

РЕСУРСНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ В СУПЕРКОНДЕСАТОРАХ С ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Д.Е. Вервикишко, С.А. Кочанова, А.В. Долженко, И.А. Липатова, Е.И. Школьников

Дарья Евгеньевна Вервикишко*, Светлана Александровна Кочанова, Александр Владимирович Долженко, Ирина Александровна Липатова, Евгений Иосифович Школьников

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская, 13, стр. 2, Москва, Российская Федерация, 125412

E-mail: vitkina-darya@yandex.ru*, yanu-svetlanka@mail.ru, zverka34@mail.ru, 79167812892@yandex.ru, 2shkolnikov@ihed.ras.ru

Одним из достоинств суперконденсаторов по сравнению с аккумуляторами является их потенциально высокий ресурс. Ресурсная стабильность, как и саморазряд суперконденсатора с электродами из активированных углей зависят от многих факторов. Важнейшие из них это наличие примесей в электролите, в углеродных материалах и функциональные группы на поверхности электродных материалов. Авторами предложен перспективный углеродный материал – активированный уголь из древесины, полученный термохимическим синтезом. Достигнуты значения электрической емкости на уровне 160 Ф/г в составе суперконденсаторов с апротонным органическим электролитом (1М тетраэтиламмония тетрафторборат). Проведено исследование свойств разработанного активированного угля из древесины, имеющее целью проверку его ресурсных возможностей в составе суперконденсатора с органическим электролитом. Ресурсные испытания длились более 6,5 мес. На сегодняшний день достигнуто более миллиона циклов заряда – разряда при токе заряда 100 мА/см². Установлено, что функциональные группы оказывают большее влияние на ресурс суперконденсаторов. Для достижения высоких показателей ресурсной стабильности в разработанной технологии активации угля предусмотрена минимизация количества функциональных групп. Дополнительно проводилась термообработка угля после активации в среде аргона при повышенных температурах. Показано, что электрохимические характеристики суперконденсатора на всем протяжении ресурсных испытаний находятся на стабильном уровне. Таким образом, есть основания полагать, что устройства с данным активированным углем смогут непрерывно работать в течение большого периода времени, что особенно важно, например, для автономных систем, расположенных в труднодоступных местах.

Ключевые слова: суперконденсатор, ресурсная стабильность, активированный уголь, органический электролит

RESOURCE STABILITY OF ACTIVATED CARBON FROM WOOD IN SUPERCAPACITORS WITH ORGANIC ELECTROLYTE

D.E. Vervikishko, S.A. Kochanova, A.V. Dolzhenko, I.A. Lipatova, E.I. Shkolnikov

Daria E. Vervikishko*, Svetlana A. Kochanova, Alexander V. Dolzhenko, Irina A. Lipatova, Evgeny I. Shkolnikov
Joint Institute of High Temperatures of RAS, Izhorskaya, 13, b. 2, Moscow, 125412, Russia
E-mail: vitkina-darya@yandex.ru, yanu-svetlanka@mail.ru, zverka34@mail.ru, 79167812892@yandex.ru, 2shkolnikov@ihed.ras.ru

One of advantages of supercapacitors in comparison with batteries is their potentially high resource. Resource stability, as well as a supercapacitor self-discharge, depends on many factors. The most important of them are impurities in electrolyte, carbon materials and functional groups on their surface. Authors have offered perspective carbon material – the activated carbon from wood received by thermochemical synthesis. The electric capacity around 160 F/g is reached in supercapacitors with aprotic organic electrolyte (1M tetraethylammonium tetrafluoroborate). Authors have conducted the research of properties of the developed activated carbons from wood aiming to check resource opportunities supercapacitors with aprotic organic electrolyte. Resource tests lasted more than 6.5 months. Today more than one million cycles of a charge – discharge are reached at charge current of 100 mA/cm². It is established that functional groups have a great influence on a resource of supercapacitors. To achieve high levels of stability in the resource activation technology developed carbon is provided to minimize the number of functional groups. Heat treatment of carbons after activation in the environment of argon at the increased temperatures was in addition carried out. It is shown that electrochemical characteristics of the supercapacitor throughout resource tests are at the stable level. Thus, there are bases to believe that devices on the basis of this carbon will be able to work continuously during the large period of time that is especially important, for example, for the autonomous systems located in hard-to-reach spots.

