

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Фізико-технічний факультет
Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття другого (магістерського) рівня вищої освіти

на тему:

«Кінетика та термодинаміка накопичення заряду в пористому вуглецевому матеріалі»

Виконав:

студент 2 курсу,

ФА-21 групи

спеціальності 104-Фізика та астрономія

Паламарюк Віталій Вікторович

Керівник: доктор фізико-математичних наук,
професор Іван БУДЗУЛЯК

Рецензент доктор фізико-математичних наук,
професор Любов ЯБЛОНЬ

Івано-Франківськ – 2023 р.

АНОТАЦІЯ

В дипломній роботі міститься критичний огляд літературних джерел та обговорюються фундаментальні концепції електрохімічних джерел накопичення енергії з точки зору компонентів та їх властивостей, конструкцій, механізму збереження заряду. Розглянуті кінетика та термодинаміка накопичення заряду в пористому вуглецевому матеріалі, що дозволяє удосконалювати існуючі методи та підходи до високопродуктивних суперконденсаторів наступного покоління.

У роботі описаний метод отримання пористого вуглецевого матеріалу та представлені результати структурно-морфологічних і електрохімічних досліджень отриманих матеріалів. Розглянуто залежність кінетики та термодинаміки процесів накопичення заряду в електрохімічній системі електрод/електроліт від способу отримання пористого вуглецевого матеріалу.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ ТА ЇХ КОМПОНЕНТИ	8
1.1. Електродні матеріали.....	10
1.1.1. Матеріали на основі вуглецю.....	10
1.1.2. Сполуки на основі перехідних металів.....	14
1.1.3. 2D багат шарові матеріали.....	15
1.1.4. Редокс-активні полімери.....	17
1.1.5. Металоорганічні та ковалентні органічні каркаси.....	18
1.2. Сполучні та струмопровідні добавки.....	21
1.3. Струмоприймачі.....	23
1.4. Електроліти.....	24
1.4.1. Водні електроліти.....	25
1.4.2. Традиційні неводні електроліти.....	27
1.4.3. Нетрадиційні електроліти.....	29
1.5. Сепаратори.....	32
РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ (ЕЛЕКТРОДІВ ТА ЕЛЕКТРОЛІТНИХ СИСТЕМ).....	34
2.1. Циклічна вольтамперометрія.....	36
2.2. Гальваностатичний заряд/розряд.....	38
2.3. Спектроскопія електрохімічного імпедансу.....	39
2.4. Вольтамперометрія лінійної розгортки.....	39
РОЗДІЛ 3. МЕХАНІЗМ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КІНЕТИКА НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛУ ЕЛЕКТРОД/ЕЛЕКТРОЛІТ.....	41
3.1. Механізм накопичення заряду на основі утворення ПЕШ.....	41
3.2. Механізм псевдоємнісного накопичення заряду.....	46

3.3. Механізм накопичення заряду на основі електрохімічної інтеркаляції.....	48
3.4. Дослідження електрохімічної кінетики шляхом розділення псевдоємності та поведінки, подібної до батареї.....	51
РОЗДІЛ 4. ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЮ ІЗ РОСЛИННОЇ БІОМАСИ.....	54
4.1. Матеріали і методи дослідження.....	55
4.2. Морфологія та структура пористого активованого вуглецю.....	58
4.3. Хімічна поверхнева та структурна характеристика.....	63
ВИСНОВКИ.....	67
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	69

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЕК – електрохімічний конденсатор

ПЕШ – подвійний електричний шар

АВ – активований вуглець

ЦВА – циклічна вольтамперометрія

ШР – градуси Шоппера-Ріглера

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

РД – рентгенівська дифрактометрія

СЕІ – спектроскопія електрохімічного імпедансу

ПАВ – пористий активований вуглець

ВСТУП

Актуальність теми. Розуміння кінетики та термодинаміки процесу накопичення заряду в електродних матеріалах різного типу надзвичайно важливе в сучасному світі, оскільки відображає ключові аспекти в галузі енергетичних технологій, електроніки та збереження енергії. Зокрема, пористий вуглецевий матеріал має великий потенціал для створення ефективних пристроїв накопичення енергії, таких як суперконденсатори. Розуміння кінетики і термодинаміки накопичення заряду в таких матеріалах дозволяє покращити їхню ефективність і збільшити їхню ємність. Це може включати в себе створення наноструктур, розробку нових наноматеріалів або використання хімічних методів для покращення заряднодефектної взаємодії.

Кінетика накопичення заряду відображає швидкість, з якою заряди можуть зберігатися в матеріалі. У випадку вуглецевих матеріалів, таких як активний вуглець, графен або нанотрубки, важливо розуміти, як швидко заряди можуть переміщатися і зберігатися в структурі матеріалу. Покращення кінетики збереження заряду може бути досягнуто шляхом оптимізації мікроструктури матеріалу, збільшення питомої площі поверхні і розробки нових методів синтезу.

Термодинаміка накопичення заряду вивчає теплові та енергетичні властивості систем. В контексті вуглецевих матеріалів для зберігання заряду, важливо розуміти енергетичні бар'єри та зміну ентропії, пов'язану з процесами заряду/розряду. Оптимізація термодинамічних властивостей може покращити діапазон робочої напруги, стабільність і ефективність суперконденсаторів або батарей.

