одну единицу измерения — В [139], допускается также и единица милливольт (мВ).

5. Правила оформления библиографических ссылок

Учитывая, что данное пособие адресовано студентам и аспирантам, которые выполняют дипломные или диссертационные работы соответственно, авторы сочли возможным поместить в качестве отдельной главы в пособии порядок оформления литературных ссылок при написании выпускных квалификационных работ.

В настоящее время литературные ссылки и библиографическое описание регулируется двумя разными ГОСТами:

- ГОСТ 7.0.5 – –2008 "Библиографическая ссылка";
- ГОСТ 7.1 – –2003 "Библиографическая запись. Библиографическое описание".

К сожалению, практика оказалась такой, что ГОСТ 7.1 – –2003 "Библиографическая запись. Библиографическое описание", который адресован работникам библиотек и издательствам, появился раньше, чем ГОСТ 7.0.5 – –2008 "Библиографическая ссылка". Поэтому зачастую авторы журнальных статей, книг, а также рукописных выпускных квалификационных работ при оформлении библиографического списка цитируемых работ используют ГОСТ 7.1 – –2003 "Библиографическая запись. Библиографическое описание". Отметим, что пункт 1 данного ГОСТ говорит о том, что данный ГОСТ не применяется при оформлении библиографических ссылок на цитируемые работы в статьях, книгах и рукописных работах. Для этого существует ГОСТ 7.0.5 – –2008 "Библиографическая ссылка". Согласно ГОСТ 7.1 – –2003 "Библиографическая запись. Библиографическое описание" область его применения — это описание документов, составляемое библиотеками, центрами государственной библиографии, издателями и другими библиографирующими учреждениями. В связи с этим мы посчитали возможным привести основные положения ГОСТ 7.0.5 – –2008 "Библиографическая ссылка" и привести примеры правильного оформления лите-

ратурных ссылок.

В соответствии с пунктами 4.1, 4.2. и 4.6 ГОСТ 7.0.5 – –2008 "Библиографическая ссылка":

1. Библиографическая ссылка является частью справочного аппарата документа и служит источником библиографической информации о документах – объектах ссылки.
2. Библиографическая ссылка содержит библиографические сведения о цитируемом, рассматриваемом или упоминаемом в тексте документа другом документе (его составной части или группе документов), необходимые и достаточные для его идентификации, поиска и общей характеристики.
3. По месту расположения в документе различают библиографические ссылки:
 - внутритекстовые, помещенные в тексте документа;
 - подстрочные, вынесенные из текста вниз полосы документа (в сноску);
 - затекстовые, вынесенные за текст документа или его части (в выноску).

К заголовкам библиографической записи в соответствии с ГОСТ 7.80 и ГОСТ 7.0.5 – –2008 "Библиографическая ссылка" предъявляют также следующие требования:

- Заголовок обязательно применяется в ссылках, содержащих записи на документы, созданные одним, двумя и тремя авторами.
- Заголовок записи в ссылке может содержать имена одного, двух или трех авторов документа. Имена авторов, указанные в заголовке, не повторяют в сведениях об ответственности.

4.12 Если текст цитируется не по первоисточнику, а по другому документу, то в начале ссылки приводят слова:» Цит. по:» (цитируется по),

«Приводится по:», с указанием источника заимствования: *Цит. по: Флоренский П.А. У водоразделов мысли. М., 1990. Т.2. С.27.

В журнальных статьях, книгах, рукописных выпускных квалификационных работах принято использовать затекстовые библиографические ссылки, которые оформляются согласно пунктам 7.1, 7.2 и 7.4 ГОСТ 7.0.5—2008 "Библиографическая ссылка":

1. Совокупность затекстовых библиографических ссылок оформляется как перечень библиографических записей, помещенный после текста документа или его составной части.
2. Затекстовая библиографическая ссылка может содержать следующие элементы:
 - заголовок;
 - основное заглавие документа;
 - общее обозначение материала;
 - сведения, относящиеся к заглавию;
 - сведения об ответственности;
 - сведения об издании;
 - выходные данные;
 - физическую характеристику документа;
 - сведения о местоположении объекта ссылки в документе (если ссылка на часть документа);
 - сведения о серии;
 - обозначение и порядковый номер тома или выпуска (для ссылок на публикации в многочастных или сериальных документах);
 - сведения о документе, в котором опубликован объект ссылки;
 - примечания;
 - Международный стандартный номер.
3. При нумерации затекстовых библиографических ссылок используется сплошная нумерация для всего текста документа в целом и для отдельных глав, разделов, частей и т.п.