Key words: supercapacitors, resource stability, activated carbon, organic electrolyte

Для цитирования:

Вервикишко Д.Е., Кочанова С.А., Долженко А.В., Липатова И.А., Школьников Е.И. Ресурсная стабильность активированных углей из древесины в суперконденсаторах с органическим электролитом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 43–49

For citation:

Vervikishko D.E., Kochanova S.A., Dolzhenko A.V., Lipatova I.A., Shkolnikov E.I. Resource stability of activated carbon from wood in supercapacitors with organic electrolyte. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 43–49

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы вызывают все больший интерес среди других электрохимических устройств. Это связано с возможностью достичь не только высоких значений удельной мощности, но электрической энергии [1-5]. Области применения данных устройств достаточно широки. Это и традиционная энергетика: для сглаживания пиковых нагрузок в сети и подавления флуктуаций на дизель-генераторных установках. Возможно их применение в тандеме с возобновляемыми источниками энергии для нивелирования импульсных нагрузок. Большие перспективы в системе тягового энергоснабжения железных дорог и метрополитена. Отдельным крупным направлением является

автотранспорт: повышение ресурса аккумуляторов, рекуперация энергии торможения, гарантированный запуск двигателя при низких температурах, реализация системы старт-стоп. Для того, чтобы занять свое место в данных областях промышленности, суперконденсатор (СК) должен обладать не только высокими удельными характеристиками, но ресурсной стабильностью. Изучению этого аспекта и посвящена данная работа.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Объектами исследования являются образцы двойнослойных суперконденсаторов из активированных углей, полученных из промышленного древесного угля (карбонизат). Метод получения углеродных материалов – термохимическая

активация [6-11]. В качестве активатора использовалась щелочь NaOH. Смесь сухой щелочи или ее раствора с карбонизатом подвергали пиролизу при температуре 600-850 °С продолжительностью 1,5-3 ч. Затем уголь деминерализовали раствором кислоты и отмывали до рН более 5, после чего высушивали.

Частицы активированного угля имели размер в диапазоне 1-40 мкм. Пик распределения приходился на 10 мкм. Гранулометрический анализ проводился с использованием лазерного дифрактометра ANALYSETTE 22 Compact (Fritsch, Германия).

Пористая структура синтезированного угля исследовалась адсорбционным методом Лимитированного испарения [12-14]. В качестве адсорбата в работе использовался бензол. Были получены распределения пор по размерам (РПР), определена удельная поверхность. Для суперконденсаторов с органическим электролитом (1 М тетраэтиламмония тетрафторборат) были специально синтезированы активированные угли, имеющие объем микро-мезопор на уровне 0,65-0,8 см³/г. Данный диапазон объема был выбран авторами как оптимальный после выполнения цикла работ в этом направлении [9, 10].

Частицам угля присуща слоистая структура. Характерный размер находится на уровне единиц микрона. Electrodes суперконденсаторов изготавливались методом каландрирования. В качестве связующего применялась суспензия фторопласта-4 в количестве 4-20 % масс. На рис. 1 представлена микрофотография изготовленного электрода суперконденсатора. Видно, что в процессе каландрирования происходит формирование нитей фторопласта, которые связывают частицы угля, делая электрод механически прочным. Частицы угля, как отмечалось выше, имеют неправильную угловатую форму. Круглые частицы, имеющие ровные границы (в центральной части фотографии), это, по всей видимости, частицы фторопласта, который по каким-то причинам не раскатался в нити. Они также скрепляют уголь, не давая ему рассыпаться, но вероятно, менее эффективно, чем в виде нитей.