Узагальнюючи, розуміння кінетики та термодинаміки накопичення заряду в вуглецевих матеріалах дозволяє розробити більш потужні та ефективні суперконденсатори або батареї, які можуть забезпечувати більшу ємність та тривалість роботи для різних застосувань, включаючи електромобілі, сонячні батареї та збереження енергії.

Об'єктом даного дослідження є процеси накопичення заряду у електрохімічних системах конденсаторного типу на основі активованого пористого матеріалу.

Предметом дослідження є структурно-морфологічні властивості та енергоємнісні характеристики вуглецевого матеріалу, отриманого методом термохімічної активації.

Мета роботи: вивчення кінетики та термодинаміки процесів накопичення заряду в матеріалах, які використовують для електродів електрохімічних джерел накопичення та збереження енергії; розглянути процеси накопичення заряду для електрохімічних систем електрод/електроліт на основі пористого активованого вуглецевого матеріалу.

Структура і обсяг роботи. Дипломна робота містить вступ, чотири розділи, загальні висновки та список використаних літературних джерел (126 посилань). Робота виконана на 82 сторінках, містить 2 таблиці і 18 рисунків.

Ключові слова: кінетика та термодинаміка, активований вуглець, накопичення заряду, подвійний електричний шар, електрохімічні характеристики.

РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ ТА ЇХ КОМПОНЕНТИ

Великий попит на енергію через швидкий технологічний розвиток штовхає людство до межі у дослідженні високоефективних енергозберігаючих пристроїв. Загалом чотири типи накопичення енергії через механічні, електричні, хімічні та електрохімічні системи використовуються для різних застосувань, включаючи енергозбереження у великих масштабах [1]. Серед них значну роль відіграє електрохімічне накопичення енергії за допомогою конденсаторів і батарей, особливо в електромобілях і портативній електроніці. Електрохімічні конденсатори (ЕК) (суперконденсатори) привертають велику увагу завдяки своїй високій питомій потужності та циклічній стабільності [2]. У середині XVIII століття Г. фон Гельмгольц висунув концепцію структури подвійного електричного шару (ПЕШ) і утворення електричного потенціалу на межі розділу тверде тіло/електроліт, що заклало основи механізму накопичення заряду та сформувало уявлення про ємність ПЕШ [3]. Майже через століття процес накопичення ємності в ПЕШ і процеси заряду/розряду були продемонстровані в експериментальній електрохімічній комірці, сконструйованій Х.І. Беккером для General Electrical Company [4]. Це призвело до створення першого комерційного суперконденсатора на основі ємності ПЕШ від Standard Oil Company штату Огайо, і згодом він був ліцензований Nippon Electrical Corporation (NEC) у 1971 році для комп'ютерних технологій [5]. Термін «суперконденсатор» був вперше введений NEC, і корпорація також продала цей пристрій у назві. Згодом термін «суперконденсатор» став популярним в Азії. Незабаром, у 1982 році «Pinnacle Research Institute» (PRI) розробив потужну електрохімічну комірку на основі оксиду рутенію та комерціалізував її під назвою «PRI ultracapacitor», що популяризувало альтернативний термін «ультраконденсатор» у Північній Америці [6]. За останні кілька десятиліть електрохімічні системи накопичення енергії стрімко

розвивалися завдяки введенню нових концепцій псевдоємності [7], поведінки типу батареї [8], а також асиметричних і гібридних пристроїв [9] (рис. 1.1).

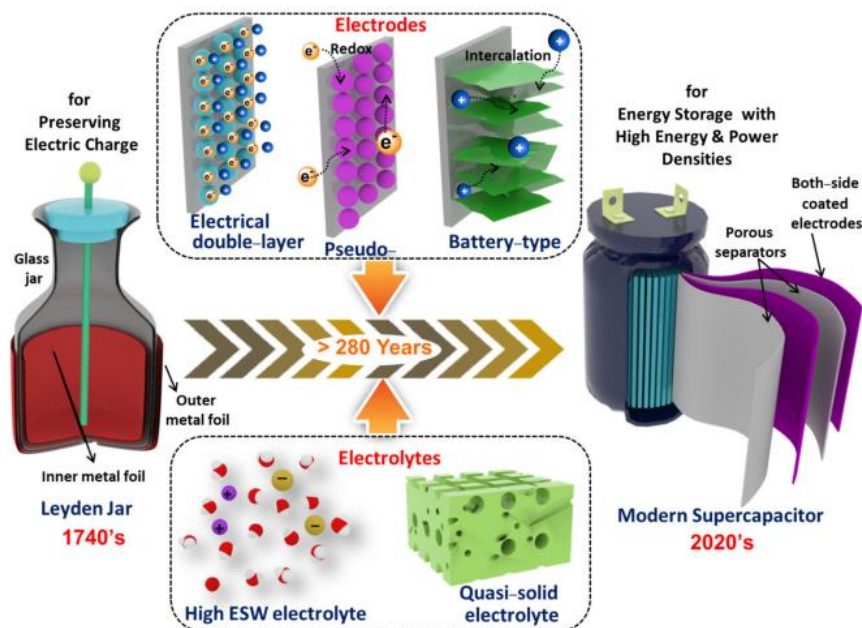


Рис. 1.1. Схематичне зображення еволюції сучасних суперконденсаторів [10].

