

## ІМПЕДАНС СПЕЦИФІЧНО АДСОРБОВАНОГО ЙОДОМ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

Б. П. Бахматюк, І. Я. Дупляк

Національний Університет «Львівська політехніка»,  
Україна

Надійшла до редакції 27.05.2016

В роботі вперше зроблено імпедансний аналіз електродів на основі мікропористих активованих вуглецевих матеріалів (АВМ) при анодній поляризації 0,3–0,5 В відносно водню в 25 % ZnI<sub>2</sub>. Отримано добре співпадіння експериментальних імпедансних даних з лінійною трансмісійною моделлю пористого електрода та визначено параметри моделі. Параметри моделі показують величі значення питомої псевдоємності АВМ 0,08–9,6 F × m<sup>-2</sup> при малих значеннях постійної часу ( $\tau$ ) 1–193 с під час анодної поляризації. Отримані результати досліджень дозволяють судити про механізм специфічної адсорбції йоду на нанопористій поверхні АВМ і здатність досліджених електродів до високих потужних і енергетичних характеристик в системах молекулярних накопичувачів енергії.

**Ключові слова:** мікропористий активований вуглецевий матеріал, питома псевдоємність, еквівалентна електрична схема.

## ІМПЕДАНС СПЕЦИФІЧЕСКИ АДСОРБИРОВАННОГО ЙОДОМ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Б. П. Бахматюк, І. Я. Дупляк

В работе впервые проведен импедансный анализ электродов на основании микропористых активированных углеродных материалов (АУМ) при анодной поляризации 0,3–0,5 В относительно водорода в 25 % ZnI<sub>2</sub>. Получено хорошее совпадение экспериментальных импедансных данных с линейной трансмиссионной моделью пористого электрода и определены параметры модели. Параметры модели показывают большие значения удельного псевдоёмкостного заряда АУМ 0,08–9,6 F × m<sup>-2</sup> при небольших значениях постоянной времени ( $\tau$ ) 1–193 с при анодной поляризации. Полученные результаты исследований позволяют судить об механизме специфической адсорбции йода на нанопористой поверхности АУМ и способности исследованных электродов до высоких мощностных и энергетических характеристик в системах молекулярных накопителей энергии.

**Ключевые слова:** микропористый активированный углеродный материал, удельная псевдоёмкость, эквивалентная электрическая схема.

## IMPEDANCE OF SPECIFICALLY IODINE ADSORBED ACTIVATED CARBON MATERIALS

B. P. Bakhmatyuk, I. Ya. Dupliak

In the work, for the first time, the impedance analysis of electrodes based on microporous activated carbon materials (ACM) at anodic polarization 0.3–0.5 V relative to hydrogen in 25 % ZnI<sub>2</sub> was made. Received a good match of experimental data with linear impedance transmission circuit of porous electrode and circuit parameters are defined. Circuit parameters settings showed high values of specific pseudocapacitance ACM from 0.08 to 9.6 Fm<sup>-2</sup> for small values of the time constant ( $\tau$ ) 1–193 s at anodic polarization. The results of the research allow to the specific adsorption mechanism of iodine on the surface nanoporous ACM and the ability of the investigated electrodes up to high power and energy characteristics of molecular systems of energy storage.

**Keywords:** microporous activated carbon material, specific pseudocapacitance, equivalent electric circuit.

### ВСТУП

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) заснована на вимірюванні відгуку на пропускання змінного струму на частотах

10<sup>-3</sup>–10<sup>5</sup> Гц через електрохімічні системи, дозволяє отримати суттєву інформацію про кінетику і ємнісні показники цих процесів. Основи методики ЕІС представлені в [1–3].

EIC широко використовується для дослідження систем для літієвих, літій-іонних і сонячних акумуляторів, суперконденсаторів тощо [4–6]. Теорія EIC пористого електрода розроблена в роботах [7, 8]. Реалізація псевдоемнісних процесів в пористих електродах дозволяє отримати вдвічі разів більші питомі ємності в порівнянні з ємностями блокуючого електрода в конденсаторах подвійного шару (КПШ) [9]. Моделювання імпедансних даних до еквівалентних електрических схем (ЕЕС) широко використовується для дослідження пористих електродів для суперконденсаторів [10]. В роботі [11] запропоновані ЕЕС блокуючого пористого електрода, що ґрунтуються на лінійній трансмісійній моделі з дисперсією пор активованих вуглецевих матеріалів (АВМ). ЕЕС псевдоемнісного електрода відповідно до [12] складається з двох паралельно з'єднаних  $R$ - $C$  ланок.  $R_s$ - $C_{dl}$  — опір електроліта і ємність подвійного електричного шару,  $R_F$ - $C_p$  — фарадеївський опір і псевдоємність, рис. 1 (вставка). А постійна часу  $\tau = R_F \times C_p$  є показником потужності здатності електродів в молекулярних накопичувачах енергії (МНЕ) [9]. МНЕ, як відомо, працюють на високооборотних процесах заряду-розряду АВМ за механізмом фізичної адсорбції [13]. В [12] було виведено рівняння для імпедансу псевдоемнісного розблокованого електрода:

$$Z(p) = (\sigma A)^{-1}(\coth ml) \times m^{-1}; \quad (1)$$

$$m = [(\sigma')^{-1}\{pC_{dl} + pC_p(pC_{dl}R_F l + 1)^{-1}\}]^{0.5}; \quad (2)$$

тут  $p$  — оператор Лапласа,  $\sigma$  — електрична провідність електроліта,  $l$  — довжина пори.