С учетом всех вышеперечисленных требований ГОСТ 7.0.5 – –2008 "Библиографическая ссылка" ниже представлено несколько примеров корректного оформления библиографических ссылок.

1. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. — Л.: Химия, 1986. — 144 с.
2. Харанжевский Е. В. Коррозионно–электрохимическое поведение наноструктурных оксиднохромовых слоев, полученных лазерным облучением нелегированной стали короткими импульсами / Е. В. Харанжевский, М. Д. Кривилев, С. М. Решетников и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2014. — Т.50. No — 6. — С. 649 - 656.
3. Решетников С. М. Коррозионно–электрохимическое поведение наноразмерных углеродных слоев, нанесенных на поверхность нелегированной стали импульсным лазерным облучением. / С. М. Решетников, Е. В. Харанжевский, Ф. З. Гильмутдинов, Т. А. Писарева // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2015. — Т.51. No — 5. — С. 495 – 502.
4. Харанжевский Е. В., Писарева Т. А. Дисперсность материалов электрохимических конденсаторов, полученных маханоактивацией и лазерным спеканием систем Al–C // Коллоидный журнал. — 2012. — Т.74. No — 3. — С. 400-407.
5. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. — 2000. — V.45. No — 15-16. — P. 2483-2498.

Литература

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications*. — New York : Plenum Publishing, 1999. — P. 698.
2. URL://www.powerinfo.ru/ ДЭС, 2009.
3. Савицкая Т.А., Котиков, Д.А., Шичкова Т.А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем. Пособие для студентов химического факультета. — Минск: БГУ, 2011. — С. 13-16.
4. Салем Р.Р. Теория двойного слоя. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 104 с.
5. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology // *Journal of Power Sources*. — 2000. — Vol. 91, no. 1. — P. 37–50.
6. Rolison D. R., Nazar L. F. Electrochemical energy storage to power the 21st century // *MRS Bulletin*. — 2011. — Vol. 36, no. 7. — P. 486–493.
7. Вольфкович Ю. М., Сердюк Т. М. Электрохимические конденсатор // *Электрохимическая энергетика* — 2001. — Т. 1, №4. — С. 14—28.
8. Hybrid nanostructured materials for highperformance electrochemical capacitors / G. Yu [et al.] // *Nano Energy*. — 2013. — Vol. 2, no. 2. — P. 213–234.
9. Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. — 2000. — Vol. 45, no. 15/16. — P. 2483–2498.
10. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review / Y. Zhang [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2009. — Vol. 34, no. 11. — P. 4889–4899

11. Characteristics and performance of 500 F asymmetric hybrid advanced supercapacitor prototypes / A. D. Pasquier [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2003. — Vol. 113, no. 1. — P. 62–71.
12. Asymmetric electrochemical capacitors – stretching the limits of aqueous electrolytes / J. W. Long [et al.] // *MRS Bulletin*. — 2011. — Vol. 36, no. 7. — P. 513–522.
13. Mathematical functions for optimisation of conducting polymer/activated carbon asymmetric supercapacitors / Snook G. A. [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2009. — Vol. 186, no. 1. — P. 216–223.
14. Sarangapani S., Tilak B. V., Chen C. P. Materials for electrochemical capacitors // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1996. — Vol. 143, no. 11. — P. 3791–3799.
15. Zhang L. L., Zhao X. S. Carbonbased materials as supercapacitor electrodes // *Chemical Society Reviews*. — 2009. — Vol. 38, no. 9. — P. 2520–2531.
16. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors / X. Peng [et al.] // *Chemical Society Reviews*. — 2014. — Vol. 43, no. 10. — P. 3303–3323..
17. Carbonbased nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes / S. Bose [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. — 2012. — Vol. 22, no. 3. — P. 767–784.
18. Davies A., Yu A. Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. — 2011. — Vol. 89, no. 6. — P. 1342–1357.
19. Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application // *Physical chemistry chemical physics*. — 2013. — Vol. 9, no. 15. — P. 1774–1785.
20. Nanostructured carbonbased electrodes: bridging the gap between thinfilm lithiumion batteries and electrochemical capacitors / S. W. Lee [et al.]

