

08,12

Новые нанопористые биоуглероды с примесью железа и кремния: синтез, свойства, применение для суперконденсаторов

© Р.Я. Швец¹, И.И. Григорчак¹, А.К. Борисюк¹, С.Г. Швачко¹, А.И. Кондырь¹,
В.И. Балук¹, А.С. Курепа¹, Б.И. Рачий²

¹ Национальный университет „Львовская политехника“,
Львов, Украина

² Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника,
Ивано-Франковск, Украина

E-mail: shvets_roman@ukr.net

(Поступила в Редакцию 19 ноября 2013 г.
В окончательной редакции 10 апреля 2014 г.)

Рассмотрена задача сопряжения пористой структуры углеродных материалов с их электронным строением для достижения максимально эффективной работы двойного электрического слоя (ДЭС) — границы раздела с электролитом. Исходным материалом для получения активированного угля служили волокна льна и хвоща полевого. Изучено влияние введения железосодержащей примеси в исходное льняное сырье, а также естественного наличия кремния в структуре хвоща на параметры емкостного накопления энергии. Исследование вольт-фарадных характеристик ДЭС, магнитных свойств и спектроскопия комбинационного рассеяния света позволили предложить механизм, объясняющий полученные данные.

1. Введение

Сегодняшнее развитие электроавтомобилестроения и альтернативной энергетики актуализировало задачу создания эффективных высокоомощных систем аккумулирования и хранения энергии. Приложенные значительные усилия в этом направлении хоть и позволили повысить рабочее напряжение единичных элементов литий-ионных аккумуляторов до 4.5–4.7 В [1,2], однако их удельная мощность остается на низком уровне. Преодоление этой проблемы может быть достигнуто применением так называемых суперконденсаторов (СК) с емкостным или псевдоемкостным механизмом накопления энергии. Однако залогом успеха на этом пути является обеспечение сочетания оптимальной пористой структуры с соответствующим электронным строением материала, которая обеспечивала бы деблокирование емкости Гельмгольца емкостью области пространственного заряда в твердом теле. Сущность этой задачи отображена на рис. 1. Из эквивалентной электрической схемы следует, что измеряемая емкость неметаллического материала суперконденсатора представляет собой емкость последовательно соединенных трех емкостей — области пространственного заряда в твердом теле (C_{SC}), плотной части двойного электрического слоя, или емкости слоя Гельмгольца (C_H) и емкости диффузионной части двойного электрического слоя, или емкости слоя Гюи–Чепмена (C_G). В используемом растворе электролита $C_G \gg C_H$ и C_{SC} , так что суммарная емкость определяется соотношением

$$C^{-1} = C_{SC}^{-1} + C_H^{-1}. \quad (1)$$

Из него следует, что для материала суперконденсатора важно, чтобы геометрическая гельмгольцевая

емкость (зависящая от площади активной поверхности в данном растворе электролита) не была блокирована емкостью области пространственного заряда в твердом теле, определяемая в соответствии с [3] соотношением

$$C_{SC} = e_0 \{ \epsilon_{SC} \epsilon_0 D(E_F) \}^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

где e_0 , ϵ_0 , ϵ_{SC} , $D(E_F)$ — заряд электрона, электрическая постоянная, диэлектрическая проницаемость твердого тела и плотность состояний в нем на уровне Ферми соответственно. Указанная проблема блокирования практически отсутствует для металлических электродов, но актуальна для углеродных, поскольку в них радиус экранирования Томаса–Ферми может составлять достаточно большое значение. Именно обеспечение большого

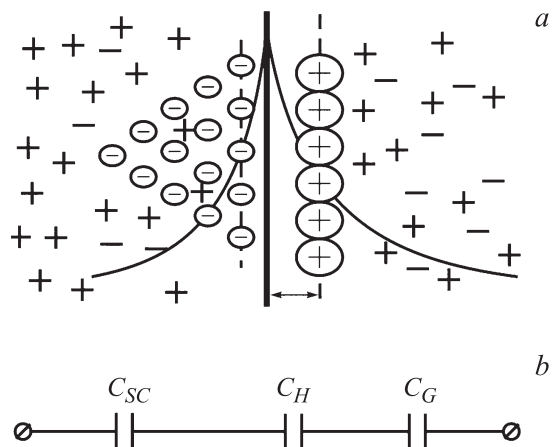


Рис. 1. Модель двойного электрического слоя для неметаллических электродов — а) и соответствующая ей упрощенная эквивалентная электрическая схема — б).

значения C_{SC} является в большинстве случаев приоритетным по отношению к развитию сверхбольшой площади активной поверхности не только с точки зрения емкостных характеристик [4], но и с позиций мощностных параметров.