Побудовано теоретичні залежності уявної складової імпедансу від дійсної ( $-Im Z$ - $Re Z$ ), що дістали назву діаграм Найквіста (ДН), для трьох різних значень  $\sigma$  і двох  $l$ , рис. 1. ДН складаються з фарадеївської петлі при високих частотах і прямої лінії при низьких частотах. За проекцією петлі на вісь ОХ визначають фарадеївський опір ( $R_F$ ), який представлений на ЕЕС (рис. 1, вставка). А пряма лінія визначає частотну залежність псевдоємності  $C_p$  (рис. 1, вставка). В роботі [12] було проведено моделювання псевдоемнісного  $\text{RuO}_2$  електрода в сірчаній кислоті до лінійної

трансмісійної ЕЕС з великою кількістю послідовно з'єднаних ланок електричного опору пори з її ємністю ( $R$ - $C$ ), для дослідження потужнісної здатності електрода.

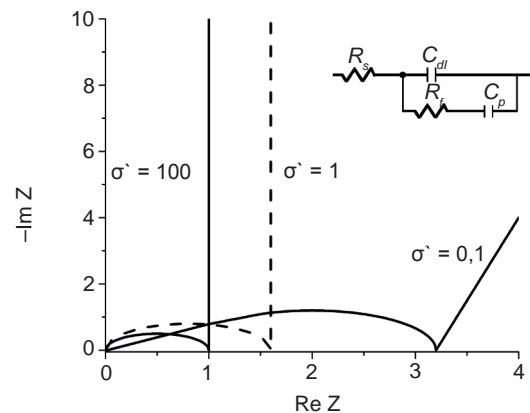


Рис. 1. Теоретичні діаграми Найквіста в електролітах з різною провідністю

В роботах [14–16] було показано, що реалізація процесу електросорбції йоду на поверхні мікропористих АВМ дозволяє отримати великі псевдоємності від 2000 до 7300  $\Phi \times \text{г}^{-1}$ . В [15, 17] було використано EIC для вивчення псевдоємнісних процесів АВМ в розчинах йодидів, але в цих роботах не було проведено системного дослідження процесу електросорбції йоду на великій (більше  $1500 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$ ) поверхні мікропор з використанням EIC та моделювання до ЕЕС. Вимірювання частотної залежності імпедансу дозволяє визначити параметри ЕЕС, а отже отримати суттєву інформацію про енергетичні і потужні характеристики процесу на електроді. Тому метою нашої роботи є проведення імпедансного аналізу електродів при анодній поляризації в 25 % водному розчині  $\text{ZnI}_2$ , вибрати ЕЕС межі розділу адсорбованого йоду АВМ з електролітом та визначити їх параметри. На основі отриманих експериментальних даних зробити висновок про здатність електродів в системі МНЕ забезпечувати високі енергетичні і потужні характеристики і механізм процесу електросорбції йоду.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В роботі досліджувались комерційні АВМ «Norit DLC Super 30» (ABM1) і «Norit DLC Supra 30» (ABM2), а також були використані  $\text{ZnI}_2$  ( $\geq 98\%$ , Aldrich),  $\text{I}_2$  ( $\geq 98\%$ , Aldrich) та  $\text{Zn}$  фольга (99,999 %, Aldrich). ABM2 — це

мікропористий матеріал з загальною питомою поверхнею за БЕТ  $S_T = 1900 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ . Вміст мікропор складає  $S_{\text{мікро}} = 1810 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ , а мезопор  $S_{\text{мезо}} = 90 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ . Більш детально матеріал описаний в [16]. АВМ1 — мікропористий матеріал  $S_T$  за БЕТ =  $S_{\text{мікро}} + S_{\text{мезо}} = 1540 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1} + 60 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1} = 1600 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$  [18, 19]. Загальний об'єм пор складає  $0,6 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$  і середній розмір мікропор — 1,24 нм. Всі електрохімічні вимірювання були зроблені з використанням вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT 30 «ECO CHEMIE».