- // Energy & Environmental Science. — 2011. — Vol. 4, no. 6. — P. 1972–1985.
21. Activated graphenebased carbons as supercapacitor electrodes with macroand mesopores / T. Y. Kim [et al.] // ACS Nano. — 2013. — Vol. 7, no. 8. — P. 6899–6905.
 22. Lee K. K., Chin W. S., Sow C. H. Cobaltbased compounds and composites as electrode materials for highperformance electrochemical capacitors // Journal of Materials Chemistry A. — 2014. — Vol. 2, no. 41. — P. 17212–17248.
 23. In situ formation of metal oxide nanocrystals embedded in laserinduced graphene / R. Ye [et al.] // ACS Nano. — 2015. — Vol. 9, no. 9. — P. 9244–9251.
 24. Нижегородова А. О., Кондратьев, В. В. Синтез и электрохимические свойства композитных материалов на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями диоксида марганца // Электрохимия. — 2014. — Т. 50, №12. — С. 1292–1298.
 25. Conducting polymer nanostructures: template synthesis and applications in energy storage / L. Pan [et al.] // International journal of molecular sciences. — 2010. — Vol. 11, no. 7. — P. 2636–2657.
 26. Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors // Journal of power sources. — 2006. — Vol. 157, no. 1. — P. 11–27.
 27. Recommended terminology for the description of carbon as a solid / E. Fitzer [et al.] // Pure and Applied Chemistry. — 1995. — Vol. 67, no. 3. — P. 473–506.
 28. Варенцов В. К., Варенцова В. И. Электрохимическая модификация нетканого углеродного волокнистого материала в растворе серной кислоты // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т. 88, №10. — С. 1467–1472.

29. Янилкин, И. В., Саметов А. А., Школьников Е. И. Влияние количества связующего фторопласта Ф4 в угольных электродах на характеристики суперконденсаторовы // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т. 88, №2. — С. 336–344.
30. Пористая структура и электрическая емкость углей из древесины в водном и органическом электролите / Янилкин И. В. [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т. 88, №7. — С. 1066–1076.
31. Miller J. R., Simon P. Electrochemical capacitors for energy management // Science. — 2008. — Vol. 321, no. 5889. — P. 651–652.
32. Advanced carbon aerogels for energy applications / J. Biener [et al.] // Energy & Environmental Science. — 2011. — Vol. 4, no. 3. — P. 656–667.
33. Wilson E., Islam M. F. Ultracompressible, highrate supercapacitors from graphenecoated carbon nanotube aerogels // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2015. — Vol. 7, no. 9. — P. 5612–5618.
34. Chen W., Yan L. In situ selfassembly of mild chemical reduction graphene for threedimensional architectures // Nanoscale. — 2011. — Vol. 3, no. 8. — P. 3132–3137.
35. Printable thin film supercapacitors using singlewalled carbon nanotubes / M. Kaempgen [et al.] // Nano Letters. — 2009. — Vol. 9, no. 5. — P. 1872–1876.
36. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes / E. Frackowiak [et al.] // The Canadian Journal of Chemical Engineering. — 2000. — Vol. 77, no. 15. — P. 2421–2423.
37. Electrochemical doublelayer capacitors using carbon nanotube electrode structures / R. Signorelli [et al.] // Institute of Electrical and Electronics Engineers. — 2009. — Vol. 97, no. 11. — P. 1837–1847.
38. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical doublelayer capacitors / J. H. Chen [et al.] // Carbon. — 2002. — Vol. 40, no. 8. — P. 1193–1197.