Сборка экспериментальных макетных суперконденсаторов для испытания электродов из активированного угля осуществлялась по следующей технологии. Производилась предварительная сборка ламинатной конструкции, которая представляла собой ячейку с двух сторон закрытую ламинатом (тип 445E), для последующей герметизации. Внутри ячейки помещались два токосъемника из алюминиевой фольги с нанесенным на ней

адгезивом, между которыми располагался сепаратор из целлюлозной бумаги (толщиной 25 мкм).

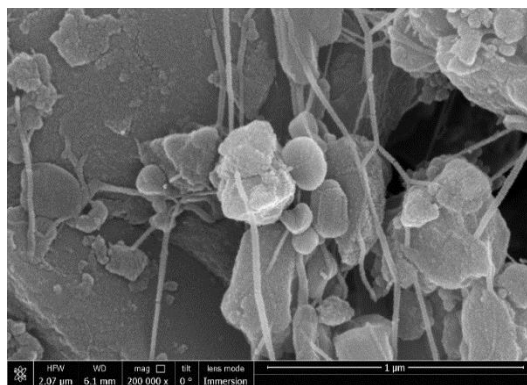


Рис. 1. Микрофотография электрода суперконденсатора из активированного угля, изготовленного методом каландрирования
Fig. 1. Photo of supercapacitor electrode from the activated carbon made by calenders

Конструкция ламинировалась с одной стороны и помещалась в сушильный шкаф на 2 ч при температуре 60 °С. Два прокатанных электрода размером 3×3 см помещались в вакуумную печь для обработки при температуре 250 °С в течение 2 ч для удаления влаги из пор образцов. Дальнейшая сборка макетных СК проходила в сухом боксе в атмосфере аргона при комнатной температуре. Обработанные электроды зеркально помещались на фольгу с адгезивом, производилась запайка конструкции СК еще с двух сторон. В полученный карман заливался апротонный электролит: 1 М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората (Et₄NBF₄) в ацетонитриле. СК вакуумировался и герметизировался. Готовый макет СК плоскопараллельно фиксировался между прижимными пластинами под прессом давлением 5 атм.

Электрохимические испытания проходили следующим образом. Каждый макет в начале эксперимента подвергался циклированию в диапазоне 0-2500 мВ со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с и 20 мВ/с до стабилизации циклических вольтамперограмм. Затем производили измерения, при которых макет суперконденсатора заряжался и разряжался в двух гальваностатических режимах. Токи заряда и разряда подбирались таким образом, чтобы время разряда было около 10 и 200 с. Первый режим моделирует транспортное применение суперконденсаторов, в частности, для рекуперации энергии, поскольку 10 с – характерное время разгона и торможения автомобиля. Второй режим – 200 с разряда – соответствует достаточно малым токам, ниже которых емкость не зависит от тока, что позволяет оценить потенциальные свойства активированного угля, в частности, его максимальную емкость. Внутреннее со-

противление ячейки оценивалось по скачку напряжения за 0,1 с в начальный момент времени при заряде или разряде СК. Ресурсные испытания проводились током 100 мА/см² с дополнительной релаксацией после заряда в течение 10 с. Испытания продолжались непрерывно на протяжении 6,5 мес. К сожалению, часть полученных данных не была записана в связи со сбоем компьютера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что поверхностные функциональные группы (ПФГ) сильно влияют как на формирование электрической емкости, так и на ресурсную стабильность. В первом случае возможно положительное влияние за счет псевдоемкости. В то же время ресурс суперконденсаторов с большим количеством функциональных групп на поверхности электродных материалов достаточно низкий из-за протекания побочных реакций, которые являются главной причиной деградации СК с течением времени, вследствие разложения электролита с образованием газообразных и твердых продуктов, забивающих поры угля [15-20].