Для досліджень виготовлялись плівкові електроди з активною масою  $m_a = 2,5\text{--}5 \text{ мг}$ , геометричною поверхнею  $S = 0,5\text{--}1 \text{ см}^2$ , товщиною  $d = 0,1 \text{ мм}$ , з додаванням 5 % тефлону і 10 % ацетиленової сажі, напресуванням їх на стальну сітку. Для вимірювань збиравались трьохелектродні комірки з цинковим анодом ( $S = 2 \text{ см}^2$ ) та нормальним хлорсрібним електродом порівняння. В якості електроліту використовувався 25 % розчин  $\text{ZnI}_2$  у воді. Електродні потенціали перераховувались відносно стандартного водневого електрода. ЕІС вихідних і адсорбованих зразків з розчину була проведена в частотному діапазоні  $10^{-3}\text{--}10^5 \text{ Гц}$  з амплітудою змінного струму 0,005 В. Електроди на основі АВМ були виміряні при анодній поляризації від початкового електродного потенціалу 0,3 до 0,5 В в потенціостатичних умовах. Моделювання імпедансних даних для встановлення відповідності до ЕЕС та визначення її параметрів, було проведено за допомогою комп’ютерної програми ZView-2. Ємність визначалась за добре відомою формулою на  $f = 10^{-3} \text{ Гц}$ :

$$C = -(2\pi \times f \times \text{Im}Z), \quad (3)$$

тут  $f$  — частота змінного струму,  $\text{Im}Z$  — уявна складова імпедансу.

## ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Процес електросорбції йоду при анодній поляризації на поверхні АВМ (перехід йонів йоду в адатомний стан) можна представити відомим рівнянням [16]:

$$C_s + I^- - e^- = C_s I, \quad (4)$$

тут  $C_s$  — поверхня АВМ.

Як було показано в дослідженні [14], процес електросорбції йоду здійснюється при анодній поляризації електрода після досягнення потенціалу розблокування поверхні. Електродні потенціали вихідних зразків (до анодної поляризації) не досягають потенціалів розблокування поверхні. На рис. 2а (крива 1) і рис. 2б представлені діаграми Найквіста (ДН) вихідних зразків, виміряні на електродних потенціалах. Вони показують на частоті  $10^{-3} \text{ Гц}$  значення  $C_n = 0,11 \Phi \times \text{м}^{-2}$  (АВМ1) і  $C_n = 0,09 \Phi \times \text{м}^{-2}$  (АВМ2), що є типовими для ємності ПЕШ АВМ.

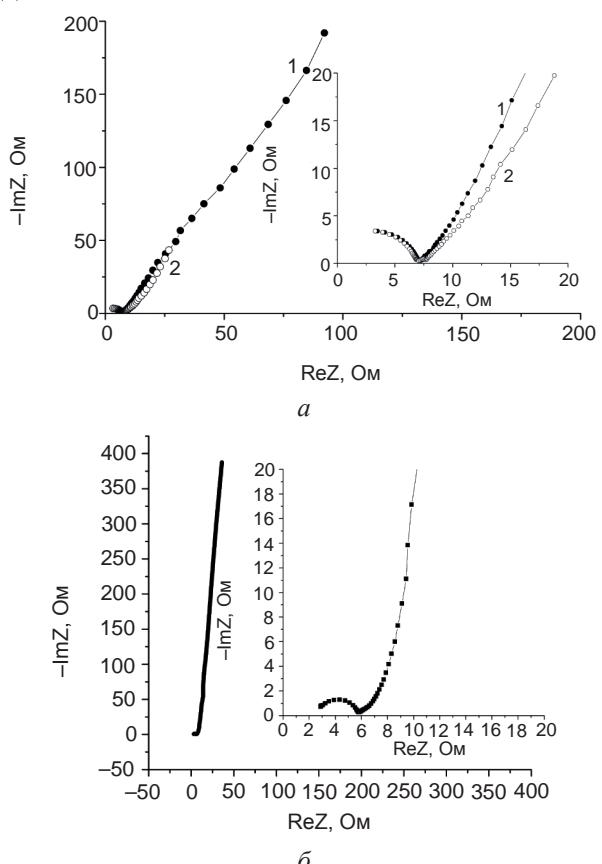


Рис. 2. Діаграми Найквіста електродів АВМ1 (а) при  $E = 0,34 \text{ В}$  (1),  $E = 0,4 \text{ В}$  (2) і АВМ2 (б) при  $E = 0,3 \text{ В}$  в 25 %  $\text{ZnI}_2$

Залежності ПЕШ характеризуються великим фазовим кутом близьким до  $90^\circ$ , при низьких частотах, як це добре продемонстровано на рис. 2б. Збільшення анодної поляризації електрода приводить до зменшення фазового кута і зменшення модуля імпедансу при його типовій зигзагоподібній частотній залежності, як це видно на рис. 3а, б.

Збільшення анодної поляризації електрода на основі АВМ супроводжується незначними змінами  $R_F$  (проекції петлі на вісь ReZ)