Величезні зусилля були вкладені для покращення продуктивності ЕК шляхом належного підбору матеріалів і конфігурації пристроїв [11]. Розвиток високоефективних електродних і електролітних матеріалів має вирішальне значення для досягнення покращеного електрохімічного зберігання енергії. Впровадження багатоцільових наноструктурованих матеріалів надзвичайно підвищило електрохімічні характеристики ЕК [12]. Крім того, густина енергії або питома енергія (кількість енергії, збережена одиницею об'єму/маси матеріалу електрода) ЕК (<30 Вт·год/л), яка зазвичай поступається акумуляторам (~ 500 Вт·год/л), часто збільшується за рахунок використання електролітів, які можуть працювати в більш широкому потенціальному вікні [1]. Іонні рідини та нетрадиційні електроліти є прикладами високоефективних електролітних систем для ЕК [13]. Зростання складних електрохімічних методів визначення характеристик ЕК поглибило розуміння різних аспектів механізму накопичення заряду та кінетики процесів на межі розділу електрод/електроліт [14]. В даній роботі буде висвітлено систематичне обговорення основ і розробок у галузі електрохімічних конденсаторів, будуть розглянуті:

- різні концепції ЕК;
- основні компоненти типового суперконденсаторного пристрою, такі як електродні матеріали, зв'язуючі та провідні добавки, струмоприймачі, електроліти та сепаратори;
- деталі підготовки електродів (з точки зору лабораторних досліджень), складання комірки (триелектродні і двохелектродна конфігурація), а також загальні методи електрохімічної оцінки;
- термодинамічні та кінетичні аспекти різних механізмів накопичення заряду.

1.1. Електродні матеріали

Матеріали електродів відіграють основну роль серед різних компонентів пристрою ЕК. Ідеальний електродний матеріал повинен мати високу електропровідність, велику електрохімічно активну поверхню, високу електрохімічну та термічну стабільність, а також достатню змочуваність поверхні. Крім того, він повинен бути економічно ефективним і підлягати переробці. Загалом, кілька факторів, включаючи морфологію, пористість і доступність електролітів, визначають електрохімічні характеристики матеріалів електродів. Зокрема, використання наноматеріалів у ЕК надзвичайно покращило продуктивність пристрою. У цьому розділі докладно описані електродні матеріали, які широко використовуються для ЕК.

1.1.1. Матеріали на основі вуглецю

Найчастіше для електродів ЕК використовують вуглецеві матеріали, включаючи активований та мезопористий вуглець [15], нульові, одно-, дво- та тривимірні (0D, 1D, 2D та 3D відповідно) вуглецеві наноматеріали, такі як фулерени, вуглецеві нанотрубки, вуглецеві нановолокна, графен/відновлений оксид графену та 3D похідні графену [16]. Загалом матеріали на основі вуглецю

мають високу пористість і електропровідність порівняно з сполуками на основі металів, а також електропровідними органічними полімерами. Наприклад, активований вуглець (АВ) має максимальну площу поверхні $>3000 \text{ м}^2/\text{г}$, а для графена можна досягти дуже високої електропровідності $\sim 10^8 \text{ См/м}$. Також вони мають чудову хімічну стабільність і можуть працювати в широкому діапазоні електролітних систем. Серед різних матеріалів на основі вуглецю, АВ є одним з найбільш використовуваним електродним матеріалом для ЕК, в тому числі у виробництві комерційних пристроїв. Для отримання АВ з високою пористістю та електропровідністю використовуються відповідні синтетичні методики, які забезпечують sp^2 -гібридзовану вуглецеву структуру з тривимірною морфологією, що складається з мікро/макро пор. У типових технологіях прекурсор вуглецю, який може бути синтетичними органічними молекулами або отриманими з природної сировини, наноситься на м'які або тверді шаблони (рис. 1.2). Зазвичай, синтетичними прекурсорами вуглецю є фенол, резорцин, тіосечовина, формальдегід, бензоксазин і меламін. Сировиною природного походження для АВ є целюлоза, крохмаль, лігнін та хітин, які використовують після процесів карбонізації та активації [17-19]. Ці природні біоматеріали отримують із численних рослинних (рисові стебла, шкаралупа горіхів, насіння), вугілля та відходів тваринного походження [20,21].

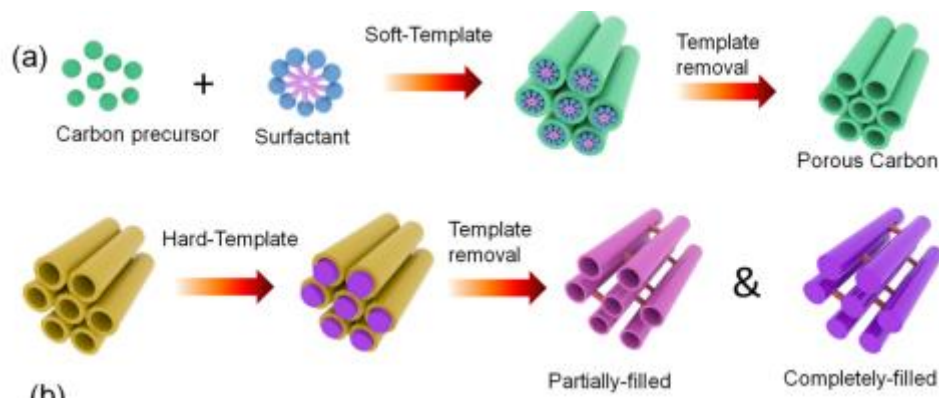


Рис. 1.2. Методи для отримання синтетичного активованого вуглецю

Пористі цеоліти та силікати (SiO_2) використовуються як тверді шаблони, а міцели на основі поверхнево-активних речовин – як м'які аналоги. Шаблони