В данной работе было показано, что для достижения не только высоких электрохимических показателей, но и ресурсной стабильности необходимо проводить дополнительную обработку угля после активации. Для углей, полученных термохимическим синтезом из древесины, требуются температуры в диапазоне 800-950 °С. Точное значение температуры и времени обработки являются предметом ноу-хау разработанной технологии синтеза электродных материалов для суперконденсаторов. После термической обработки угля в среде аргона разрушаются углерод-кислородные связи и соответствующие ПФГ. Однако обработка такого типа приводит к снижению удельных электрохимических характеристик примерно на 10-15%. Такая «плата» неизбежна, если мы стремимся создать устройства с большим сроком службы. На рис. 2 приведены кумулятивные распределения пор по размерам для одного из образцов синтезированных углей: до и после термообработки. Макропоры (радиус более 200 Å) представляют собой промежутки между частицами. Мезопоры (2-200 Å) имеют незначительный объем и представляют собой дефекты на поверхности частиц. Основной объем пор образуют микропоры (радиус пор около 10-20 Å). Они сосредоточены внутри частиц угля и, по сути, представляют собой главным образом промежутки между графеновыми слоями. Стенки пор, по нашим оценкам [9], имеют толщины на уровне 2-5 графеновых слоев. Таким образом, зона пор с радиуса-

ми порядка 10-20 Å является «рабочей» для суперконденсаторов. Именно поверхность данных пор вносит основной вклад в формирование двойного электрического слоя и накопление энергии. Из графиков видно, что термообработка привела к небольшому уменьшению объема пор в диапазоне радиусов 10-20 Å, а значит и к уменьшению удельной поверхности. Поэтому падение электрохимических характеристик после термообработки угля является ожидаемым и объясняется в основном уменьшением удельной поверхности, на которой формируется двойной электрический слой.

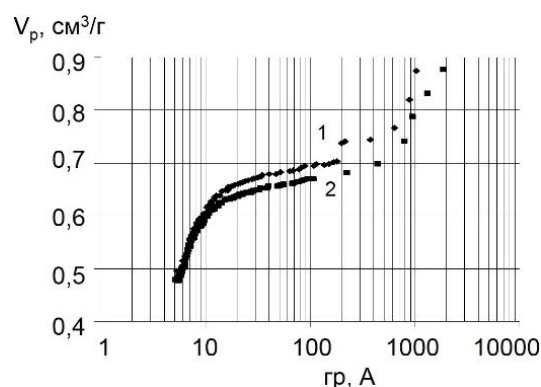


Рис. 2. Кумулятивные распределения пор по размерам для активированных углей из древесины. 1 – после активации, 2 – после термообработки

Fig. 2. Cumulative pore size distributions for activated carbons from wood. 1 – after activation, 2 – after heat treatment

Вопрос исходного сырья для активации требует отдельного изучения. Очевидно, что свойства активированного угля в значительной степени определяются свойствами исходного карбонизата. Это и тип древесины, и зоны ее произрастания, количество летучей фазы, наличие примесей тяжелых металлов и многое другое. Основным инструментом в данной работе является термогравиметрический анализ, который позволит сравнить различные типы сырья и выявить основополагающие критерии при его выборе. На рис. 3 представлены результаты термогравиметрического анализа для исходного карбонизата и активированного из него угля. Потеря массы в активированном угле составляет около 9% (32 мг), в сырье – около 20% (89 мг). Исходные навески различны. Наша цель подобрать (приготовить) такой карбонизат, который будет иметь не менее 82% углеродной фазы. В свою очередь уголь после активации, по нашим представлениям, должен иметь не более 2-5 % масс. летучих фракций, для чего по ходу технологических переработок необходимо минимизировать процесс окисления угля.

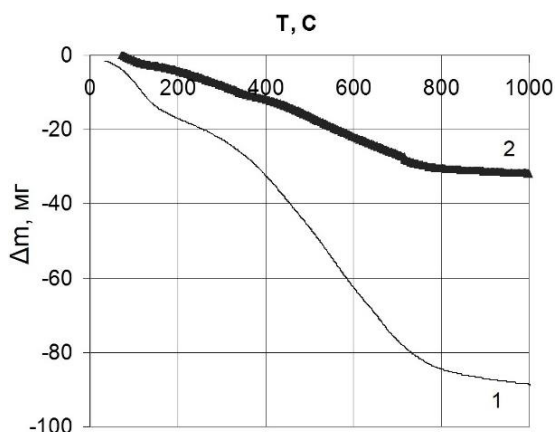


Рис. 3. Термогравиметрический анализ исходного сырья (1) и активированного угля (2)

Fig. 3. Thermogravimetric analysis of initial raw materials (1) and activated carbon (2)

Дополнительно в ходе разработки технологии исследовался вопрос влияния концентрации соляной кислоты, необходимой для деминерализации угля после активации. На рис. 4 приведены данные для 3, 5 и 10 процентной соляной кислоты. Из графиков видно, что использование 10% HCl позволяет добиться стабильных более высоких характеристик на протяжении 400000 циклов заряда – разряда. При меньшей концентрации наблюдается монотонное падение характеристик.

Основным результатом данной работы, полученным на основе проведенных исследований, является получение более 1000000 циклов заряда-разряда суперконденсатора в довольно жестком режиме с разработанным активированным углем из древесины.

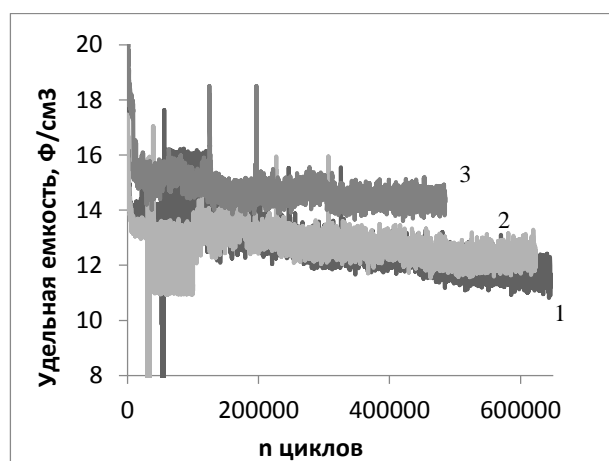


Рис. 4. Влияние концентрации соляной кислоты, используемой для деминерализации угля, на ресурсные характеристики. 3% - 1, 5% - 2, 10% - 3

Fig. 4. Influence of concentration of the hydrochloric acid used for carbon demineralization on resource characteristics. 3% - 1, 5% - 2, 10% - 3

На рис. 5 представлено сравнение полученных результатов для угля из древесины и коммерческого угля марки GMCCC61255 (Китай). Последний был выбран в связи с тем, что на сегодняшний день уже используется в промышленном производстве суперконденсаторов и демонстрирует высокую ресурсную стабильность. 400000 циклов заряда-разряда является неплохим результатом, однако электрохимические характеристики на уровне 60-63 Ф/г (12 Ф/см³) достаточно низкие.

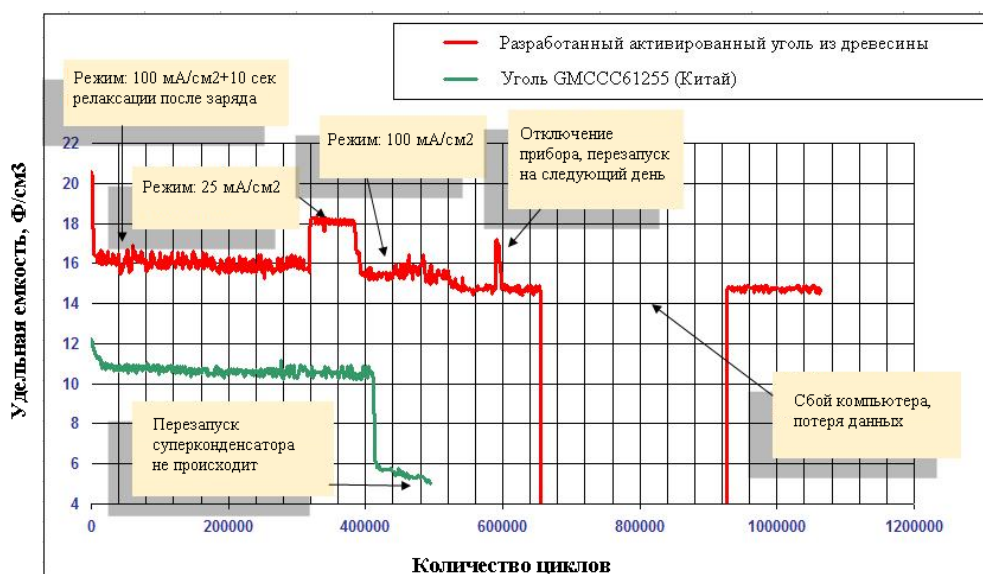


Рис. 5. Ресурсная стабильность активированного угля из древесины в сравнении с коммерческим аналогом

Fig. 5. Resource stability of activated carbon from wood in comparison with a commercial analog

Многие другие образцы коммерческих активированных углей имеют более высокие удельные характеристики, но наблюдается их стремительное падение уже после первых тысяч циклов заряда-разряда, что делает нецелесообразным их применение в суперконденсаторах без дополнительной обработки. Активированный уголь из древесины, представленный на рис. 5, обладал до циклирования удельной емкостью около 134 Ф/г (20,7 Ф/см³). Данное значение не является предельным для материалов такого типа. Лучшие образцы синтезированных авторами углей демонстрировали удельную емкость около 160 Ф/г.

Таблица

Сравнение электрохимических характеристик активированных углей для суперконденсаторов
Table. Comparison of electrochemical characteristics of activated carbons for supercapacitors

	АУ из древесины	GMCCC61255 (Китай)
Удельная емкость, Ф/г	134	60
Удельная емкость, Ф/см ³	20,7	11,7
Количество циклов	1100000	400000
КПД	95-97%	94-97%
Сопrotивление, мОм	135	190

Быстрое первоначальное падение характеристик в ходе циклирования, по нашему мнению, зависит как от поверхностных свойств (количества ПФГ) и пористой структуры угля, заполняе-

мой твердым осадком, так и от чистоты электролита, включая следы воды.

Сравнение других электрохимических характеристик приведено в таблице.

Высокая электрическая емкость и ресурсная стабильность делают разработанный активированный уголь из древесины перспективным материалом для суперконденсаторов.

ВЫВОДЫ

Разработан активированный уголь на основе древесины, обладающий высокими удельными электрохимическими характеристиками и ресурсной стабильностью. Продемонстрирован ресурс более 1100000 циклов заряда-разряда суперконденсатора на основе данного угля.

Достичь таких показателей стало возможным благодаря управляемому синтезу данных углеродных материалов и возможности дополнительного термического воздействия после активации. По результатам цикла работ определены оптимальные режимы синтеза активированных углей для суперконденсаторов с водным и органическим электролитами, необходимые температуры для обработки материалов в среде аргона после активации.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu A., Chabot V., Zhang J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications. Taylor & Francis Group, LLC. 2013. P. 377.
2. Xu B., Wu F., Chen R., Cao G., Chen S., Zhou Z., Yang Y. Highly mesoporous and high surface area carbon: A high capacitance electrode material for EDLCs with various electrolytes. *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. P. 795-797.
3. Frackowiak E. Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V. 17. N 6. P. 1074-1082.
4. Simon. P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature. Materials.* 2008. V. 7. P. 845-854.
5. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volkovich Yu.M. Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. N.J.: Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher. 2015. 372 p.
6. Dobele G., Volperts A., Zhurinsh A., Vervikishko D., Shkolnikov E., Ozolinsh J. Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with sulfuric acid electrolyte. *Holzforschung.* 2017. 71(7-8). P. 591-598. DOI: 10.1515/hf-2016-0183.
7. Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И., Янилкин И.В., Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. Влияние режимов синтеза активированного угля из древесины на его пористую структуру и удельные характеристики двойнослойных суперконденсаторов с электролитом на основе серной кислоты. *Электрохимия.* 2017. Т. 53. Вып. 5. С. 1-11. DOI: 10.7868/S0424857017050164.

REFERENCES

1. Yu A., Chabot V., Zhang J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications. Taylor & Francis Group, LLC. 2013. P. 377.
2. Xu B., Wu F., Chen R., Cao G., Chen S., Zhou Z., Yang Y. Highly mesoporous and high surface area carbon: A high capacitance electrode material for EDLCs with various electrolytes. *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. P. 795-797.
3. Frackowiak E. Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V. 17. N 6. P. 1074-1082.
4. Simon. P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature. Materials.* 2008. V. 7. P. 845-854.
5. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volkovich Yu.M. Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. N.J.: Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher. 2015. 372 p.
6. Dobele G., Volperts A., Zhurinsh A., Vervikishko D., Shkolnikov E., Ozolinsh J. Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with sulfuric acid electrolyte. *Holzforschung.* 2017. 71(7-8). P. 591-598. DOI: 10.1515/hf-2016-0183.
7. Vervikishko D.E., Shkol'nikov E.I., Yanilkin I.V., Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. Effect of the conditions of activated carbon synthesis from wood on its porous structure and the specific characteristics of double layer supercapacitors with a sulfuric acid-based electrolyte. *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. N 5. P. 500-508. DOI: 10.1134/S1023193517050159.

8. **Volperts A., Dobele G., Zhurinsh A., Vervikishko D., Shkolnikov E., Ozolinsh J.** Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with a sulfuric acid electrolyte. *New carbon materials*. 2017. V. 32. N 4. DOI: 10.1016/S1872-5805(17)60125-2.
9. **Янилкин И.В., Саметов А.А., Атаманык И.Н., Вольперт А., Добеле Г.В., Журилова М.А., Григоренко А.А., Колокольников В.Н., Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И.** Пористая структура и электрическая емкость углей из древесины в водном и органическом электролите. *Журн. приклад. химии*. 2015. Т. 88. Вып. 7. С. 1066-1076.
10. **Dobele G., Volperts A., Telysheva G., Zhurinsh A., Vervikishko D., Sametov A., Shkolnikov E., Ozolinsh J.** Wood-based activated carbons for supercapacitors with organic electrolyte. *Holzforschung*. 2015. 69(6). P. 777-784. DOI: 10.1515/hf-2014-0272.
11. **Вервикишко Д.Е., Янилкин И.В., Добеле Г.В., Вольперт А., Атаманык И.Н., Саметов А.А., Школьников Е.И.** Активированный уголь для электродов суперконденсаторов с водным электролитом. *Теплофиз. выс. темпер.* 2015. Т. 53. № 5. С. 1–8. DOI: 10.7868/S0040364415050270.
12. **Школьников Е.И., Виткина (Вервикишко) Д.Е.** Особенности нанопористой структуры углеродных материалов. Метод лимитированного испарения. *Теплофиз. выс. темпер.* 2010. Т. 48. № 6. С. 854-861.
13. **Shkolnikov E., Sidorova E., Malakhov A., Volkov V., Julbe A., Ayral A.** Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique. *Adsorption*. 2011. V. 17(6). P. 911. DOI: 10.1007/s10450-011-9368-9.
14. **Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., Vervikishko D.E., Grigorenko A.V.** Handbook of Functional Nanomaterials. Volume 2 - Characterization and Reliability. Chap. 3. Enhanced Method for Study of Materials Nanoporous Structure. 2014.
15. **Киселева Е., Янилкин И., Григоренко А., Школьников Е., Вальяно Г.** Изучение ресурсной стабильности углей в составе электродов суперконденсаторов с органическим электролитом. *Электрохимия*. 2017. № 11. С. 1403-1410. DOI: 10.7868/S0424857017110019.
16. **Kurzweil P., Chwistek M.** Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products. *J. Power Sources*. 2008. V. 176. P. 555. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.070.
17. **Azais P., Duclaux L., Florian P., Massiot D., Lillo-Rodenas M.-A.** Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *J. Power Sources*. 2007. V. 171. P. 1046. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.001.