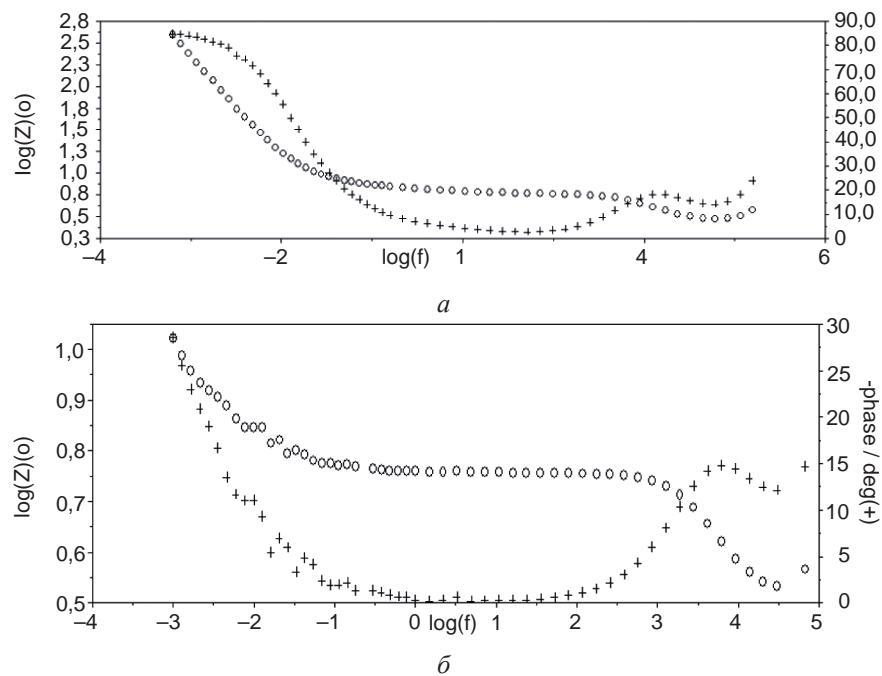


Рис. 3. Боде залежності вихідного електрода ABM2 при  $E = 0,3$  В (а) та при  $E = 0,5$  В (б) в 25 %  $ZnI_2$

значними зменшеннями значення —  $ReZ$  на найменшій частоті  $10^{-3}$  Гц, що є обернено пропорційним до  $C_p$ , відповідно до формули (3). Це добре проілюстровано на рис. 1а майже чотириразовим зменшенням  $ReZ$  при  $10^{-3}$  Гц (крива 2) в порівнянні з вихідним ABM1 (крива 1). Це характерно й для всіх ДН (рис. 4).

Частотні залежності псевдоемності для всіх випадків досліджених матеріалів характеризуються лавиноподібним нарощуванням ємності при найменших частотах близьких до  $10^{-3}$  Гц (рис. 4), при цьому перехід до процесу електросорбції йоду при анодній поляризації електрода до максимального потенціалу супроводжується зростанням

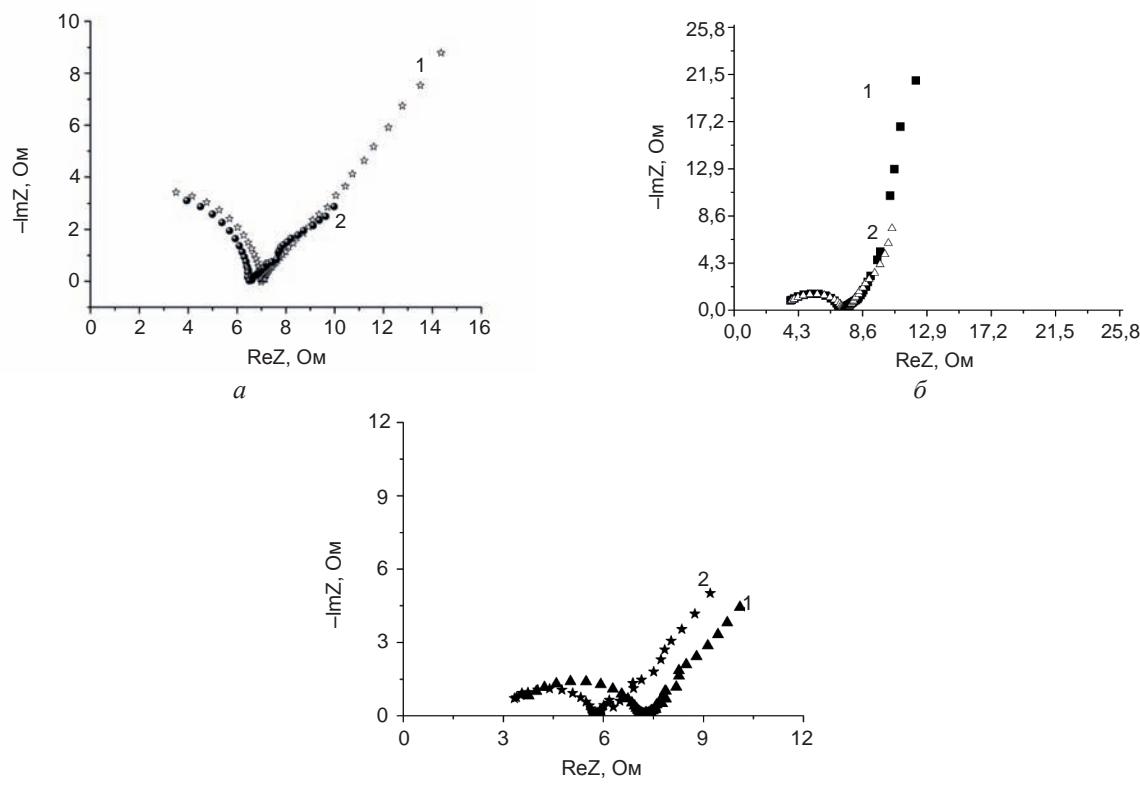


Рис. 4. ДН електродів ABM1 (а) при  $E = 0,45$  В (1),  $E = 0,5$  В (2); ABM2 (б) при  $E = 0,4$  В (1),  $E = 0,43$  В (2) і ABM2 (с)  $E = 0,48$  В (1),  $E = 0,5$  В (2) в 25 %  $ZnI_2$

псевдоємнісного заряду електрода АВМ при  $E = 0,5$  В в 67 разів, в порівнянні з вихідним електродом, рис. 5 $a, b$ .