39. Monolithic carbide-derived carbon films for microsupercapacitors / J. Chmiola [et al.] // *Science*. — 2010. — Vol. 328, no. 5977. — P. 480–483.
40. Graphene-based ultracapacitors / M. D. Stoller [et al.] // *Nano Letters*. — 2008. — Vol. 8, no. 10. — P. 3498–3502.
41. Zhang L. L., Zhou R., Zhao X. S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes // *Journal of Materials Chemistry*. — 2010. — Vol. 20, no. 29. — P. 5983–5992.
42. Carbon nanosheets as the electrode material in supercapacitors / X. Zhao [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2009. — Vol. 194, no. 2. — P. 1208–1212.
43. Review of electrochemical capacitors based on carbon nanotubes and graphene / A. IzadiNajafabadi [et al.] // *Advanced Materials*. — 2010. — Vol. 22, no. 35. P. — E235–E241.
44. Zhang L., Shi G. Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2011. — Vol. 115, no. 34. — P. 17206–17212.
45. Improved synthesis of graphene oxide / D. C. Marcano [et al.] // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4, no. 8. — P. 4806–4814.
46. Inagaki M., Konno H., Tanaike O. Carbon materials for electrochemical capacitors // *Journal of Power Sources*. — 2010. — Vol. 195, no. 24. — P. 7880–7903.
47. Frackowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors // *Carbon*. — 2001. — Vol. 39, no. 6. — P. 937–950.
48. Inagaki M., Radovic L. R. Nanocarbons // *Carbon*. — 2002. — Vol. 40, no. 12. — P. 2279–2282.
49. Новые нанопористые биоуглероды с примесью железа и кремния: синтез, свойства, применение для суперконденсаторов / Швецов Р. Я. [и др.] // *Физика твердого тела*. — 2014. — Т. 56, №10. — С. 1957–1963.

50. Получение гибких электродных материалов суперконденсаторов на основе модифицированных углеродных волокон / Астахов М. В. [и др.] // Бутлеровские сообщения. — 2016. — Т. 47. — С. 128—133.
51. Писарева Т.А. Физические основы накопления энергии и электродные материалы электрохимических конденсаторов // Вестник УдГУ. Физика. Химия. — 2014. — №3. — С. 30—41.
52. Graphenebased supercapacitor with an ultrahigh energy density / C. Liu [et al.] // Nano Letters. — 2010. — Vol. 10, no. 12. — P. 4863—4868.
53. Carbonbased supercapacitors produced by activation of graphene / Y. W. Zhu [et al.] // Science. — 2011. — Vol. 332, no. 6037. — P. 1537—1541.
54. Zheng J. P., Cygan P. J., Jow T. R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors // Journal of the Electrochemical Society. — 1995. — Vol. 142, no. 8. — P. 2699—2703.
55. Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO_2 for next generation supercapacitors / C. C. Hu [et al.] // Nano Letters. — 2006. — Vol. 6, no. 12. — P. 2690—2695.
56. Hierarchically porous MnO_2 microspheres doped with homogeneously distributed Fe_3O_4 nanops for supercapacitors / J. Zhu [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2015. — Vol. 6, no. 20. — P. 17637—17646.
57. Preparation of MnO_x nanosupercapacitor with silver addition by electrochemical deposition / Y. Hu [et al.] // Proceedings of the World Congress on Engineering. — 2011. — Vol. 2. — P. 537—541.
58. Exaggerated capacitance using electrochemically active nickel foam as current collector in electrochemical measurement / W. Xing [et al.] // Journal of Power Sources. — 2011. — Vol. 196, no. 8. — P. 4123—4127.
59. Composite of CoOOH nanoplates with multiwalled carbon nanotubes as superior cathode material for supercapacitors / L. Zhu [et al.] // The

- Journal of Physical Chemistry C. — 2015. — Vol. 119, no. 13. — P. 7069–7075.
60. Тимонов А. М., Васильева, С. В. Электронная проводимость полимерных соединений // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — Т6, №3. — С. 33—39.
61. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors / A. Rudge [et al.] // Journal of power sources. — 1994. — Vol. 47. — P. 89–107.
62. Oueiny C., Berlioz S., Perrin F.X. Carbon nanotubepolyaniline composites // Progress in Polymer Science. — 2014. — Vol. 39, no. 4. — P. 707–748.
63. Influence of microstructure on the capacitive performance of polyaniline/carbon nanotube array composite electrodes / H. Zhang [et al.] // Electrochimica Acta. — 2009. — Vol. 54, no. 4. — P. 1153–1159.
64. Электрохимический синтез полианилиновых пленок на активированном угле для применения в суперконденсаторах / Ван Т. [и др.] // Электрохимия. — 2015. — Т. 51, №8. — С. 841—845.
65. Nanostructured conductive polypyrrole hydrogels as highperformance, flexible supercapacitor electrodes / Y. Shi [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2014. — Vol. 2, no. 17. — P. 6086–6091.
66. Preparation of mesoporous carbon/manganese oxide materials and its application to supercapacitor electrodes / S. Yoon [et al.] // Journal of NonCrystalline Solids. — 2009. — Vol. 355, no. 4/5. — P. 252–256.
67. 3D-взаимопроникающий макропористый аэрогель графена с покрытием из MnO_2 для суперконденсаторов / Ёи Ч.-Ч [и др.] // Электрохимия. — 2015. — Т. 51, №8. — С. 883—890.
68. Remarkable capacity retention of nanostructured manganese oxide upon cycling as an electrode material for supercapacitor / P. Ragupathy [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2009. — Vol. 113, no. 15. — P. 6303–6309.

69. Юсин С. И. Влияние условий электрохимического способа получения композиционного электродного материала «активированное углеродное волокно— MnO_2 » на его свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2015. — Т. 51, №2. — С. 193—197.
70. Liu J., Essner J., Li J. Hybrid supercapacitor based on coaxially coated manganese oxide on vertically aligned carbon nanofiber arrays // Chemistry of Materials. — 2010. — Vol. 22, no. 17. — P. 5022—5030.
71. Mesoporous MnO_2 /carbon aerogel composites as promising electrode materials for highperformance supercapacitors / G.R. Li [et al.] // Langmuir. — 2010. — Vol. 26, no. 4. — P. 2209—2213.
72. Enhancing the supercapacitor performance of graphene/ MnO_2 nanostructured electrodes by conductive wrapping / G. Yu [et al.] // Nano Letters. — 2011. — Vol. 11, no. 10. — P. 4438—4442.
73. Ultrathin twodimensional MnO_2 /graphene hybrid nanostructures for highperformance, flexible planar supercapacitors / L. Peng [et al.] // Nano Letters. — 2013. — Vol. 13, no. 5. — P. 2151— 2157.
74. Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors / S.W. Lee [et al.] // ACS Nano. — 2010. — Vol. 4, no. 7. — P. 3889—3896.
75. Enhancing the supercapacitor performance of graphene/ MnO_2 nanostructured electrodes by conductive wrapping / G. Yu [et al.] // Nano Letters. — 2011. — Vol. 11, no. 7. — P. 2905— 2911.
76. Preparation and characterization of aligned carbon nanotube—ruthenium oxide nanocomposites for supercapacitors / J.S. Ye [et al.] // Small. — 2005. — Vol. 1, no. 5. — P. 560—565.
77. Reddy A. L. M., Ramaprabhu S. Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes // The Journal of Physical Chemistry C. — 2007. — Vol. 111, no. 21. — P. 7727—7734.