мають природні пористі структури, які допомагають будувати каркаси вуглецевих прекурсорів у тривимірному вигляді. Після цього термічний піроліз перетворює прекурсори в структури, багаті sp^2 -вуглецем, і цей процес називається «карбонізація». Згодом видалення шаблону з вищевказаної конструкції призводить до появи порожнин, покритих ними. Ступінь пористості додатково покращується шляхом обробки підготовлених карбонізованих структур сильнокислим ($H_3PO_4/ZnCl_2$) або основним (KOH/K_2CO_3) середовищем, відомим як «активація». Процес активації також можна здійснити шляхом обробки карбонізованих структур сумішшю CO_2 і H_2O при більш високих температурах. Останній метод вважається ефективним і менш небезпечним у порівнянні з жорсткими умовами активації кислотами та основами.

Фулерени – це 0D вуглецеві наноматеріали, які мають клітинні структури та розміри в діапазоні <1 нм [22]. Фулерен із шістдесятьма атомами вуглецю (C_{60}) має злиті вуглецеві кільця, які утворюють наноструктуру, схожу на футбольний м'яч. Завдяки своїм властивостям транспортування електронів вони широко використовуються в пристроях сонячних елементів. Подібним чином, нано/мікроструктури, отримані з матеріалів на основі фулеренів, дуже підходять для виготовлення електродних матеріалів для суперконденсаторів [23]. Крім того, одновимірний вуглецевий наноматеріал, а саме вуглецеві нанотрубки, мають високоспряжені гексагональні ґратки sp^2 -вуглецю [16]. Вони мають більшу площу поверхні (1500 м²/г) і високу електропровідність ($\sim 10^6$ - 10^7 См/м), що робить їх перспективними електродними матеріалами для ЕК. Загалом, вуглецеві нанотрубки синтезуються за допомогою хімічного осадження з парової фази, методу дугового розряду та процесу лазерної абляції. Техніка хімічного осадження з парової фази є більш придатною та широко використовується для вирощування вертикально орієнтованих електродних матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок. Суміш вуглецевмісних газів, таких як CH_4 , ацетилен або етилен, і газів-носіїв, а саме NH_3 , N_2 або H_2 , використовуються як джерела для синтезу вуглецевих нанотрубок за

допомогою металевих каталізаторів (NiO, MgO або оксид алюмінію) при більш високих температурах. Крім одновимірних вуглецевих нанотрубок, їх двовимірний аналог, а саме графен і матеріали на основі графену також використовуються як електродні матеріали для ЕК [24]. Розшарування частинок графіту на окремі шари графену у фазі розчину є дешевим методом, однак зазвичай він дає низький вихід. Завдяки дуже сильній міжтрубчастій/міжшаровій π -взаємодії вуглецеві наноматеріали існують у вигляді зв'язаних трубчастих/переукладених шаруватих структур, які згодом зменшують активну площу поверхні. Ковалентна/нековалентна функціоналізація вуглецевих нанотрубок/графену є найкращим варіантом вирішення цієї проблеми. Наприклад, функціоналізація поверхні оксиду графену, окисленої форми графену, отриманої з графіту, здійснюється з різними неорганічними/органічними матеріалами. Після цього хімічне або термічне відновлення функціоналізованого оксиду графену частково відновлює гексагональні sp^2 багаті вуглецем π -спряжені структури, які мають кращу електропровідність, ніж повністю окислений оксид графену (рис. 1.3).

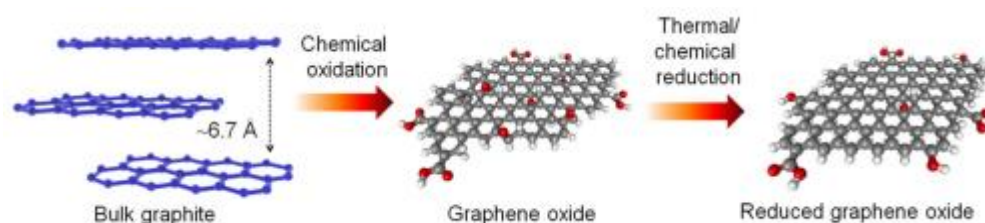


Рис. 1.3. Методи для отримання відновленого оксиду графену

Наведена вище синтетична техніка є ефективним методом для синтезу різноманітних матеріалів на основі графену для ЕК. Окрім 0D, 1D та 2D вуглецевих наноматеріалів, для розробки високоефективних електродних матеріалів також використовуються тривимірні пористі структури, які, зазвичай, складаються з самоорганізованого фулерену, вуглецевих нанотрубок або похідних графену [25]. Загалом, контрольована самоорганізація (шаблон/нешаблон) у стані розчину з наступною ліофілізацією призведе до утворення nano- та мікропористих структур з більшою площею поверхні.

1.1.2. Сполуки на основі перехідних металів

Різноманітні сполуки на основі перехідних металів, а саме оксиди, сульфіді, нітриди та фосфіди, зазвичай використовуються як активні матеріали для ЕК через їх оборотні окисно-відновні реакції, які збільшують загальну густину енергії пристрою [26]. Зокрема, одними з найперспективніших є оксиди перехідних металів через високу електрохімічну стабільність і численні окисно-відновні стани з швидшим транспортуванням заряду оксидної решітки. Наприклад, оксид рутенію (RuO_2) є добре відомим оксидом перехідного металу, який широко використовується для суперконденсаторів, оскільки він володіє високою електропровідністю і хімічною стабільністю [27]. Однак висока вартість і токсичність обмежують його використання для стійких електрохімічних пристроїв. Як дешевшу альтернативу RuO_2 , в якості активних електродних матеріалів використовують оксиди ванадію (V_2O_5), марганцю (MnO_2 і Mn_3O_4), кобальту (CoO і Co_3O_4), нікелю (NiO і Ni_2O_3), міді (Cu_2O і CuO), цинку (ZnO) [28-30]. Електрохімічні характеристики оксидів перехідних металів можна додатково покращити шляхом застосування подвійних (CoMn_2O_4 і NiCo_2O_4) і потрійних (CoNiFeO_4) оксидів металів, оскільки вони створюють додаткові окисно-відновні стани та підвищують електропровідність [31]. Крім того, включення кисневих вакансій у решітку оксиду покращує процес збереження заряду завдяки підвищеній кінетиці електрода. Інший аналог оксидів, а саме сульфіді перехідних металів, також є звичними електродними матеріалами для ЕК. Наприклад, сульфіді перехідних металів першого ряду, такі як марганець (MnS), кобальт (CoS , Co_3S_4 і Co_9S_8), нікель (NiS і Ni_3S_2), мідь (CuS), а також, бінарні сульфіді перехідних металів (NiCoS_4 , CoMnS і CuMnS) демонструють добрі електрохімічні характеристики завдяки своїй структурній цілісності і кінетиці електродів [32]. Коли кисень і сірка замінюються низькоелектронегативним азотом, отримані нітриди перехідних металів виявляють схожі електрохімічні властивості. Для цієї мети використовуються деякі нітриди перехідних металів, такі як VN , CrN , FeN , Co_3N , Mo_2N і Mo_3N_2 .

Більшість цих сполук перехідних металів синтезуються рідкими хімічними методами з металевих прекурсорів, солей хлоридів і нітратів у гідро/сольвотермальних умовах. Ці умови реакції забезпечують сполуки перехідних металів з тривимірно орієнтованими морфологічними особливостями з вищою пористістю та електропровідністю, які в основному визначають електрохімічні характеристики. Крім того, характеристики накопичення заряду сполук на основі перехідних металів додатково покращуються шляхом приготування композитних матеріалів із різними компонентами, включаючи вуглецеві наноматеріали та інші типи сполук перехідних металів, які покращують електропровідність, пористість та кінетику електродів [33].

1.1.3. 2D багат шарові матеріали

Двовимірні шаруваті матеріали (рис. 1.4) такі, як максени, шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ), дихалькогеніди перехідних металів, нітрид бору та графітовий C_3N_4 привернули увагу до їх дослідження завдяки своїм унікальним властивостям і широко використовуються як активні матеріали для ЕК [34-37]. Наприклад, окремі шари максенів (M_nX_{n-1}) виділяються з металокерамічної фази, що складається з перехідного металу (M), елемента (A) групи IIIA/IVA та C/N (X). Зв'язок «M» з «X» (M–X) дуже сильний через комбіновані ковалентні, йонні та металеві характеристики, тоді як взаємодія M–A є слабшим металевим зв'язком, що полегшує вилучення шарів M_nX_{n-1} із металокерамічної фази. Вилучені шари M_nX_{n-1} після видалення атомів «A» мають декілька поверхневих вакансій і дефектів у координаційних позиціях «M», які можуть приймати інші елементи для модифікації поверхні. Загалом, метод травлення використовується для виділення шарів M_nX_{n-1} з металокерамічної фази за допомогою фтористоводневої кислоти. Крім того, для цієї мети також використовуються менш жорсткі методи травлення шляхом заміни HF сумішшю фторидів металів (LiF і FeF_3) і HCl. Крім того, інтеркаляція

нейтральних молекул (гідразину, диметилформаміду та диметилсульфоксиду) також призводить до відокремлення шарів M_nX_{n-1} від об'ємної фази.

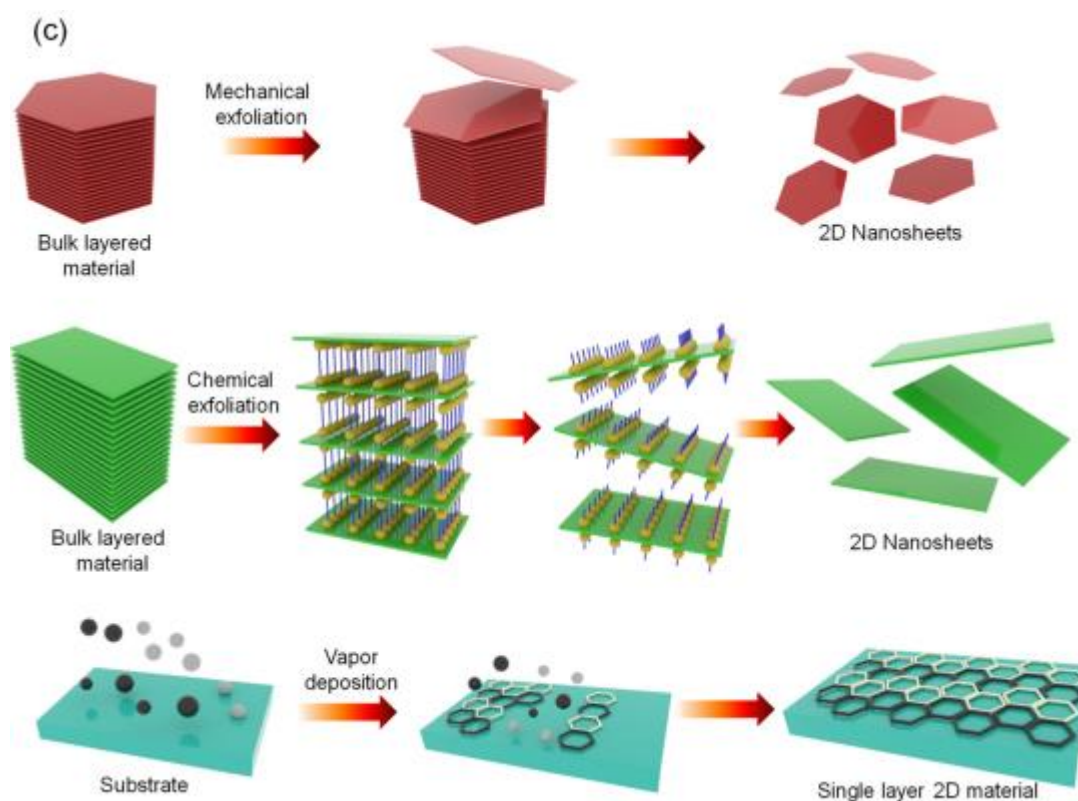


Рис. 1.4. Методи для отримання двовимірних шаруватих матеріалів

Інший приклад двовимірного шаруватого матеріалу, а саме ШПГ, має хімічну формулу $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$ з двовалентними (магній, нікель, кобальт і цинк), тривалентними (алюміній, марганець, залізо і кобальт) та аніонними (хлорид, нітрат і карбонат) формами [38]. Молярне співвідношення йонів дво- і тривалентних металів коливається в межах 0,2-0,33. Базальна площина ШПГ складається з одиниць $M(OH)_6$, що мають структуру, подібну до бруситу, і вона електростатично врівноважена протианіонами, щоб утворити складений сипучий матеріал. Більшість ШПГ синтезується методом хімічного осадження. Проте, для синтезу різних 2D матеріалів на основі ШПГ, також використовуються методи електроосадження, випаровування розчинника, спінування та іонного обміну.

Дихалькогеніди перехідних металів (ДПМ), завдяки оборотним окисно-відновним процесам і швидкій кінетиці електродів, вважаються перспективними електродними матеріалами для ЕК [36]. ДПМ мають хімічну формулу MX_2 із перехідним металом (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc або Re) і халькогеном (S, Se або Te). Електронні властивості ДПМ залежать від перехідного металу та халькогену; наприклад, первинний MoS_2 є напівпровідником, тоді як NbS_2 має металевий характер, а HfS_2 є ізолятором. Подібним чином поліморфи одного і того ж ДПМ демонструють різну хімічну стабільність і електропровідність. Більш стабільна 2H фаза MoS_2 є напівпровідниковою, а її метастабільна фаза 1T має поведінку, притаманну металам. В основному це пов'язано з варіаціями в типах координації атома «Mo» з атомами «S». У фазі 2H атом «Mo» має тригональну призматичну геометрію, тоді як у фазі 1T він має спотворену октаєдричну геометрію [39]. Для синтезу ДПМ використовують гідро/сольвотермальні методи. З іншого боку, техніка хімічного осадження з парової фази використовується для нарощування окремих шарів на підкладці, а хімічна/електрохімічна інтеркаляція лужного металу (Li, Na або K) між шарами масивних ДПМ також призводить до утворення відшарованих окремих шарів у розчині (рис. 1.3) [40]. Хімічна стабільність і електрохімічні характеристики цих відшарованих ДПМ додатково контролюються модифікацією поверхні.

1.1.4. Редокс-активні полімери

Окислювально-відновні полімери є альтернативою електродним матеріалам з важких, дефіцитних і токсичних сполук на основі металів [41]. Суперконденсатори з цими полімерами є гнучкими, екологічно чистими та легко переробляються порівняно з їх металевими аналогами. Наприклад, окислювально-відновні полімери можна легко перетворити на невеликі органічні молекули за допомогою хімічної обробки, а отримані молекули використовувати як ресурси для синтезу інших органічних матеріалів. Загалом,

окисно-відновні полімери класифікуються за їхньою хімічною структурою. У деяких полімерах окисно-відновні групи діють як скелет, і вони з'єднані між собою через π -кон'юговані одиниці [42]. Ці полімери також класифікуються як «провідні полімери» через їх власну електропровідність, що є результатом чергування структури одинарних і подвійних зв'язків, яка включає полі(*p*-фенілен), полі(*p*-феніленвінілен), поліацетилен, поліанілін, політіофен, поліпірол, полііміди (перилентетракарбоксилдіімід), полі(3,4-етилендіокситіофен). Вони піддаються оборотним окисно-відновним реакціям під час зв'язування/роз'єднання з йонами електроліту. Деякі полімери мають окисно-відновні групи як кулони, переважно в некон'югованій полімерній основі. Зазвичай використовуваними окислювально-відновними сполуками є карбоніл (хінон), нітроксил, фероцен, трифеніламін і сіркоорганічні сполуки. Електрохімічні характеристики окисно-відновних полімерів в основному залежать від молекулярної маси, полідисперсності та хімічної стабільності окиснених/відновлених видів. Точний контроль над молекулярною масою та кількістю розчину має вирішальне значення для досягнення високоефективних окисно-відновних полімерних електродних матеріалів. Проте нижчі характеристики накопичення заряду цих полімерів у порівнянні з їхніми металевими аналогами можна подолати шляхом композиції з іншими матеріалами, які мають вищу провідність і окислювально-відновні властивості [43].

1.1.5. Металоорганічні та ковалентні органічні каркаси

Серед різноманітних неорганічних і органічних електродних матеріалів металоорганічний каркас (МОК) і ковалентний органічний каркас викликають значний інтерес через їх природну пористість, електропровідність і електроактивні властивості [44]. Металоорганічний каркас – це пористі координаційні полімери з одновимірною та тривимірною каркасною архітектурою, створеною за допомогою координаційного зв'язування металу з органічними лігандами. На основі типів йонів металу та зв'язувальних одиниць

визначається розмір пор, площа поверхні та електропровідність результуючих МОК-структур. Електронні властивості, йонні радіуси та координаційна геометрія йонів металів додатково контролюють морфологію та електрохімічні властивості. Органічні лінкерні одиниці з різними донорними позиціями, зарядами та довжиною використовуються для побудови багатовимірних каркасних структур. Крім того, протийони та природа використовуваного розчинника також впливають на результуючі властивості МОК-структур. Для отримання МОК-структур із бажаними властивостями використовуються різні синтетичні методи, які включають електроосадження, хімічне осадження з парової фази, золь-гель метод, а також сольвотермальні/гідротермальні методи та методи спільного осадження. МОК матеріали на основі перехідних металів, таких як кобальт, нікель, залізо, мідь і цинк, зазвичай використовуються для суперконденсаторних пристроїв. Наприклад, структура МОК, синтезована з йонів кобальту та фторзаміщеної терефталевої кислоти та гексаметилентетраміну, характеризується шаруватою структурою з площею поверхні $>12 \text{ м}^2/\text{г}$ і діаметром пор $\sim 4 \text{ нм}$ [45]. Коли лінійні лінкери замінюються на «С3»-симетричний лінкер, такий як молекула триазинової кислоти, заміщена групами *p*-амінобензойної кислоти, то для МОК-структури на основі Со збільшуються площа поверхні до $28 \text{ м}^2/\text{г}$ і діаметр пор до 44 нм [46]. Подібним чином синтезуються двовимірні МОК-структури на основі Ni, що мають «С3»-симетричні гексамінотрифеніленові лінкерні одиниці з більшою площею поверхні $>600 \text{ м}^2/\text{г}$ і розміром одновимірного каналу $1,5 \text{ нм}$ (рис. 1.5а) [47]. Крім того, леговані металом і гетероатомами (азотом і бором) вуглецеві матеріали, отримані з даних МОК-структур шляхом процесу карбонізації при більш високих температурах, також демонструють кращі електрохімічні характеристики для суперконденсаторів [48].

Ковалентні органічні каркаси (КОК) є кращою альтернативою електродним матеріалам на основі МОК, оскільки КОК легші, менш токсичні, мають регульовану окисно-відновну активність та вищу структурну стабільність при застосуванні в якості електродів ЕК [49]. У КОК-матеріалах

багатовимірні пористі каркаси досягаються завдяки міцним ковалентним зв'язкам між комплементарними лінкерними одиницями. Наприклад, 2D структури КОК, що містять амінопіридинові одиниці та заміщені флороглюцинові лінкери, отримані за допомогою сольвотермічного методу з площею поверхні ~ 690 м²/г і діаметром пор >1 нм [50]. Подібним чином, 2D структура КОК, що складається з діаміноантрахінонової одиниці та триформілфлороглюцинового лінкера, готується у вигляді поверхнево-орієнтованих тонких плівок товщиною ~ 200 нм. На ньому наявні двошарові 2D нанолісти з площею поверхні >1000 м²/г (рис. 5b) [51]. Окислювально-відновна активність цих 2D нанолістів КОК додатково покращується шляхом включення радикальної групи, такої як (тетраметилпіперидиніл) оксиданільний фрагмент (рис. 5c) [52].

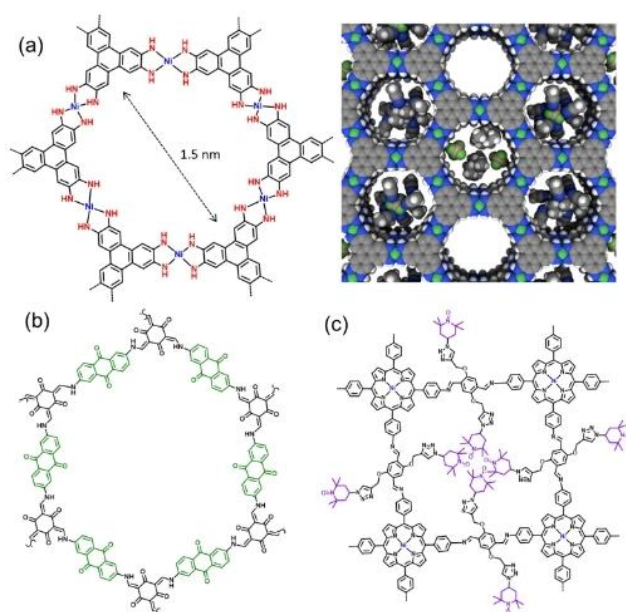


Рис. 1.5. Хімічна структура (a) двовимірних МОК-структур на основі Ni, що містять C3-симетричні гексамінотрифеніленові одиниці [47], (b) антрахінон [51], і (c) (тетраметилпіперидиніл) оксиданільний фрагмент [52], що містять КОК-структури.

Серед різних типів електродних матеріалів, які обговорюються в цьому розділі, матеріали на основі вуглецю (активованій вуглець, біовугілля, вуглецеві квантові точки, вуглецеві нанотрубки та похідні графену) є

екологічно чистими, поширеними та доступними. Крім того, вони краще піддаються регулюванню електрохімічних характеристик завдяки контролю розміру пор, гідрофільності та провідності за допомогою простих хімічних і термічних процесів. Однак відсутність окисно-відновних функціональних можливостей природних вуглецевих матеріалів обмежує їх механізм накопичення заряду утворенням подвійного електричного шару, хоча вони часто демонструють певний відсоток псевдоємності через домени окисленого вуглецю, створені під час обробки матеріалу. Щоб вирішити цю проблему, композити на основі вуглецевих матеріалів часто готують шляхом включення псевдоємнісних матеріалів на основі металу/провідного полімеру. З іншого боку, електродні матеріали на основі перехідних металів стали звичними для заміни дорогих і дефіцитних сполук на основі благородних металів як активних електродних матеріалів. Зокрема, двовимірні шаруваті матеріали на основі перехідних металів добре вивчені як електроди завдяки їхнім властивостям, таким як регульована відстань між шарами, реактивність індукованих дефектів (інженерія дефектів), поліморфізм і більша електропровідність. Крім того, первинні металоорганічні каркасні (МОК) структури, а також леговані металом зв'язуючі матеріали на основі вуглецю, отримані з термічно оброблених МОК-структур, також використовуються як електродні матеріали, оскільки володіють комбінованими характеристикам металевих доменів, а також пористою структурою.

1.2. Сполучні та струмопровідні добавки

Для великомасштабного чи комерційного виробництва ЕК електроди готують шляхом нанесення суспензії (яка складається з активних матеріалів і добавок, диспергованих у розчиннику) електродних матеріалів на відповідний струмоприймач [53]. Основні добавки, які використовуються для приготування електродної суспензії, включають полімерні зв'язуючі та провідні агенти. Полімерні зв'язуючі речовини допомагають матеріалу електрода міцно

прилипати до струмоприймача та підвищують механічну стабільність електродів протягом тривалого циклювання пристрою. Подібним чином до суспензії електродів додають провідні агенти для підвищення електропровідності підготовлених електродів, тим самим зменшуючи опір передачі заряду [53]. Але масова частка добавок не повинна перевищувати 5–20% від загальної маси компонентів суспензії. Використання невідповідних добавок частково погіршує електрохімічні характеристики електродних матеріалів. Зазвичай використовують такі полімерними сполучними як політетрафторетилен, полівініліденфторид і політетрафторсульфонова кислота-тетрафторетилен (відомий як «Нафійон»). Політетрафторетилен містить лише перфторетиленові елементи, які забезпечують гідрофобність та ізоляторні властивості електродів, що призводить до поганої змочуваності електроліту та вищого контактного опору. Полівініліденфторид є частково фторованим полімером, він має вищу електрохімічну стабільність і відносно нижчу гідрофобність і є більш прийнятною зв'язуючою добавкою для виготовлення електродів порівняно з двома іншими полімерами. Сополімер Nafion є протонопровідним полімером і використовується в основному для електродних матеріалів, які демонструють адсорбцію протонів під час процесу збереження заряду [54]. Також використовується комбінація двох різних полімерів як зв'язуюча добавка для покращення механічної стабільності та змочуваності електролітом. Наприклад, додавання карбоксиметилцелюлози до політетрафторетилену значно зменшує контактний опір і покращує адгезію електродних матеріалів до струмоприймача [55]. Електропровідні добавки додають до суспензії електродів для зменшення контактного опору та покращення властивостей транспортування заряду підготовлених електродів. Сажа є паракристалічним вуглецем із високим співвідношенням поверхні до об'єму, тому широко використовується для підготовки електродів [56]. Зазвичай його готують частковим спалюванням різної вуглецевмісної сировини, включаючи побічні продукти нафти, вугілля, газ етилен/ацетилен тощо. Сажа, отримана в результаті спалювання ацетилену, відома як

«ацетиленова сажа», і широко використовується в якості струмопровідної добавки для ЕК.

1.3. Струмоприймачі

Струмоприймачі відіграють вирішальну роль у виготовленні електродів ЕК, забезпечуючи фізичну підтримку, особливо для порошкоподібних активних матеріалів [57]. Крім того, вони діють як середовище для передачі електронів між матеріалами електродів і зовнішнім колом. Загальний внутрішній опір виготовленого ЕК частково враховує електричний опір струмоприймача, а також його міжфазний опір із матеріалами електродів. