

## Вплив термохімічної обробки вуглецевих матеріалів на їх електрохімічні властивості

Б.І. Рачій\*, Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, В.М. Ващинський, Р.П. Лісовський, В.І. Мандзюк

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна

(Одержано 03.09.2014; опубліковано online 29.11.2014)

У роботі представлені результати електрохімічних досліджень нанопористого вуглецю як електродного матеріалу для електрохімічних конденсаторів (ЕК). Нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ) отриманий із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та наступної активації калій гідроксидом. Встановлено, що існує оптимальне співвідношення між вмістом КОН і вуглецевим матеріалом під час його хімічної активації, яке рівне 1 : 1, і при цьому максимальна питома ємність НВМ досягає 180 Ф/г. Запропоновано еквівалентну електричну схему, яка дозволяє моделювати спектри імпедансу у діапазоні частот  $10^{-3}$ - $10^5$  Гц, та подано фізичну інтерпретацію кожного елемента електричної схеми.

**Ключові слова:** Нанопористий вуглецевий матеріал, Гідроксид калію, Хімічна активація, Подвійний електричний шар, Електрохімічний конденсатор.

PACS numbers: 81.05.Uw, 88.80.Fh, 82.47.Uv

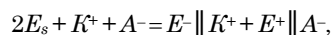
### 1. ВСТУП

Одним із сучасних напрямків у галузі розробки перезаряджуваних джерел електроенергії є дослідження зі створення високоефективних електрохімічних конденсаторів, що працюють за принципом заряд/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) на поляризованих електродах з великою питомою площею поверхні. Механізм заряд / розряду ПЕШ є оборотним і відтворюваним до сотень тисяч циклів, кожен з яких може проходити за частки секунди [1, 2]. Велика питома потужність, тривалий термін служби, екологічність технології виготовлення та утилізації, простота адаптації і легкість використання в техніці, розширюють сфери їх застосування. Зокрема, в електромобілях та гібридних авто ЕК застосовуються як доповнення до існуючого акумулятора, що обумовлено його здатністю приймати на себе великі пікові навантаження. Крім того, їх застосовують для запуску дизелів та двигунів внутрішнього згорання, в системах рекуперації енергії електропідійомників в міському електротранспорті і т.д. ЕК є стратегічним продуктом для покращення ефективного споживання електричної енергії [3].

Величина питомої ємності конденсаторних систем залежить від типу електроліту, структури і стану розвинутої поверхні, матеріалу електроду та його розподілу пор за розмірами. Від вибору електроліту залежить внутрішній опір ЕК і робоча напруга, яка не повинна перевищувати потенціал розкладання розчинника [4].

Унікальна здатність атомів вуглецю утворювати валентні стани з різною гібридизацією атомних орбіталей створює передумови вивчення технологічних умов його отримання при карбонізації вихідної сировини та наступній хімічній активації. У результаті карбонізації сировини рослинного походження отримується матеріал, що містить до 90 % вуглецю. При цьому атоми вуглецю утворюють, в основному,  $sp^2\pi$  – гібридизацію (хоча в загальному випадку потрібно говорити про змішану гібридизацію), утворюючи складний каркас із конденсованих ароматичних шарів. Ступінь графітизації та аморфності структури

отриманого вуглецю залежить від температури термічної та умов хімічної обробки. Поверхня отриманого НВМ суттєво різна в залежності від способу хімічної активації. Остаточні властивості отриманих НВМ залежать від ряду чинників, наприклад, температури карбонізації вихідної сировини та середовища, в якому вона відбувається, і подальших умов та режимів хімічної активації. Електроди, які виготовлені на основі НВМ, розділені сепаратором і поміщені в електроліт, є основною складовою ЕК, які працюють за принципом заряд/розряду ПЕШ на межі розділу електрод // електроліт. Електрохімічний процес заряду можна подати як:



тут  $E_s$  – поверхня пористої структури НВМ,  $K^+$  і  $A^-$  – катіони і аніони електроліту,  $\|$  – ПЕШ, в якому акумулюється заряд за механізмом фізичної адсорбції.

Метою роботи було виявити вплив хімічної активації гідроксидом калію карбонізованого вуглецю на ємнісні характеристики конденсаторних систем, сформованих на основі отриманого матеріалу.

### 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості активного матеріалу використовувався НВМ, отриманий із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації калій гідроксидом. Вихідною сировиною були сухі абрикосові кісточки, подрібнені до фракції 0,25-1 мм, карбонізація яких проводилась в закритій печі при температурі 250-350 °С з швидкістю нагріву 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався до фракції 200-250 мкм і змішувався з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні:  $X_K = 1, 2, 3, 4$ , де  $X_K = m(\text{KOH}) / m(\text{C})$ .

Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1-2 годин, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 °С. Сухий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргоновій атмосфері до 850-920 °С при швидкості нагріву 10 °С/хв і

\* bogdan\_rachiy@ukr.net

витримували при даній температурі впродовж 20 хв. Після охолодження отриманий матеріал промивався в 5 % водному розчині HCl та дистильованій воді до нейтрального рН і висушувався при 90 °C до постійної маси. Зразки нумерувались відповідно до відношення C та KOH (C31, C32, C33, C34). Наприклад, C32 – матеріал, карбонізований при 300 °C і змішаний у співвідношенні 1 : 2 з гідроксидом калію.

Електроди досліджуваних ЕК виготовлялись у формі ламельок із суміші складу:

$$\langle \text{HBM} \rangle : \langle \text{CD} \rangle = \langle 75 \rangle : \langle 25 \rangle,$$

де CD – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza). Отримані симетричні електроди просочувались електролітом, розділялись сепаратором та поміщались в двохелектродну комірку типорозміру “2525”, після чого герметизувались. У якості електроліту використовувався 30 % розчин KOH.

Дослідження електрохімічних властивостей ЕК проводилося гальваностатичним і потенціодинамічним циклюванням та електрохімічною імпедансною спектроскопією (EIS) в діапазоні частот  $10^{-3}$ - $10^5$  Гц. Вимірювання проводились на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 фірми “ECO CHEMIE” (Нідерланди), укомплектованого програмами GPES та FRA-2.

Гальваностатичні вимірювання проводились в діапазоні напруг 0 - 1 В, і струм заряд/розряду змінювався в межах з 10 до 100 мА. Питома ємність розраховувалась за формулою:  $C = 2I t_p / [(U_m - \Delta U) m]$ , де  $I$  – заряд/розрядний струм,  $t_p$  – час розряду,  $U_m$  – максимальна напруга,  $\Delta U$  – спад напруги при замиканні розрядного кола,  $m$  – маса НВМ. Внутрішній опір визначався за стрибком потенціалу після десяти циклів заряд/розряду:  $\Delta U = IR$ .

Значення питої ємності за даними потенціодинамічних вимірів обчислювались як:  $C = 2I / sm$ , де  $I$  – струм анодної або катодної гілок вольтамперограм,  $s$  – швидкість сканування,  $m$  – маса НВМ.

Згідно даних електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) питома ємність електрохімічного конденсатора приведена до одиниці активної маси електрода знаходились за формулою:  $C = 1 / (2\pi m f \cdot \text{Im} Z)$ , де  $f$  – частота,  $\text{Im} Z$  – уявна складова імпедансу,  $m$  – маса НВМ. Дані EIS моделювали до типових еквівалентних електричних схем (EES) за допомогою комп'ютерної програми ZView-2.

### 3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Накопичення електричного заряду в ЕК на основі НВМ у водному електроліті відбувається, головним чином, за рахунок заряд / розряду ПЕШ, утвореного на межі розділу електрод // електроліт. Водночас на поверхні вуглецевого матеріалу виникають фарадєйські процеси накопичення електричної енергії за рахунок протікання окисно-відновних реакцій [5]. У результаті цього виникають вільні електрони, які в свою чергу також беруть участь у формуванні ПЕШ.

Із метою виявлення протікання можливих хімічних реакцій, які вносять вклад у загальну ємність конденсаторних систем, проводились потенціодинамічні дослідження в області потенціалів 0-1 В. На рис. 1 зображені циклічні вольтамперограми ЕК, виготовле-

ного на основі матеріалу C31. Вольтамперограми інших зразків є схожими до C31. Усі досліджувані зразки проявляють ідеальну поляризацію при малих швидкостях сканування ( $s = 1$ - $10$  мВ/с).

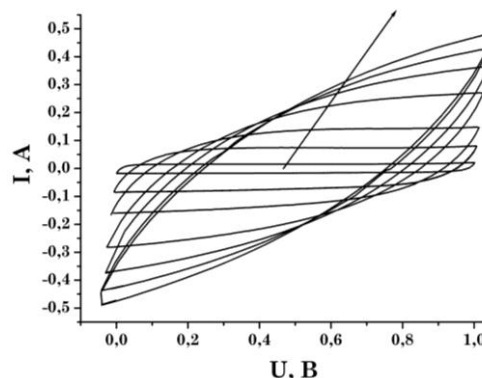


Рис. 1 – Циклічні вольтамперограми для зразка C31. Швидкість сканування становила 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мВ/с. Стрілка вказує на напрям збільшення швидкості сканування  $s$

При зростанні швидкості сканування спостерігається незначне викривлення вольтамперограм та відхилення їх від прямокутної форми, яке може бути пов'язане із збільшенням внутрішнього опору ЕК і є початковою стадією ефекту «голодування електроліту», коли заряджені іони електроліту видаляються при їх адсорбції на границях ПЕШ [6]. Слід також відзначити, що на жодній із кривих не спостерігається видимих піків, як на позитивній, так і на негативній ділянці вольтамперограм у всьому діапазоні потенціалів дослідження, яке є характерним насамперед для гальванічних елементів [7]. Тому можна відмітити хімічну та електрохімічну стійкість досліджуваної системи електрод/електроліт. Для всіх зразків струм зростає із підвищенням швидкості сканування. Для зразка C31 при швидкостях сканування 20 мВ/с значення струму є в 1,5 рази більшим за відповідні значення струмів для зразків C32 та C34.

На рис. 2 показані циклічні вольтамперограми вуглецевих матеріалів в 30 % водному розчині KOH при лінійній розгортці електродного потенціалу 1 мВ/с та 5 мВ/с. При швидкості сканування  $s = 1$  мВ/с криві мають симетричну, майже прямокутну форму без очевидних редокс піків, що вказує на домінування процесів електростатичного накопичення електричного заряду на межі розділу електрод / електроліт [8]. Незначний пік при потенціалах 0,85...1 В обумовлений виділенням кисню, який розчинений в електроліті та адсорбований поверхнею активного матеріалу [9]. Порівнюючи вольтамперограми при швидкості сканування 5 мВ/с, можна відмітити, що для всіх зразків в додатній області потенціалів спостерігається незначний пік. Якщо врахувати, що в цій області ємність матеріалу забезпечується переважно негативними йонами електроліту – OH-групами, то можна зробити висновок про можливий процес інтеркаляції цих груп в пори матеріалу електрода.

Із використанням отриманих циклічних вольтамперограм обчислені значення питої ємності досліджених зразків при швидкості сканування 1 мВ/с (табл. 1).

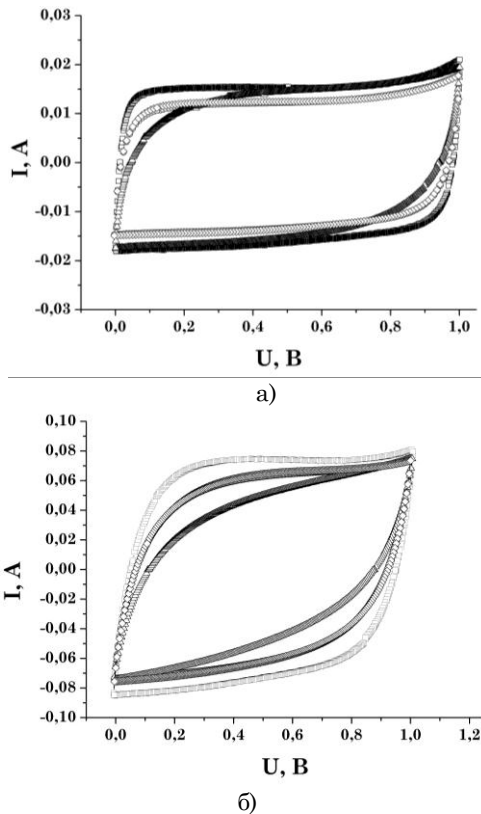


Рис. 2 – Потенціодинамічні криві НВМ, знятих при різних швидкостях сканування: а)  $s = 1$  мВ/с; б)  $s = 5$  мВ/с. С31 —□—, С32 —○—, С33 —△—, С34 —◇—