Используемые с этой целью известные химические методы модификации пористой структуры [5–9] не дают одновременного необходимого изменения электронного строения.

Решение задачи сопряжения необходимой пористой структуры с соответствующим электронным строением предусматривает, во-первых, выбор исходного сырья определенного вида и, во-вторых, поиск режимов проведения процессов карбонизации и активации, обеспечивающих сочетание оптимальных структуры пористости и электронного строения получаемого угля. Поэтому чрезвычайно важной оказалась бы возможность реализации такого технологического подхода, который обеспечивал бы возможность модификации активированного угля в заданном направлении на стадии его получения. В условиях жестких требований рынка к стоимости одной фарады емкости и экологической безопасности, возникает необходимость отказа от применения вредных веществ в качестве исходного сырья для активационной карбонизации и прекурсоров для их модификации.

Пожалуй, одним из первых шагов решения этой триединой задачи и является данная работа, поскольку преимущественный массив работ по совершенствованию активных материалов суперконденсаторов необоснованно связывается только с модификацией их пористой структуры [10–13] или с привитием к поверхности определенных функциональных редокс-групп [14–16] без должного внимания к обеспечению нужного электронного строения и минимизации вредного воздействия на окружающую среду.

2. Концептуальные положения и методика эксперимента

По своей сути вышеуказанные два аспекта проблемы тесно связаны между собой, поскольку, как известно [14], структура исходного сырья определяет пористость строения полученного из нее активированного угля и, как правило, его электронные свойства. В то же время, направленное изменение электронного строения активированного угля, очевидно, целесообразнее проводить одновременно с активационной карбонизацией, но для этого необходима подходящая структура исходного сырья. Сегодня известными классами исходного сырья природного происхождения для активационной карбонизации является гидратцеллюлоза [17], древесина [8], фруктовые косточки [18]. Однако их текстура не способствует эффективной аккомодации в своей внутренней микроструктуре определенных легирующих ингредиентов, которые уже на стадии карбонизации обеспечивают необходимое электронное строение получаемого

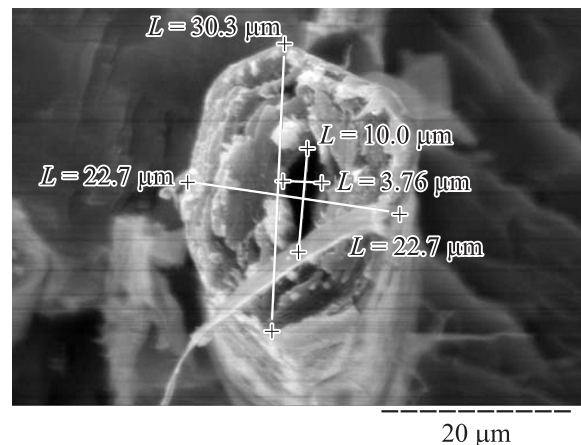


Рис. 2. Электронномикроскопическое изображение сечения волокна льна.

нанопористого биоуглерода. Поэтому, исходя именно из последнего факта, нами в качестве исходного сырья выбран лён, имеющий структурные каналы для сорбции легирующих добавок (рис. 2). Возможен и другой подход — в качестве исходного сырья выбрать такое, которое содержит изначально в себе нужную примесь. Таким биосырьем может служить хвощ полевой, который содержит значительное количество накопленного естественным путем кремния.

В связи с этим естественно возникает вопрос о выборе вида примеси. Вероятно, здесь главным критерием выступает обеспечение ей повышенной плотности состояний на уровне Ферми (естественно при условии ее растворения), так как в этом случае рост C_{SC} благоприятствует разблокированию гельмгольцевой емкости. Известно, что такими свойствами обладают, в частности железо, как $3d$ -элемент [19], и кремний в углероде [20].

Для обеспечения возможности эффективной интрузии легирующего компонента при формировании угля процесс карбонизации и активации льняных волокон был объединен в одной операции в автоклаве, заполненном водой с заданным содержанием сульфата железа. Процесс проводили при температуре 780°C и различных временных режимах. Клапанная система ограничивала давление внутри автоклава на уровне 20 atm . Аналогичным способом проводили активационную карбонизацию и травы хвоща, но без применения легирующего агента.

Рентгеноструктурный анализ проводили на модернизированном дифрактометре ДРОН-3М. Использовали кобальтовый анод ($\lambda_{K\alpha} = 1.7902 \text{ nm}$) с графитовым монохроматором.