18. **Bleda-Martinez M.J., Macia-Agullo J.A., Lozano-Castello D., Morallon E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.** Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon*. 2005. V. 43. Iss. 13. P. 2677-2684.
19. **Lota G., Centeno T.A., Frackowiak, Stoeckli F.** Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 2210-2216.
20. **Lozano-Castello D., Marko-Lozar J.P., Bleda-Martinez M.J., Montilla F., Morallon E., Linares-Solano A., Cazorla-Amoros D.** Relevance of porosity and surface chemistry of superactivated carbons in capacitors. *Tanso*. 2013. N 256. P. 41-47.
8. **Volperts A., Dobele G., Zhurinsh A., Vervikishko D., Shkolnikov E., Ozolinsh J.** Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with a sulfuric acid electrolyte. *New carbon materials*. 2017. V. 32. N 4. DOI: 10.1016/S1872-5805(17)60125-2.
9. **Yanilkin I.V., Sametov A.A., Atamanyuk I.N., Volpert A., Dobele G.V., Zhurilova M.A., Grigorenko A.A., Kolokol'nikov V.N., Vervikishko D.E., Shkolnikov E.I.** Porous structure and electrical capacitance of charcoals in aqueous and organic electrolytes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 7. P. 1157–1167. DOI: 10.1134/S1070427215070095.
10. **Dobele G., Volperts A., Telysheva G., Zhurinsh A., Vervikishko D., Sametov A., Shkolnikov E., Ozolinsh J.** Wood-based activated carbons for supercapacitors with organic electrolyte. *Holzforschung*. 2015. 69(6). P. 777-784. DOI: 10.1515/hf-2014-0272.
11. **Vervikishko D.E., Yanilkin I.V., Atamanyuk I.N., Sametov A.A., Shkolnikov E.I., Dobele G.V., Volperts A.** Activated carbon for supercapacitor electrodes with an aqueous electrolyte. *High Temperature*. 2015. V 53. N 5. P. 758-764. DOI: 10.1134/S0018151X15050272.
12. **Shkol'nikov E.I., Vitkina D.E.** Nanoporous structure characteristics of carbon materials for supercapacitors. Limited evaporation technique. *High Temperature*. 2010. V. 48. N 6. P. 815-822.
13. **Shkolnikov E., Sidorova E., Malakhov A., Volkov V., Julbe A., Ayral A.** Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique. *Adsorption*. 2011. V. 17(6). P. 911. DOI: 10.1007/s10450-011-9368-9.
14. **Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., Vervikishko D.E., Grigorenko A.V.** Handbook of Functional Nanomaterials. Volume 2 - Characterization and Reliability. Chap. 3. Enhanced Method for Study of Materials Nanoporous Structure. 2014.
15. **Kiseleva E., Yanilkin I., Grigorenko A., Shkolnikov E., Val'vano G.** The research of resource stability of carbons as a part of supercapacitor electrodes with organic electrolyte. *Electrokhimiya*. 2017. N 11. P. 1403-1410 (in Russian). DOI: 10.7868/S0424857017110019.
16. **Kurzweil P., Chwistek M.** Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products. *J. Power Sources*. 2008. V. 176. P. 555. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.070.
17. **Azais P., Duclaux L., Florian P., Massiot D., Lillo-Rodenas M.-A.** Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *J. Power Sources*. 2007. V. 171. P. 1046. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.001.
18. **Bleda-Martinez M.J., Macia-Agullo J.A., Lozano-Castello D., Morallon E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.** Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon*. 2005. V. 43. Iss. 13. P. 2677-2684.
19. **Lota G., Centeno T.A., Frackowiak, Stoeckli F.** Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 2210-2216.
20. **Lozano-Castello D., Marko-Lozar J.P., Bleda-Martinez M.J., Montilla F., Morallon E., Linares-Solano A., Cazorla-Amoros D.** Relevance of porosity and surface chemistry of superactivated carbons in capacitors. *Tanso*. 2013. N 256. P. 41-47.

Поступила в редакцию (Received) 15.06.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 22.10.2018