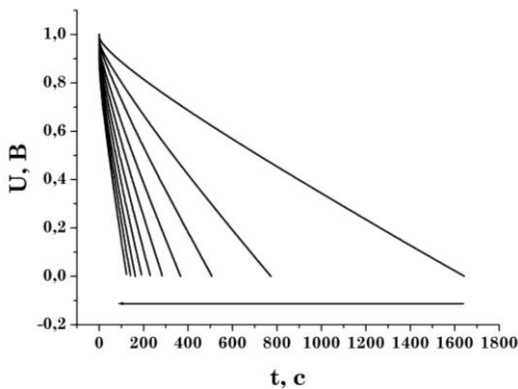


Рис. 3 – Розрядні криві ЕК на основі вуглецевого матеріалу С31. Стрілка вказує напрям зростання розрядного струму від 10 до 100 мА з кроком 10 мА

За даними гальваностатичних досліджень найбільшою ємністю володіє зразок С31 (табл. 1). Розрядні криві демонструють лінійну залежність напруги від розрядного струму, що характеризує ємнісну поведінку суперконденсаторів, сформованих на основі досліджуваного матеріалу (рис. 3).

За результатами гальваностатичного дослідження отримані значення питомої ємності при струмі розряду 15 мА (табл. 1). Значення питомої ємності суперконденсаторів, отримані цим методом співпадають з результатами, які були отримані методом вольтамперометрії в межах допустимої похибки.

Таблиця 1 – Питома ємність досліджуваних НВМ, Ф/г

	Методика дослідження		
	Хроно-потенціометрія	Вольт-амперометрія	Імпедансна спектроскопія
С31	178	168	169
С32	162	160	163
С33	156	152	154
С34	165	164	163

Зменшення питомої ємності досліджуваних матеріалів при збільшенні густини струму (рис. 4а) пов'язано з тим, що не всі мікропори беруть участь у процесах заряду/розряду поверхні матеріалу. Останній факт приводить до поступового зростання омичного опору і, як наслідок, збільшення стрибка напруги ЕК при розряді (рис. 4б).

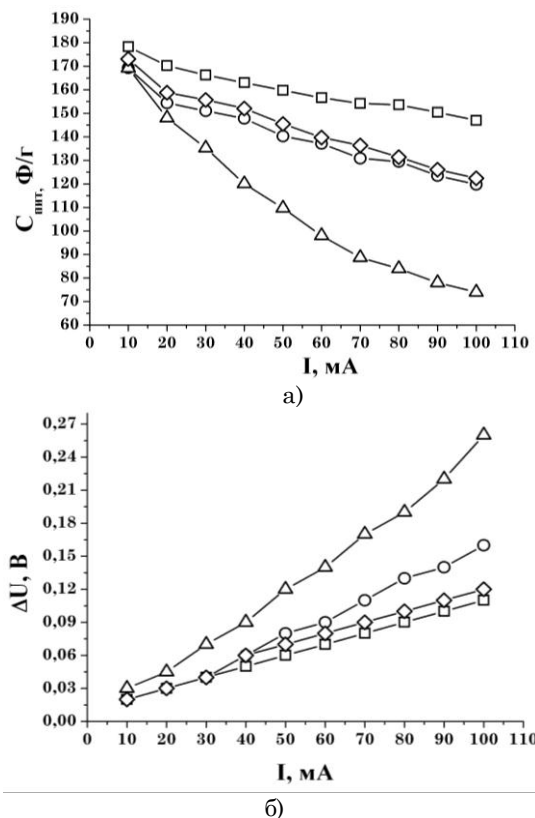


Рис. 4 – Залежності питомої ємності НВМ (а) та стрибка напруги (б) ЕК від струму розряду. С31 —□—, С32 —○—, С33 —△—, С34 —◇—

Для всіх зразків характерний монотонний спад ємності при збільшенні розрядного струму. Для зразка С33 при зростанні струму від 10 мА до 100 мА ємність спадає на 53 %. Найменший спад ємності характерний для зразка С31, оскільки його питома ємність при струмі розряду  $I = 10$  мА становила 178 Ф/г, а зміна ємності при зростанні струму до 100 мА не перевищувала 18 %. Із рис. 4б також видно, що для зразків С31, С32 та С33 спад напруги при максимальному струмі розряду  $I = 100$  мА не перевищував 14 %. Характерною ознакою для даної групи зразків є також і те, що при струмах розряду 10-30 мА спад напруги є практично однаковим, що вказує на однакову кількість вільних носіїв заряду, які беруть участь у формуванні ПЕШ. Найбільший спад напруги спостерігався для ЕК на

основі НВМ, отриманого шляхом карбонізації та подальшої активації у співвідношенні – С : КОН = 1 : 3 і становив 24 %.