Магнитные измерения выполняли с помощью магнитометра с вибрирующим образцом [21]. В фазовом магнитном анализе используют свойства ферромагнетиков, которые они приобретают в сильных магнитных полях — в состоянии технического насыщения. Слабая зависимость намагниченности насыщения и точки Кюри от состояния напряженности, формы и степени

дисперсности ферромагнетика позволяет использовать эти физические параметры как свойства фазы. Если в рентгеноструктурном анализе классификацию фаз системы проводят с кристаллографическими параметрами решетки, то в магнитном фазовом анализе с этой целью применяют магнитные свойства фаз (намагниченность насыщения I_S и температуры Кюри Θ_C) [22]. Однозначность этих величин значительно облегчает исследование систем, в которых напряженность фаз, их дисперсность и форма меняются в широких пределах. Именно факторы, которые сильно влияют на результаты количественного рентгеновского анализа, в магнитном фазовом анализе практически не влияют на результаты исследования.

Для изучения фрактального строения материалов использовали метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS). Эксперименты проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), монохроматизированном отражением от плоскости (111) монокристалла Ge в режиме прохождения пучка рентгеновских лучей. Для ограничения зоны паразитного рассеяния монокристаллом-монохроматором и уменьшения фона перед образцом и детектором устанавливали щелевые устройства с перемещением $\pm 4 \text{ mm}$ перпендикулярно направлению рентгеновского пучка. Использование совершенного монокристалла Ge и коллимационной системы первичного и рассеянного излучения позволило проводить измерения спектров малоуглового рассеяния, начиная от значений волнового вектора $s = 0.001 \text{ nm}^{-1}$. Перед детектором устанавливали щель шириной 0.1 mm , что соответствует пространственному разделению $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$. Регистрацию рассеянного излучения выполняли в режиме сканирования в угловом интервале $0.25\text{--}4.00^\circ$ с шагом 0.05° , время экспозиции — 100 s . Для получения дифракционных кривых в широком угловом интервале перед детектором устанавливали щель шириной 1.00 mm .

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения. Импедансные измерения выполняли в частотном диапазоне $10^{-3}\text{--}10^6 \text{ Hz}$ с помощью измерительного комплекса „AUTOLAB/PGSTAT-100“ фирмы „ECO CHEMIE“ (Голландия), укомплектованного компьютерными программами FRA-2 и GPES. Построение импедансных моделей осуществляли в среде программного пакета ZView 2.3 (Scribner Associates). Циклические вольтамперограммы электрохимических ячеек записывали со скоростью развертки напряжения 0.01 V/s . Гальваностатические циклы заряд–разряд обеспечивали электронным гальваностатическим устройством.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных технологических экспериментов показали, что для льняных волокон оптималь-

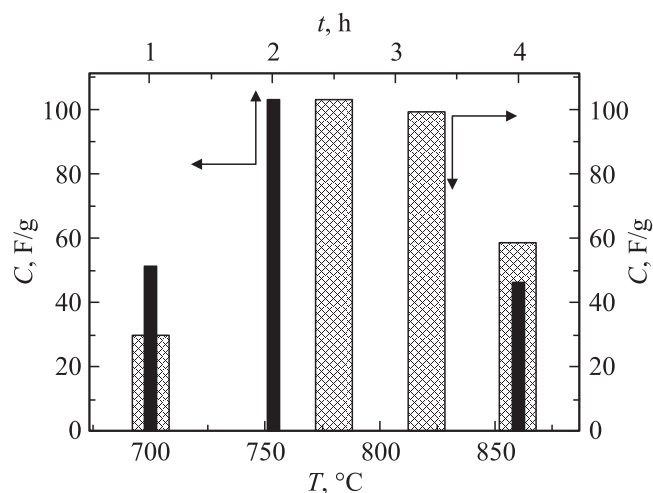


Рис. 3. Зависимость удельной емкости активированного биоуглерода из льняного волокна от параметров режима активационной карбонизации. Широкие серые столбцы указывают на зависимость удельной емкости от температуры, а узкие черные — от продолжительности процесса.

ная продолжительность процесса активационной карбонизации при температуре 780°C составляет 120 min , после которой удельная емкость нелегированного биоуглерода является самой высокой и достигает 103 F/g (рис. 3). Гальваностатические циклы зарядки / разрядки активированного угля торговой марки „Norit Supra“ и нанопористого угля с льняного волокна до и после FeSO_4 -модификации, приведенные на рис. 4, указывают на значительное увеличение удельной емкости материала после легирования железом. Она достигает значения 130 F/g , что на 30% превышает соответствующее значение как нелегированного льняного биоуглерода, так и распространенного на рынке активированного угля торговой марки „Norit Supra“. На рис. 5 приведены диаграммы Найквиста для льняного активированного угля, полученного без легирующих примесей и при их наличии, а на вставке к нему — эквивалентная электрическая схема без наложения постоянного напряжения смещения (после легирования равновесный электродный потенциал смещается в отрицательный, относительно хлор-серебряного электрода сравнения интервал на 0.12 V). Как видно, электрическая схема представляет собой двухблочную модель Войта, в которой первый блок соответствует трансмиссионной схеме де Леви [23], а второй моделирует емкость области пространственно-го заряда в твердой фазе.