78. High pseudocapacitance from ultrathin V_2O_5 films electrodeposited on selfstanding carbonnanofiber paper / A. Ghosh [et al.] // *Advanced Functional Materials*. — 2011. — Vol. 21, no. 13. — P. 2541–2547.
79. Fang W.C. Synthesis and electrochemical characterization of vanadium oxide/carbon nanotube composites for supercapacitors // *Advanced Functional Materials*. — 2008. — Vol. 112, no. 30. — P. 11552–11555.
80. $Ni(OH)_2$ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials / W.C. Wang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2010. — Vol. 132, no. 21. — P. 7472–7477.
81. Naoi K., Morita M. Advanced polymers as active materials and electrolytes for electrochemical capacitors and hybrid capacitor systems // *The Electrochemical Society Interfaces*. — 2008. — Vol. 17, no. 1. — P. 44–48.
82. Laserinduced porous graphene films from commercial polymers / J. Lin [et al.] // *Nature Communications*. — 2014. — Vol. 5. — P. 5714–5721.
83. Park J. H., Park O. O. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes // *Journal of Spectroscopy*. — 2002. — Vol. 111, no. 1. — P. 185–190.
84. Nguyen V. H., Shim J.J. Green Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes/Polyaniline Nanocomposites // *Journal of Spectroscopy*. — 2015. — Vol. 2015. — P. 1–9.
85. Fabrication of graphene/polypyrrole nanotube/ MnO_2 nanotube composite and its supercapacitor application / J. An [et al.] // *The European Physical Journal Applied Physics*. — 2012. — Vol. 58, no. 3. — P. 30403–30411.
86. Electrochemical methods to enhance the capacitance in activated carbon/polyaniline composites / M. J. BledaMartinez [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2008. — Vol. 155, no. 9. — A672–A678.
87. Fabrication and characterization of polyaniline coated carbon nanofiber for supercapacitor / J. Jang [et al.] // *Carbon*. — 2005. — Vol. 43, no. 13. — P. 2730–2736.

88. Fabrication of carbon nanofiberpolyaniline composite flexible paper for supercapacitor / X. Yan [et al.] // *Nanoscale*. — 2011. — Vol. 3, no. 1. — P. 212–216.
89. Содержащие полианилин композиты на основе пористых волокнистых углеродных материалов для электродных структур суперконденсаторов / Стаханова С. В. [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. — Казань, 2015. — Т. 41. — С. 130—137.
90. Improved symmetric supercapacitive performance of binderfree PANI/carbon fiber composites / M. V. Astakhov [et al.] // *Current Nanoscience*. — Netherlands, 2016. — Vol. 12. — P. 83–89.
91. Zhao Y., Jiang P. MnO₂ nanosheets grown on the ZnO nanorod modified carbon fibers for supercapacitor electrode materials // *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. — 2014. — Vol. 444. — P. 232–239.
92. Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes / Y. Hou [et al.] // *Nano Letters*. — 2010. — Vol. 10, no. 7. — P. 2727–2733.
93. Conducting polymer based flexible supercapacitor / I. Shown [et al.] // *Energy Science & Engineering*. — 2015. — Vol. 3, no. 1. — P. 2–26.
94. Электролит для суперконденсатора: RU 2552357 / Уваров Н. Ф. [и др.]. — 2014.
95. Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li₂SO₄, Na₂SO₄ and K₂SO₄ electrolytes / Q. T. Qu [et al.] // *Electrochemistry Communications*. — 2008. — Vol. 10, no. 13. — P. 1652–1655.
96. Gores H. J., Barthel J. M. G. Nonaqueous electrolyte solutions: new materials for devices and processes based on recent applied research // *Pure and Applied Chemistry*. — 1995. — Vol. 67, no. 6. — P. 919–930.