Одним із важливих параметрів ЕК є кулонівська ефективність, яка вказує відношення розрядної ємності до зарядної при циклюванні. Із метою її визначення були зняті зарядно-розрядні криві ЕК після 1000 циклів (рис. 5). Аналіз кулонівської ефективності, яка після декількох циклів стабілізується на рівні 97-99 % і практично не змінюється впродовж дослідження, це свідчить про те, що досліджуваний матеріал забезпечує стабільність поведінки конденсаторних систем та довговічність конденсатора. Зміна ємності протягом даного циклювання становить < 2 %.

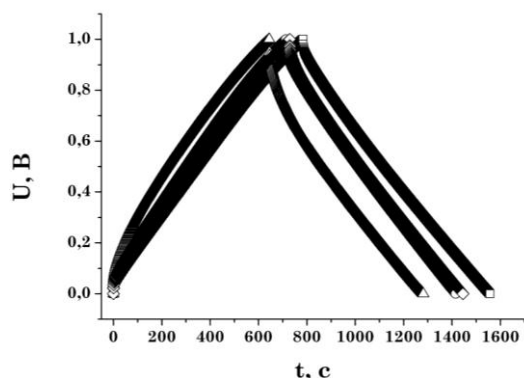


Рис. 5 – Заряд-розрядні криві ЕК на основі НВМ. (Струм розряду 20 мА). С31 —□—, С32 —○—, С33 —△—, С34 —◇—

Для вивчення електрохімічних процесів на межі розділу НВМ-електроліт використано метод ЕІС, який дозволив детальніше встановити взаємозв'язок між внутрішньою структурою електродного вуглецевого матеріалу та його поведінкою у водному розчині електроліту.

Даний метод є найбільш доцільним для розв'язання вище вказаної задачі, оскільки дає можливість проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ( $\nu = 10^6\text{-}10^{-3}$  Гц) [10].

Структурне моделювання передбачуваних процесів на базі експериментальних даних, отриманих методом ЕІС, базується на системному підході, при якому досліджуваний об'єкт розглядається як ЕЕС, яка включає елементи, що характеризують фазову межу розділу електрод/електроліт. ЕЕС являє собою спрощену модель реальних процесів у досліджуваній системі, які створюють опір електричному струму. Базовим критерієм при виборі еквівалентної схеми є цілісний фізичний зміст всіх її структурних елементів при умові оптимальної апроксимації експериментальних годографів імпедансу  $-\text{Im } Z = f(\text{Re } Z)$  (рис. 6).

Тому для наближення експериментальних кривих, які описують процес електродної поляризації на всіх етапах електрохімічного впровадження, нами була використана ЕЕС, подана на рис. 7.

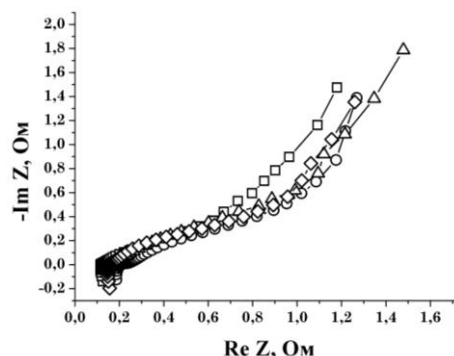


Рис. 6 – Діаграми Найквіста для конденсаторних систем на основі НВМ. С31 —□—, С32 —○—, С33 —△—, С34 —◇—

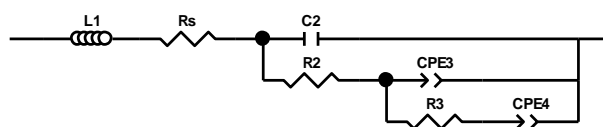


Рис. 7 – Еквівалентна електрична схема, отримана для системи НВМ – водний електроліт

У даній схемі елемент  $L_1$  відображає індуктивну поведінку електрохімічної системи, яка обумовлена металевими частинами корпусу. Опір  $R_s$  включає в себе опір електроліту, контактів та підвідних проводів. Наступні елементи схеми відповідають за дифузійні процеси в порах вуглецевого матеріалу та накопичення електричних зарядів на межі розділу електроліт-вуглець. Зокрема, ланка  $C_2 \parallel R_2$  відповідає за вказані процеси в транспортних порах, до яких відносять макро- і мезопори НВМ; ланка  $CPE_3 \parallel R_3\text{-}CPE_4$  – в мікропорах. Використання даної ЕЕС дало можливість досить добре наблизити експериментальний спектр до розрахункового та отримати значення параметрів, що входять в схему (табл. 2).

Коефіцієнт Крамерса-Кронінга при цьому не перевищував  $5 \cdot 10^{-4}$ , відмінність експериментальних і модельних кривих не перевищує 5 %. Як слідує із даних табл. 2, значення  $L_1$  та  $R_s$  практично не змінюється, що зумовлено незмінністю конфігурації електрохімічної комірки та сталістю концентрації використовуваного розчину електроліту. Збільшення ємності  $C_2$  та відповідне зменшення опору  $R_2$  обумовлені, найбільш ймовірно, зростанням частки макро- і мезопор у НВМ в загальній кількості пор при приведенні термохімічної обробки. При моделюванні годографів імпедансу нами був використаний елемент постійної фази  $CPE$ , імпеданс якого, згідно [10], визначається рівністю  $Z_{CPE} = CPE_T(j\omega)^{-CPE_P}$ . У даній рівності параметр  $CPE_P$  враховує фазове відхилення та, відповідно, тип процесу, що моделюється. При значенні  $CPE_P$ , близькому до 1, даний елемент характеризує ємнісну поведінку системи, при  $CPE_P \sim 0,5$  – дифузійну. Введення даного елемента обумовлене фрактальною будовою НВМ [11]

Таблиця 2 – Параметри ЕЕС, що моделює електрохімічні процеси в ЕК

Зразок	$L_1$ , мкГн	$R_s$ , Ом	$C_2$ , мФ	$R_2$ , мОм	$CPE_3\text{-}T$ , Ом	$CPE_3\text{-}P$	$R_3$ , Ом	$CPE_4\text{-}T$ , Ф	$CPE_4\text{-}P$
С31	0,24	0,17	0,008	46	1,44	0,55	1,001	5,732	0,89
С32	0,20	0,19	0,291	40	1,21	0,53	1,894	5,312	0,99
С33	0,19	0,15	0,680	18	1,02	0,58	1,817	3,488	0,89
С34	0,22	0,15	11,18	13	0,87	0,64	1,056	5,14	0,81

і, як наслідок, неоднорідним розподілом носіїв заряду на межі розділу електрод-електроліт. У загальному вигляді його розглядають як результат дифузії до нерівно доступної поверхні, якій формально приписується дробова розмірність (фрактальна поверхня), або як накопичення заряду безпосередньо на цій поверхні. У такому випадку отримується спотворена ємність. Саме в такій формі *CPE*-елемент представляється в більшості публікацій. Нерідко ця властивість поверхні отождоюється з шорсткістю.

Виходячи із цього та даних моделювання бачимо, що елемент *CPE*<sub>3</sub> відповідає за дифузійні обмеження щодо перенесення іонів електроліту в мікропорах (значення елемента *CPE*<sub>3</sub>-*P* є близьким до 0,5), причому його поведінка є аналогічною до зміни параметра *R*<sub>2</sub>. На нашу думку, це також обумовлене зростанням частки мікропор у НВМ, як наслідок, відхиленням поведінки цього елемента від ідеальної (для зразка *S*34 значення елемента *CPE*<sub>3</sub> рівне 0,64). Значення опору *R*<sub>3</sub> залишається практично незмінним, що вказує на незначний вплив термохімічної обробки НВМ на його електронну конфігурацію та електропровідні властивості. Більш суттєвих змін зазнає параметр *CPE*<sub>4</sub>, який за даними табл. 2 можна віднести до елемента постійної фази ємнісного типу (значення *CPE*<sub>4</sub>-*P* є близьким до 1), що відображає ємність ПЕШ на межі розділу електроліт-НВМ у мікропорах.

Подана еквівалентна електрична схема досить детально характеризує процес накопичення електрич-

ного заряду і дала можливість визначити основні ємнісні характеристики досліджуваних вуглецевих зразків (табл. 1).

#### 4. ВИСНОВКИ

На основі аналізу отриманих результатів встановлено, що одним із оптимальних способів отримання вуглецевого електродного матеріалу є карбонізація вихідної сировини рослинного походження в закритій печі при температурі 250-350 °С і наступна хімічна активація гідроксидом калію з різним співвідношенням *KOH*/*C* в інтервалі температур 850-920 °С.