Для выяснения природы наблюдаемых изменений электрохимического поведения льняного биоуглерода легированием, прежде всего надо установить вызванную им модификацию физических свойств.

Для впервые синтезированного нами нанопористого биоуглерода из льна наблюдается формирование объемной фрактальной структуры, на что указывает значение показателя наклона $n = 2.75$ ($1 < n < 3$) [24].

Положение минимумов на $C(U)$ -характеристиках

Материал	NORIT SUPRA DLC	Биоуглерод из льна	Допированный биоуглерод из льна
Положения минимумов на $C(U)$ -зависимостях (относительно хлор-серебряного электрода сравнения), V	-0.42	-0.38	-0.29

Фрактальная размерность равна $D_v = n = 2.75$. Можно предположить, что эта структура формируется вследствие агрегации углеродных кластеров, диаметр которых приближается к $d \approx 2L_c$ (L_c — корреляционный радиус, который можно считать за нижнюю границу самоподобности фрактального агрегата). Для него максимум

функции распределения пор за их размерами приходится на окрестность 3.8 nm, а площадь активной поверхности составляет 1476 m²/g [24]. Как следует из рис. 4, несмотря на меньшую площадь активной поверхности с NORIT SUPRA DLC (1476 против 1900 m²/g), биоуглерод из льна обеспечивает не меньшую (а может быть и большую) удельную емкость. Во всяком случае это свидетельствует о более существенном блокировании гельмгольцевой емкости в прототипе. Но еще более интересным является результат для льняного легированного биоуглерода: при уменьшении площади активной поверхности до ~ 1200 m²/g удельная емкость возрастает на 30%, демонстрируя тем самым, увеличение $D(E_F)$. Подтверждение этого находим с помощью компьютерной параметрической идентификации эквивалентной схемы (вставка к рис. 5), в виде вольт-фарядных зависимостей для емкости области пространственного заряда [18]. Положения минимумов на них представлены в таблице. Видно, что минимумы на вольт-фарядных характеристиках по сравнению с NORIT SUPRA DLC сдвигаются в положительную область потенциалов. Тогда [3,25]

$$\tilde{\mu}_E = F - e\varphi_S, \tag{3}$$

Рис. 4. Гальваностатические циклы зарядки/разрядки двойного электрического слоя на границе раздела 30 wt% водного раствора KOH с нанопористым углем с льняного волокна до (2) и после (3) FeSO₄-модификации. 1 — с активированным углем торговой марки „Norit Supra“.

где e — заряд электрона, $\tilde{\mu}_E$ — химический потенциал каждого из материалов в электролите, F — соответствующие положения уровня Ферми, а φ_S — значения потенциала, которому соответствует минимум на $C(U)$ -характеристике.

Поскольку электролит остается неизменным, то

$$\tilde{\mu}_{E1} = \tilde{\mu}_{E2} \quad F_1 - e\varphi_{S2} = F_2 - e\varphi_{S2},$$

откуда определяем смещения уровня Ферми

$$F_2 - F_1 = e(\varphi_{S2} - \varphi_{S1}), \tag{4}$$

где индексы 1 и 2 указывают на исходный и легированный материал соответственно.

Таким образом, в связи с положительным значением смещения делаем вывод о том, что легирование железом приводит к смещению уровня Ферми в энергетическую область с большей плотностью состояний.

Анализ пиков на дифракционных кривых активированного угля, модифицированного FeSO₄ (рис. 6), указывает на наличие двух кристаллических фаз — цементита Fe₃C и магнетита Fe₃O₄. Обе фазы имеют ферромагнитные свойства. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения активированного угля, модифицированного FeSO₄, характеризуется наличием перегиба при нагревании в окрестности 250°C (рис. 7),