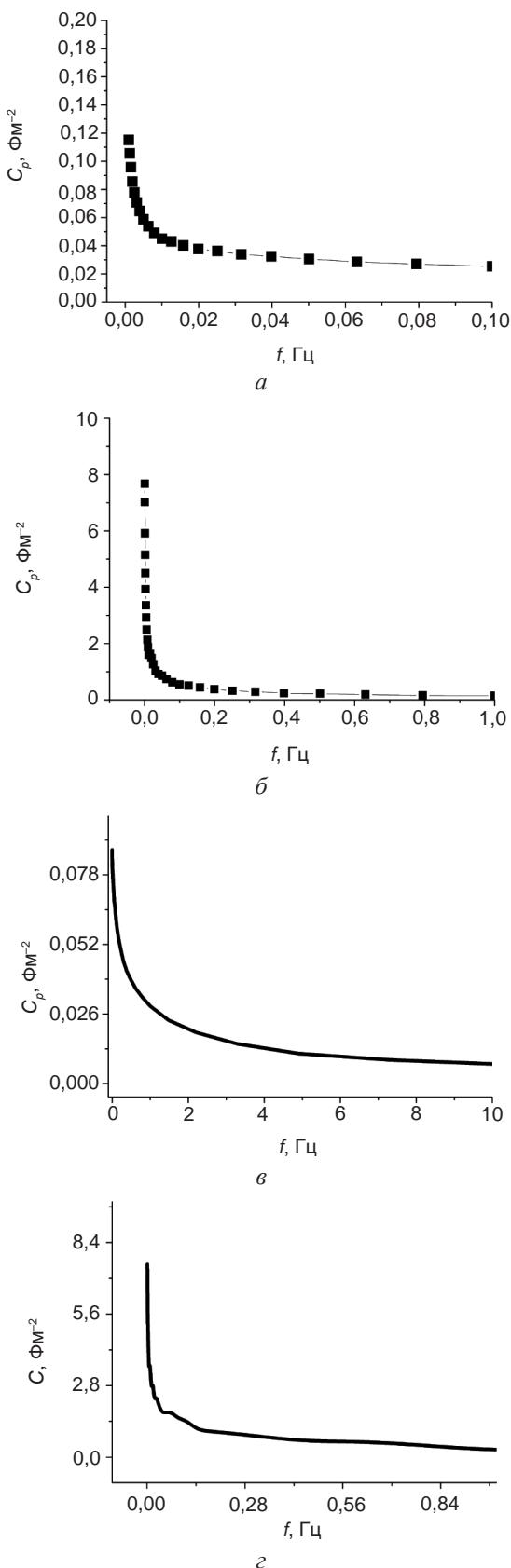


Рис. 5. Частотні залежності ємності ABM1 при  $E = 0,34$  В ( $a$ ),  $E = 0,5$  В ( $b$ ) і ABM2 при  $E = 0,3$  В ( $c$ ),  $E = 0,5$  В ( $d$ ) в 25 % ZnI<sub>2</sub>

Максимальне значення псевдоємності ABM2 при  $E = 0,45$  В в 88 разів перевищує ємність вихідного електрода, заблокованого для часткового перенесення заряду, рис. 5 $e, g$ .

На побудованих за отриманими даними  $C_p$  на частоті 10<sup>-3</sup> Гц залежностями питомої псевдоємності від електродного потенціала видно майже однакове максимальне значення  $C_p = 7,7 \Phi \times \text{м}^{-2}$  для ABM1 і  $C_p = 7,5 \Phi \times \text{м}^{-2}$  для ABM2. Воно майже співпадає з теоретичним максимальним значенням  $C_{p, \max} = 7,6 \Phi \times \text{м}^{-2}$  за даними роботи [16], розрахованого для електросорбції йоду на поверхні ABM за моделлю Ленгмюра.