97. Многокомпонентные неводные электролиты для работы суперконденсаторов при экстремально низких температурах / Стаханова С. В. [и др.] // V Международная конференция-школа по химической технологии. Волгоград, 16-20 мая 2016 г. / Сборник тезисов докладов. — ВГТУ Волгоград, 2016. — С. 580—582.
98. Development of a nonaqueous acetonitrilebased electrolyte for doublelayer symmetric supercapacitors with low temperature operational limit down to -60° / O. V. Zaitseva [et al.] // XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials (iib2016). Moscow, 2327 May 2016. — 2016. — P. 208—209.
99. Ue M., Ida K., Mori S. Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical doublelayer capacitors // Journal of the electrochemical society. — 1994. — Vol. 141, no. 11. — P. 2989—2996.
100. Sellam A., Hashmi S. A. High rate performance of flexible pseudocapacitors fabricated using ionicliquidbased proton conducting polymer electrolyte with poly (3, 4ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) and its hydrous ruthenium oxide composite electrodes // Chemical Society Reviews. — 2013. — Vol. 5, no. 9. — P. 3875—3883.
101. Snook G. A., Kao P., Best A. S. Conductingpolymerbased supercapacitor devices and electrodes // Electrochemistry. — 2011. — Vol. 196, no. 1. — P. 1—12.
102. Ohno H., Fukumoto K. Progress in ionic liquids for electrochemical reaction matrices // Electrochemistry. — 2008. — Т. 76, №1. — с. 16—23.
103. Джунгурова Г. Е. Электрохимическое модифицирование поверхности металлов с использованием фторсодержащих ионных жидкостей : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 — М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2014. — 168 с.

104. Измайлова М. Ю. Разработка суперконденсаторов с использованием ионной жидкости 1-метил-3-бутил имидазолий тетрафторбората : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.03. — М.: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2010. — 151 с.
105. Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes // *Electrochimica Acta*. — 2006. — Vol. 51, no. 26. — P. 5567–5580.
106. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // *Chemical Society Reviews*. — 2012. — Vol. 41, no. 2. — P. 797–828.
107. Lewandowski A., Galinski M. Carbonionic liquid doublelayer capacitors // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2004. — Vol. 65, no. 2/3. — P. 281–286.
108. Solventdependent photoresponsive conductivity of azobenzeneappended ionic liquids / S. Zhang [et al.] // *Chemical communications*. — 2011. — Vol. 47, no. 23. — P. 6641–6643.
109. Electrochemical behaviour of actinides and fission products in roomtemperature ionic liquids / K. A. Venkatesan [et al.] // *International Journal of Electrochemistry*. — 2012. — Vol. 2012. — P. 1–12.
110. The influence of pore size and surface area of activated carbons on the performance of ionic liquid based supercapacitors / S. Pohlmann [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 15, no. 40. — P. 17287–17294.
111. Pell W. G., Conway B. E. Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behavior // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 2001. — Vol. 500, no. 1/2. — P. 121–133.
112. Pell W. G., Conway B. E. Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge // *Journal of Power Sources*. — 2001. — Vol. 96, no. 1. — P. 57–67.

113. Conway B. E., Pell W. G. Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices // *Journal of Power Sources*. — 2002. — Vol. 105, no. 2. — P. 169–181.
114. Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры / Соляникова А. С. [и др.] // *Электрохимия*. — 2014. — Т. 50, №5. — С. 470–479.
115. Чирков Ю. Г., Ростокин В. И. Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного суперконденсатора: оптимизация режимов заряда и структуры активного слоя, расчет габаритных характеристик // *Электрохимия*. — 2014. — Т. 50, №3. — С. 235–250.
116. Активация мезоструктурированных электродных материалов электрохимических конденсаторов / Пономаренко И. В. [и др.] // *Электрохимия*. — 2015. — Т. 51, №8. — С. 863–872.
117. Влияние кислородсодержащих поверхностных функциональных групп углеродных электродов на саморазряд суперконденсаторов / Стаханова, С. В. [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. — Казань, 2015. — Т. 41. — С. 67–73.
118. Сапурина И. Ю., Компан М. Е., Шишов, М. А. Композиционный полимер–углеродный электродный материал с высокой электрохимической емкостью // *Электрохимия*. — 2015. — Т. 51, №6. — С. 604–614.
119. Кашкаров А. Ионистор в автономной электрической цепи // *Современная электроника*. — 2014. — №1. — С. 38–41.
120. Stoller M. D., Ruoff R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors // *Energy & Environmental Science*. — 2010. — Vol. 3, no. 9. — P. 1294–130
121. Gogotsi Y., Simon P. True performance metrics in electrochemical energy storage // *Science*. — 2011. — Vol. 334, no. 6058. — P. 917–918.