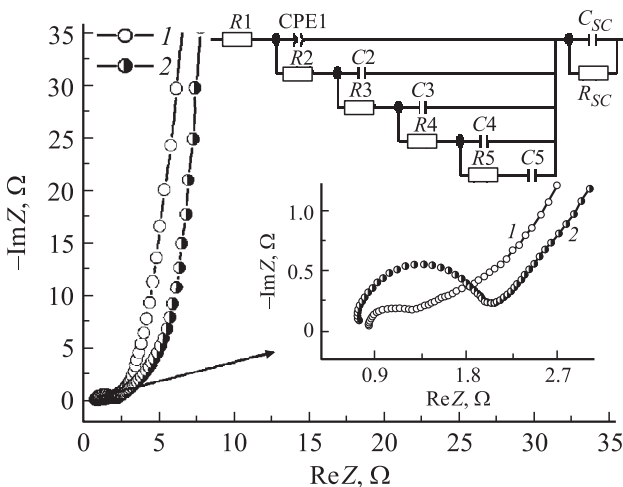
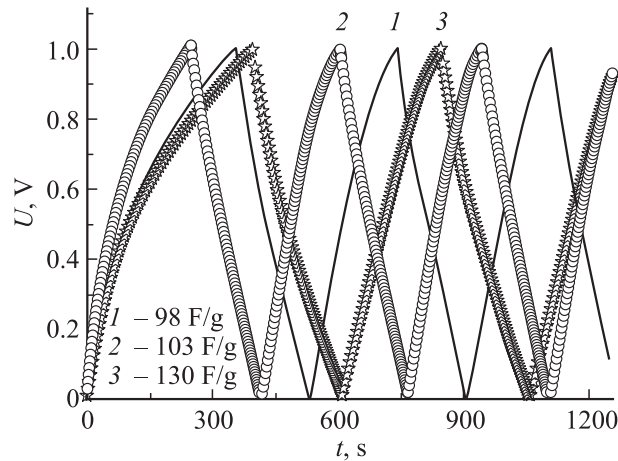


Рис. 5. Диаграммы Найквиста для льняного нелегированного биоуглерода (1) и легированного „in-situ“ сульфатом железа (2). На вставке — эквивалентная электрическая схема, моделирующая годографы импеданса.

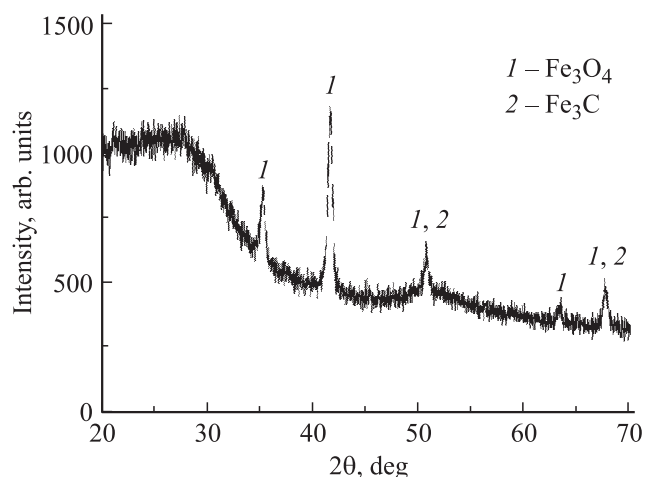


Рис. 6. Спектр рентгеновской дифракции активированного угля, полученного карбонизацией льняного волокна, модифицированного FeSO_4 .

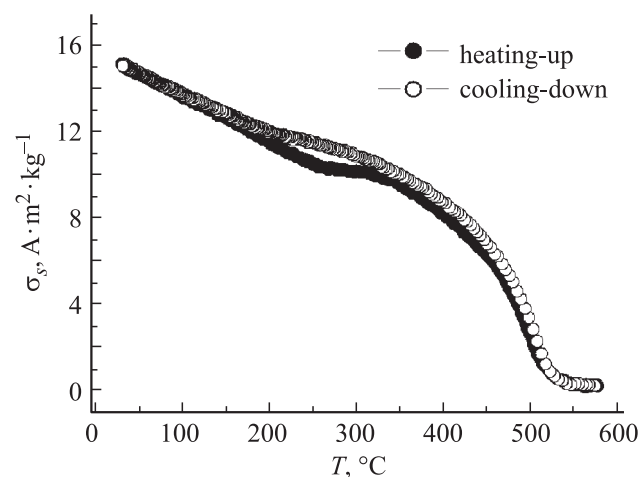


Рис. 7. Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения активированного угля, полученного карбонизацией льняных волокон, модифицированных FeSO_4 .

вызванного, очевидно, магнитным превращением цементита. Несоответствие температуры Кюри цементита при нагревании исследуемого материала значениям литературных данных, которые составляют $210\text{--}220^\circ\text{C}$ [22,26], может быть вызвано условиями его образования — высоким давлением при высоких температурах. В работе [27] при исследовании влияния высоких давлений и температур на процессы формирования карбидов в системе железо–углерод показано, что в условиях высоких температур и давления образуются карбиды с высокими значениями температур магнитного перехода — до 250°C .

Магнитометрическими исследованиями влияния введения железосодержащей примеси на свойства активированного угля, синтезированного в интервале $800\text{--}950^\circ\text{C}$ в кварцевом реакторе при нормальном давлении и модифицированного железом с помощью ферроцена [28]

установлено наличие цементита с температурой магнитного перехода 210°C .