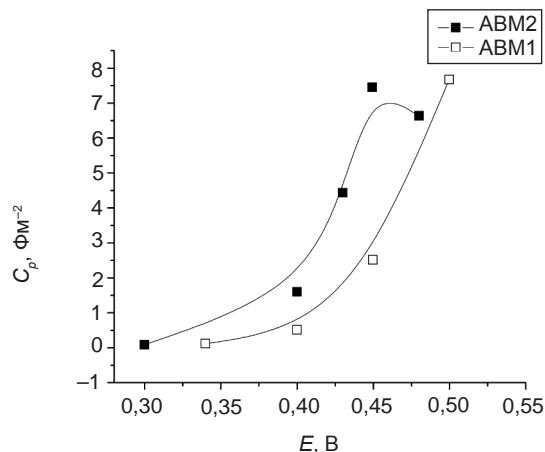


Рис. 6. Вольт-фарадні залежності ABM1( $a$ ) і ABM2 ( $a$ )

Моделювання отриманих імпедансних даних до лінійних трансмісійних ЕЕС з розподілом за розміром пор, рис. 7 (вставка) і рис. 8 (вставка), дає добре співпадіння з експериментальними даними. Відомо, що пористий електрод для МНЕ повинен мати добре розвинену сітку каналів для підведення іонів електроліту до високорозвиненої нанопористої структури ABM. Відповідно до ЕЕС побудована від фронтальної до тильної сторони. Вона починається ланкою R1-CPE (неідеальна ємність) транспортних каналів електрода, які не дають суттєвого псевдоємнісного вкладу й можуть бути знехтувані, на відміну від суттєвого заряду, який дають мезо- і мікропори. Вони розбиті на два рівні інтервали (більші й менші нанопори) для ABM1 і три рівні інтервали (більші, середні й менші нанопори) для ABM2 в напрямку зменшення їхнього діаметра ( $d$ ). Ланки R2-C2 (більші

нанопори), R3-C3 (менші або середні нанопори), R4-C4 (меньші нанопори) відповідають всій доступній для заряду нанопористій структурі АВМ. При цьому ЕЕС АВМ1 не має середніх нанопор в силу його меншої поверхні в порівнянні з АВМ2. Визначені параметри ЕЕС (табл. 1, 2) показують великі значення загального питомого псевдоемнісного заряду ( $C_r$ ) АВМ від  $0,08\text{--}9,6 \Phi \times m^{-2}$  при малих значеннях  $\tau$ , що змінюються від 1–192,8 с для АВМ2, а для АВМ1 0,08–7,6  $\Phi \times m^{-2}$  і  $\tau$  змінюється від 5 до 172 с. І це відбувається при невеликих значеннях поляризації електрода  $\Delta E = 0,15\text{--}0,16$  В. А великий псевдоемнісний заряд при малій поляризації електрода буде забезпечувати великі питомі енергетичні характеристики електрода на основі АВМ в МНЕ.

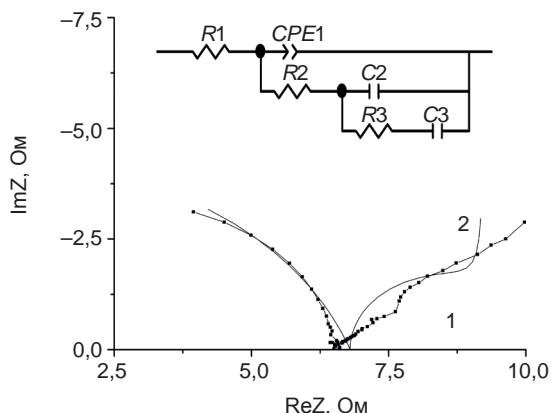


Рис. 7. ДН АВМ1 експериментальна (1) і модельна (2) відповідно до ЕЕС (вставка) в 25 %  $ZnI_2$  при  $E = 0,5$  В

При цьому збільшення електродного потенціалу при анодній поляризації дає більший вклад до питомого заряду менших нанопор, що супроводжується збільшенням

ЕЕС не змінюється якісно для блокуючого і розблокованого електрода. Аналіз динаміки зміни  $R_F$  від прикладеної анодної поляризації електродів АВМ показує невеликі зміни їх значень від вихідного потенціалу блокуючого електрода (табл. 1, 2), на яких петля визначається частотною залежністю об'ємного опору електрода. А перехід електрона з йона йоду на додатні центри поляризованого електрода (опір стадії перенесення заряду) АВМ, мали б давати значно більший вклад до  $R_F$ . Це свідчить на користь відомого механізму специфічної адсорбції йоду на металах з частковим перенесенням заряду. Відповідно до цього механізму при потенціалах розблокування поверхні йони йоду звільняються від своєї гідратної оболонки і ефективно заповнюють нанопористу поверхню АВМ у вигляді моноліту, що забезпечує їм великий псевдоемнісний заряд. Під час цього відбувається зменшення  $d$  гідратованого йона йоду від 0,53 нм [20] до 0,456 нм для несолватованого [21].

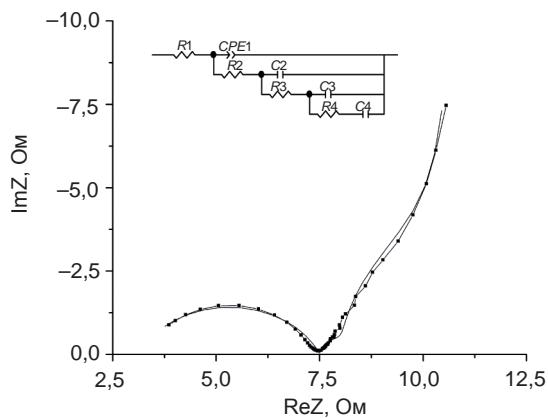


Рис. 8. ДН АВМ2 експериментальна (1) і модельна (2) відповідно до ЕЕС (вставка) в 25 %  $ZnI_2$  при  $E = 0,45$  В

Таблиця 1

#### Параметри ЕЕС АВМ1 в 25 % $ZnI_2$

$E$ , В	$R_F$ , Ом	$\tau_2$ , с	$C_2$ , $\Phi$	$\tau_3$ , с	$C_3$ , $\Phi$	$C_r$ , $\Phi \times m^{-2}$
0,34	8,3	5	0,27	70,2	0,4	0,08
0,40	8,3	10	1,0	48,6	1,6	0,3
0,45	6,3	45,0	3,6	121,0	15,6	2,4
0,50	5,8	74,0	8,5	172	52,4	7,6

Таблиця 2

Параметри ЕЕС АВМ2 в 25 % ZnI<sub>2</sub>

<b>E, В</b>	<b>R<sub>F</sub>, Ом</b>	<b>τ2, с</b>	<b>C2, Ф</b>	<b>τ3, с</b>	<b>C3, Ф</b>	<b>τ4, с</b>	<b>C4, Ф</b>	<b>C<sub>r</sub>, Ф × м<sup>-2</sup></b>
0,30	3,4	1,0	0,19	2,6	0,18	42,0	0,026	0,08
0,40	3,8	3,9	0,9	7,5	4,1	52	2,75	1,6
0,43	4,2	11,4	2,6	8,2	9,1	118	12,95	4,98
0,45	4,0	16,2	3,88	12	13,76	172,4	27,81	9,6
0,48	2,8	11,3	4,18	31,7	16,11	192,8	24,07	9,3

**ВИСНОВКИ**

- Аналіз зміни фарадеївського опору та питомої ємності електрода на основі АВМ анодній поляризації електрода показує:
  - значне (більше 100 разів) підвищення питомої ємності;
  - деяке зменшення фарадеївського опору.
 Це може бути доказом механізму специфічної адсорбції йоду на поверхні мікропористої поверхні АВМ.
- Добре співпадіння експериментальних даних з модельними відповідно до лінійної трансмісійної еквівалентної схеми з розподілом за розмірами пор і визначення параметрів цієї схеми дозволяє визначити здатність електродів на основі АВМ в 25 % ZnI<sub>2</sub> до високих питомих енергетичних і потужних характеристик. Так, наприклад, анодна поляризація відбувається:
  - із збільшенням питомих ємностей від 0,08 до 9,6  $\text{Ф} \times \text{м}^{-2}$  при малій поляризації електрода  $\Delta E = 0,15$  В для АВМ1;
  - при малих значеннях  $\tau$ , що змінюються від 1 до 192,8 с для АВМ2, а для АВМ1  $\tau$  змінюється від 5 до 172 с.

**ЛІТЕРАТУРА**

- Lvovich V. F. Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena. — Wiley: Hoboken, 2012. — 368 p.
- Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications. — Wiley: Hoboken, 2005.
- Orazem M. E., Tribollet B. Electrochemical impedance spectroscopy. John Wiley & Sons, Hoboken. — ISBN 978-0470041406, 2008. — 523 p.
- Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors // J Electrochem Soc. — 2003. — Vol. 150. — P. A292–A300.
- Buller S., Thele M., De Doncker R. W., Karden E. Impedance based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications // Conference record of the IEEE industry applications conference, 38-th IAS annual meeting. — Piscataway. — 2003. — Vol. 3. — P. 1596–1600.
- Wei T., Qi X., Qi Z. An improved ultracapacitor equivalent circuit model for the design of energy storage power systems // Proceedings of the international conference on electrical machines and systems. — Seoul. — 2007. — P. 69–73.
- De Levie R. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. — New York: Interscience, 1967. — 329 p.
- Raistrick I. D., McHardy J., Ludwig F. Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices // Noyes Publications, Park Ridge: NJ, 1992. — P. 297–355.
- Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zang L. Progress of electrochemical capacitors electrode materials: A review // International J. of hydrogen energy. — 2009. — Vol. 34. — P. 4889–4899.
- Fletcher S., Black V. J., Kirkpatrick I. // J. Solid State Electrochem. — 2014. — Vol. 18. — P. 1377–1387. doi: 10.1007/s10008-013-2328-4.
- Song H. K., Hwang H. Y., Lee K. H., Dao L. H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes // Electrochimica Acta. — 2000. — Vol. 45, Issue 14. — P. 2241–2257. doi: 10.1016/s0013-4686(99)00436-3.

12. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* // Springer Science & Business Media, 2013. — 698 p. doi: 10.1007/978-1-4757-3058-6
13. Лидоренко Н. С. Введение в молекулярную электронику. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 320 с.
14. Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M., Kulyk Yu. O. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices // *Electrochimica Acta*. — 2007. — Vol. 52, Issue 24. — P. 6604–6611. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.053.
15. Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors // *Journal of Power Sources*. — 2008. — Vol. 180, Issue 2. — P. 890–895. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.045.
16. Bakhmatyuk B. P. Hight-energy-density electrode on the basis of activated carbon material for hybrid supercapacitors // *Electrochimica Acta*. — 2015. — Vol. 163 — P. 167–173. doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.118
17. Бахматюк Б. П., Курепа А. С. Аніонний специфічний ефект на поверхні активованого вугілля у системі суперконденсатора // Фізична інженерія поверхні. — 2011. — Т. 9, № 4. — С. 323–331.
18. Produced by Norit Activated Carbon, CABOT Inc., <http://www.norit.com/>.
19. Pohlmann S., Lobato B., Centeno T. A., Baldacci A. The influence of pore size and surface area of activated carbons on the performance of ionic liquid based supercapacitors // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 15, Issue 40. — P. 17287–17294. doi: 10.1039/c3cp52909f.
20. Lota G., Frackowiak E. Striking capacitance of carbon/iodide interface // *Electrochemistry Communications*. — 2009. — Vol. 11, Issue 1. — P. 87–90. doi: 10.1016/j.elecom.2008.10.026
21. Mianowski A., Owczarek M., Marecka A. Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. — 2007. — Vol. 29, Issue 9. — P. 839–850. doi: 10.1080/00908310500430901

## LITERATURA

1. Lvovich V. F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. — Wiley: Hoboken, 2012. — 368 p.
2. Barsoukov E., Macdonald J. R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications*. — Wiley: Hoboken, 2005.
3. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons, Hoboken — ISBN 978-0470041406, 2008. — 523 p.
4. Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors // *J Electrochem Soc*. — 2003. — Vol. 150. — P. A292–A300.
5. Buller S., Thele M., De Doncker R. W., Karden E. Impedance based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications // Conference record of the IEEE industry applications conference, 38-th IAS annual meeting. —Piscataway. — 2003. — Vol. 3. — P. 1596–1600.
6. Wei T., Qi X., Qi Z. An improved ultracapacitor equivalent circuit model for the design of energy storage power systems // Proceedings of the international conference on electrical machines and systems. — Seoul. — 2007. — P. 69–73.
7. De Levie R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. — New York: Interscience, 1967. — 329 p.
8. Raistrick I. D., McHardy J., Ludwig F. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices* // Noyes Publications, Park Ridge: NJ, 1992. — P. 297–355.
9. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zang L. Progress of electrochemical capacitors electrode materials: A review // *International J. of hydrogen energy*. — 2009. — Vol. 34. — P. 4889–4899.
10. Fletcher S., Black V. J., Kirkpatrick I. // *J. Solid State Electrochem*. — 2014. — Vol. 18. — P. 1377–1387. doi: 10.1007/s10008-013-2328-4.
11. Song H. K., Hwang H. Y., Lee K. H., Dao L. H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes // *Electrochimica Acta*. — 2000. —

- Vol. 45, Issue 14. — P. 2241–2257. doi: 10.1016/s0013-4686(99)00436-3.
12. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* // Springer Science & Business Media, 2013. — 698 p. doi: 10.1007/978-1-4757-3058-6.
  13. Lidorenko N. S. *Vvedenie v molekulyarnuyu elektroniku*. — M.: Energoatomizdat, 1984. — 320 p.
  14. Bakhmatyuk B. P., Venhryna B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M., Kulyk Yu. O. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices // *Electrochimica Acta*. — 2007. — Vol. 52, Issue 24. — P. 6604–6611. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.053.
  15. Bakhmatyuk B. P., Venhryna B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors // *Journal of Power Sources*. — 2008. — Vol. 180, Issue 2. — P. 890–895. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.045
  16. Bakhmatyuk B. P. Hight-energy-density electrode on the basis of activated carbon material for hybrid supercapacitors // *Electrochimica Acta*. — 2015. — Vol. 163 — P. 167–173. doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.118.
  17. Bahmatyuk B. P., Kurepa A. S. Anionnij specifichnij efekt na poverhni aktivovanogo vugillya u sistemi superkondensatora // Fizichna inzheneriya poverhni. — 2011. — Vol. 9, No. 4. — P. 323–331.
  18. Produced by Norit Activated Carbon, CABOT Inc., <http://www.norit.com/>.
  19. Pohlmann S., Lobato B., Centeno T. A., Balducci A. The influence of pore size and surface area of activated carbons on the performance of ionic liquid based supercapacitors // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 15, Issue 40. — P. 17287–17294. doi: 10.1039/c3cp52909f.
  20. Lota G., Frackowiak E. Striking capacitance of carbon/iodide interface // *Electrochemistry Communications*. — 2009. — Vol. 11, Issue 1. — P. 87–90. doi: 10.1016/j.elecom.2008.10.026.
  21. Mianowski A., Owczarek M., Marecka A. Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. — 2007. — Vol. 29, Issue 9. — P. 839–850. doi: 10.1080/0090831050043090.