122. Чирков Ю. Г., Ростокин В. И. Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного суперконденсатора: гальваностатика, определение эффективных коэффициентов, расчет габаритных характеристик // Электрохимия. — 2014. — Т. 50, №1. — С. 16—31.
123. Influence of nanoporous carbon electrode thickness on the electrochemical characteristics of a nanoporous carbon—tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile solution interface / E. Lust [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2004. — Vol. 8, no. 4. — P. 224—237.
124. Eikerling M., Kornyshev A. A., Lust E. Optimized structure of nanoporous carbonbased doublelayer capacitors // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2005. — Vol. 152, no. 1. — E24—E33.
125. Analysis of charge redistribution during selfdischarge of doublelayer supercapacitors / C. Hao [et al.] // Journal of Electronic Materials. — 2016. — Vol. 45, no. 4. — P. 2160—2171.
126. Flexible and stackable laser induced graphene supercapacitors / Z. Peng [et al.] // ACS Applied Materials Interfaces. — 2015. — Vol. 7, no. 5. — P. 3414—3419.
127. Flexible borondoped laser induced graphene microsupercapacitors / Z. Peng [et al.] // ACS Nano. — 2015. — Vol. 9, no. 6. — P. 5868—5875.
128. Шишковский И. В. Селективное лазерное спекание и синтез функциональных структур : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.17. — Самара: Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, 2005. — 390 с.
129. Харанжевский Е. В. Высокоскоростное лазерное спекание металлических высокодисперсных порошков и композиционных материалов с металлической матрицей : дис. ... д-ра техн. наук : 01.04.07. — Ижевск: Физико-технический институт УрО РАН, 2016. — 379 с.
130. Способ изготовления ионистора: RU 2076369 / Кузнецов В. П. [и др.]. — 1995.

131. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Подловченко Б. И. Практикум по электрохимии — М.: Высшая школа, 1991, — 624 с.
132. Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыксин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Под редакцией Колотыркина Я.М. — Л.: Изд-во «Химия», 1972, — 241 с.
133. Писарева Т.А. Изготовление электродов суперконденсаторов с использованием технологии короткоимпульсной лазерной обработки : дис. ... к-та техн. наук : 05.17.03. — Тамбов: ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», 2018. — 109 с.
134. ГОСТ 8.417-2002 ГСИ «Единицы величин».
135. Об использовании понятий и терминов "эквивалент" и "нормальный" // Журнал аналитической химии — 1982. — Т. 37. No — 5 — P. 946-961.
136. Чертов А. Г. Физические величины. — М.: Высшая школа, 1990. — 335 с.
137. Сена Л. А. Единицы физических величин и их размерности. — М.: Наука, 1977. — 336 с.
138. Парсонс Р. Инструкция по обозначениям и терминологии для физико-химических величин и единиц. Приложение III. Электрохимическая номенклатура // Электрохимия — 1975. — Т. 11. No — 12 — С. 1780-1797.
139. Степин Б. Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. — М.: Высшая школа, 1990. — 96 с.

Учебное издание

Писарева Татьяна Александровна
Борисова Елена Михайловна
Решетников Сергей Максимович

**Создание и изучение эффективных суперконденсаторов на основе
двойного электрического слоя**

Учебное пособие

Редактор Харанжевский Евгений Викторович

Авторская редакция

Подписано в печать 04.03.2021. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 5,58.

Тираж 50 экз. Заказ № 411.

Издательский центр «Удмуртский университет»
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1, корп. 4, каб. 207
Тел./факс: +7 (3412) 50-02-95, E-mail: editorial@udsu.ru
Типография Издательского центра «Удмуртский университет»
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1, корп. 2