Температурная зависимость намагниченности исследуемого активированного угля, полученного карбонизацией льняных волокон, модифицированных FeSO_4 (рис. 7), при нагревании до точки перегиба, соответствующей температуре Кюри цементита является суммой температурных зависимостей намагниченностей насыщения двух фаз — цементита и магнетита. При дальнейшем нагревании ход намагниченности исследуемого материала определяется температурной зависимостью намагниченности насыщения магнетита с температурой магнитного превращения 530°C . Экстраполяцией участка температурной зависимости от температур выше точки Кюри цементита до комнатной разделяли вклады фаз в общую намагниченность насыщения материала. Приняв значение удельных намагниченностей насыщения цементита $\sigma_c = 130 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ и магнетита $\sigma_m = 92 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ [26], вычислили содержание цементита и магнетита в активированном угле, модифицированном FeSO_4 , которые составили 33 и 12 wt.% соответственно. Кривая охлаждения имеет сходный характер с кривой нагрева, но температура магнитного преобразования цементита составляет 210°C , что соответствует литературным данным. Очевидно, особенности структуры цементита, обусловленные действием высокого давления и температуры в процессе его образования, нивелируются при нагревании во время измерений. Значения суммарной удельной намагниченности фаз при комнатной температуре после охлаждения совпадают с исходными.

В технологическом обеспечении этого подхода важно, чтобы количество примеси сильно бы не уменьшало площадь активной поверхности углерода. Из данных измерений температурной зависимости следует, что количество примеси после FeSO_4 -допирования не превышает 15 wt%, и составляет значительно меньшее значение в пересчете на объемное содержание. Иными словами, увеличение C_{SC} должно превалировать над уменьшением Гельмгольцевой емкости, что и достигнуто нами.

Очевидно, что магнетит не вносит вклада в повышение удельной емкости неферрадеевского накопления заряда в двойном электрическом слое на границе раздела с раствором электролита. Тогда оно достигается за счет формирования цементита, вследствие повышения плотности состояний на уровне Ферми, и, таким образом, повышение емкости области пространственного заряда в твердой фазе C_{SC} (см. вставку на рис. 5).

В результате активационной карбонизации второго вида природного сырья — хвоща полевого, получается биоуглерод уникального наногибридного строения — нанопористый активированный углерод с вкрапленными наносферами кремния (рис. 8). В 30 wt% водном растворе гидроксида калия этот углерод обладает высокой (практически 100%) кулоновской эффективностью зарядно/разрядных гальваностатических циклов, обеспечивая удельную емкость 80 F/g . На рис. 9

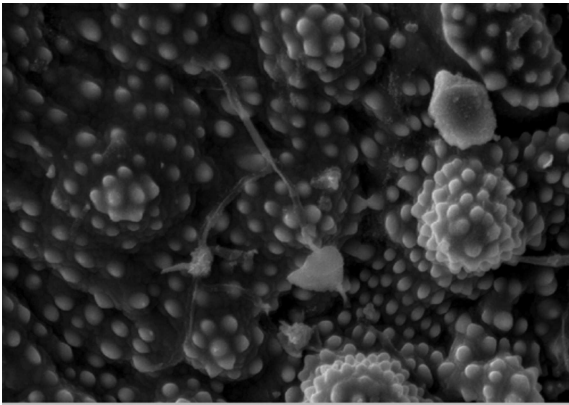


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение нанопористого биоуглерода, полученного активационной карбонизацией травы хвоща полевого.

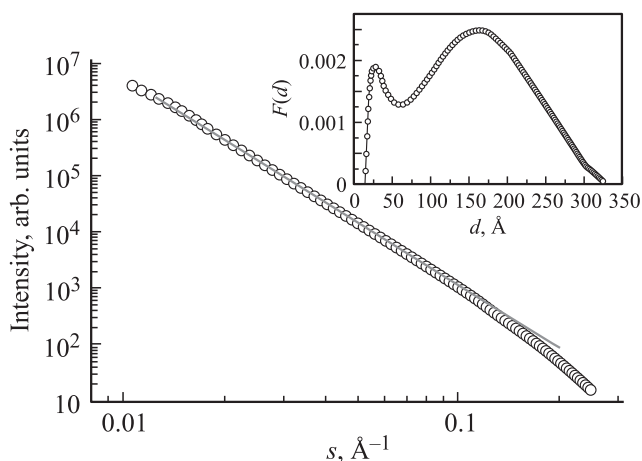


Рис. 9. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от волнового вектора. На вставке — функция объемного распределения пор по их размерам.

приведена кривая интенсивности малоуглового рассеяния хвощевого биоуглерода. Как видно, в широком интервале значений волнового вектора $[s_0, s_{\max}]$ ($s_{\max} = 0.0327 \text{ nm}^{-1}$ — наибольшее его значение в эксперименте) наблюдается четко выраженный участок линейной зависимости $\lg(I(s))$ от $\lg(s)$, наклон которого $n = 3.7$ ($3 < n < 4$) свидетельствует о рассеянии двухфазной пористой системой, поверхность раздела фаз которой имеет фрактальный характер. Фрактальная размерность поверхности составляет $D_S = 6 - n = 2.3$. Отклонение от линейной зависимости на кривых интенсивности обусловлено в основном двумя причинами:

- в области малых углов рассеяния отклонение связано с переходом механизма рассеяния в режим Гинье [29];
- на больших углах рассеяния отклонение обусловлено рассеянием поверхностью отдельных микропор, как составляющих частиц фрактальных агрегатов.

Вид функции распределения пор (вставка к рис. 9) свидетельствует об определяющем вкладе мезопор

($d \sim 15\text{--}20 \text{ nm}$) в формирование пористого объема материала. Рассчитанная площадь активной поверхности составляет $880 \text{ m}^2/\text{g}$.

Результаты исследований комбинационного рассеяния света показали, как и ожидалось [30], присутствие в спектрах хвощевого биоуглерода (рис. 10) двух интенсивных фононных полос первого порядка 1315 и 1585 cm^{-1} , которые соответствуют разупорядоченному Sp^3 гибридинизованному углероду (D -пик), а также вибрациям Sp^2 гибридинизованного углерода (G -пик). Обращает на себя внимание достаточно большое значение относительной интенсивности D -пика (I_D/I_G), которая является интегральным показателем дефектности [31]. Исходя из этого, полосы малой интенсивности можно было бы отнести к аморфному углероду. В то же время рентгеноспектральный анализ однозначно указал на химическую природу включений — Si (вставка на рис. 10). Тогда с помощью компьютерной программы идентификации рамановских спектров [32], пики малой интенсивности были отнесены (как возможные) к поверхностным группам $C=O$ (810 cm^{-1}) и $O-C=O$ (620 cm^{-1}). Кроме того, указанная программа указала на присутствие пиков молекулярных групп $Si-O-Si$ первого (425 cm^{-1}) и второго порядка (960 cm^{-1}). Отсутствие интенсивного (присутствует очень слабый) основного фононного пика кремния в окрестности 500 cm^{-1} , наверное, связано с тем, что иницирующий КРС лазерный луч не покрыл область кристаллического Si-включения. Наверное по этой же причине отсутствуют в спектре и пики, обусловленные связями кремния с углеродом, хотя последнее может быть связано и с тем, что температура карбонизации намного ниже температуры образования карбида кремния. Очевидно, что для окончательного раскрытия природы спектра КРС этого поистине интересного композита потребуются дополнительные специальные исследования.

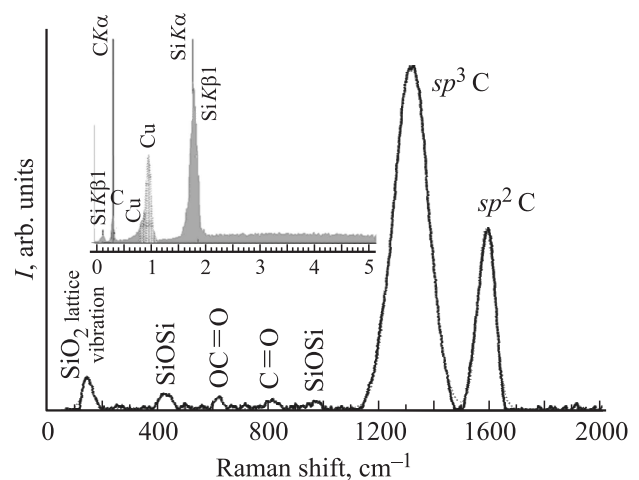


Рис. 10. Спектр комбинационного рассеяния света для хвощевого биоуглерода. На вставке — результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

4. Заключение

Таким образом, в работе получены следующие основные результаты.

1. Путем технологических экспериментов установлен оптимальный режим активационной карбонизации льняных волокон ($T = 780^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$). Удельная емкость составляет 103 F/g.

2. Легирования железом льняного биоуглерода приводит к:

— формированию двух кристаллических фаз — цементита Fe_3C и магнетита — Fe_3O_4 ;

— росту удельной емкости до 130 F/g, что обусловлено увеличением плотности состояний на уровне Ферми за счет формирования цементита Fe_3C .