Згідно даних електрохімічних досліджень встановлено, що збільшення процентного вмісту *KOH* під час хімічної активації призводить до зменшення питомої ємності НВМ та збільшення внутрішнього опору ЕК.

Використання синтезованого активованого вуглецю в якості електродного матеріалу електрохімічних конденсаторів з водним розчином електроліту (*KOH*) дозволяє отримати максимальні значення питомої ємності 160-180 Ф/г в діапазоні робочих струмів (10-100 мА) при максимальній зарядній напрузі 1 В.

Для суперконденсаторів на основі пористого вуглецевого матеріалу підібрано еквівалентну електричну схему, яка описує процеси, що протікають на межі розділу електрод/електроліт та узгоджена із результатами електрохімічної імпедансної спектроскопії.

### Влияние термохимической обработки углеродных материалов на их электрохимические свойства

Б.И. Рачий, Б.К. Остафийчук, И.М. Будзуляк, В.М. Ващинский, Р.П. Лисовский, В.И. Мандзюк

*Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника, ул. Шевченка, 57, 76018 Ивано-Франковск, Украина*

В работе представлены результаты электрохимических исследований нанопористого углерода как электродного материала для электрохимических конденсаторов (ЭК). Нанопористый углеродный материал (НУМ) получен из сырья растительного происхождения путем его карбонизации и последующей активации калий гидроксидом. Установлено, что существует оптимальное соотношение между содержанием *KOH* и углеродным материалом при его химической активации, равное 1 : 1, при котором максимальная удельная емкость НУМ достигает 180 Ф/г. Предложена эквивалентная электрическая схема, которая позволяет моделировать спектры импеданса в диапазоне частот  $10^{-3}$ - $10^5$  Гц, и представлена физическая интерпретация каждого элемента электрической схемы.

**Ключевые слова:** Нанопористый углеродный материал, Гидроксид калия, Химическая активация, Двойной электрический слой, Электрохимический конденсатор.

### The Effect of Thermochemical Treatment of Carbon Materials on their Electrochemical Properties

B.I. Rachiy, B.K. Ostafychuk, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky, R.P. Lisovsky, V.I. Mandzyuk

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

The results of electrochemical studies of nanoporous carbon as an electrode material for electrochemical capacitors are presented in the work. Nanoporous carbon material (NCM) is obtained from raw materials of plant origin by its carbonization and subsequent activation in potassium hydroxide. It is established that there is an optimal ratio 1 : 1 between content of *KOH* and carbon material at chemical activation, while the maximum specific capacity of NCM is 180 F/g. An equivalent electrical circuit, which allows modeling the impedance spectra in the frequency range of  $10^{-3}$ - $10^5$  Hz, is proposed and a physical interpretation of each element of the electrical circuit is presented.

**Keywords:** Nanoporous carbon material, Potassium hydroxide, Chemical activation, Double electric layer, Electrochemical capacitor.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.Е Conway, *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications* (N. Y.: Kluwer Academic / Plenum Publ.: 1999).
2. E. Frackowiak, *Carbon* **39** No 6, 937 (2001).
3. M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike, *J. Power Sources* **195**, 7880 (2010).
4. В.К. Ostafychuk, I.M. Budzulyak, M.M. Kuzyshyn, B.I. Rachiy, R.A. Zatorskiy, R.P. Lisovskiyy, V.I. Mandzyuk, *J. Nano- Electron. Phys.* **5** No 3, 03049 (2013).
5. D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorósa, A. Linares-Solano, *Carbon* **41** No 9, 1765 (2003).
6. В.А. Бухаров, *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика* **21**, 25 (2007).
7. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger, E. Levi, Y. Gofer, *J. Electrochem. Soc.* **149** No 2, A152 (2002).
8. J.W. Lang, X.B. Yan, W.W. Liu, R.T. Wang, Q.J. Xue, *J. Power Sources* **204**, 220 (2012).
9. S.L. Revo, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, M.M. Kuzishin, *Surface Eng. Applied Electrochem.* **49** No 1, 68 (2013).
10. З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкін, *Электрохимический импеданс* (М.: Наука: 1991).
11. Н.І. Нагірна, Ю.О. Кулик, Р.П. Лісовський, *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка* **2** No 1, 85 (2012).