3. Активационной карбонизацией хвоста полевого получается биоуглерод уникального наногибризованного строения — нанопористый активированный углерод с вкрапленными наносферами кремния. Этот углерод обладает высокой (практически 100%) кулоновской эффективностью. Удельная емкость составляет 80 F/g.

Список литературы

- [1] T. Ishihara, M. Koga, H. Matsumoto, M. Yoshio. *Electrochem. Solid State Lett.* **10**, 3, A74 (2007).
- [2] J.A. Seel, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3, 892 (2000).
- [3] H. Gerischer, R. McIntyer, D. Scherson, W. Storck. *J. Phys. Chem.* **91**, 7, 1930 (1987).
- [4] G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, E. Frackowiak. *Electrochimica Acta* **50**, 5, 1197 (2005).
- [5] Б.Я. Венгрин, Г.М. Коцай, И.И. Григорчак. Тез. докл. науч.-техн. конф. по проблемам электроники Института телекоммуникаций, радиоэлектроники и электронной техники Национального ун-та „Львовская политехника“. Львов, Украина (2005). С. 11.
- [6] Б.П. Бахматюк, И.И. Григорчак, Б.Я. Венгрин, Р.И. Мерепа, Р.Я. Швец. Third Int. workshop „Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties“. Proceedings, Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine (2006). P. 148.
- [7] Chi-Chang Hu, Wen-Yar Li, Jeng-Yan Lin. *J. Power Sources* **137**, 152 (2004).
- [8] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu, Chen-Ching Wang. *J. Power Sources* **144**, 302 (2005).
- [9] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski. *Electrochim. Acta* **49**, 515 (2004).
- [10] A.B. Fuertes, f. Pico, J.M. Rojo. *J. Power Sources* **133**, 329 (2004).
- [11] Mark W. Verbrugge, Ping Liu, Souren Soukiazian. *J. Power Sources* **141**, 369 (2005).
- [12] K. Rajendra Prasad, N. Munichandriah. *Electrochem. Solid State Lett.* **5**, A271 (2002).
- [13] A. Malinauskas, J. Malinauskiene, A. Ramanavicius. *Nanotechnology* **16**, R15 (2005).
- [14] A. Noshino, A. Yoshida, I. Tanahashi, I. Tajima, M. Yamashita, T. Muranada, H. Yoneda. *Nat. Tech. Rep.* **31**, 318 (1985).
- [15] B.E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors*. Plenum Publishing, N.Y. (1999).
- [16] Songhun Yoon, Jinwoo Lee, Taeghwan Hyenon, Seung M.O. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2507 (2000).
- [17] И.И. Григорчак. *Физика и химия твердого тела* **3**, 14 (2002).
- [18] В.Р. Bakhnatyuk, В. Ya, Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Mircov, Yu.O. Kulyk. *Electrochimica Acta* **52**, 6604 (2007).
- [19] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon Press Inc, N.Y. (1978). 188 p.
- [20] В.В. Немошкаленко. *Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов*. Наук. думка, Киев (1972).
- [21] А.И. Кондыр, А.К. Борисюк, И.П. Паздрий, С.Г. Швачко. *Вибрации в технике и технологиях* **34**, 2, 41 (2004).
- [22] Б.А. Апаев. *Фазовый магнитный анализ*. *Металлургия*, М. (1976). 280 с.
- [23] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Саввова-Стойнова, В.В. Елкин. *Электрохимический импеданс*. Наука, М. (1991). 336 с.
- [24] В.Я. Venhryn, I.I. Grygorchak, Z.A. Stotsko, Yu.O. Kulyk, S.I. Mudry, V.V. Strelchuk, S.I. Budzulyak, G.I. Dovbedshko, O.M. Fesenko. *Archives Mater. Sci. Eng.* **57** 28 (2012).
- [25] H. Gerischer. *J. Phys. Chem.* **89**, 4249 (1985).
- [26] К. Хек. *Магнитные материалы и их применение*. Энергия, М. (1973). 304 с.
- [27] A. Tsuzuki, S. Sago, S. Hirano, S. Naka. *J. Mater. Sci.* **19**, 2513 (1984).
- [28] G.E. Grechnev, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, A.S. Panfilov, Yu.A. Lolesnichenko. *Low Temperature Phys.* **36**, 12, 1086 (2010).
- [29] А. Гинье. *Рентгенография кристаллов*. Пер. с франц. Физмат. лит. М. (1961). 604 с.
- [30] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phil. Transact. Royal Soc., A Mathem. Phys. Eng. Sci.* **362**, 2477 (2004).
- [31] А. Сморгонская, Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова. *ФТТ* **45**, 9, 1579 (2003).
- [32] Paul A. Temple, C.E. Hathaway. *Phys. Rev. B* **7**, 8, 3685 (1973).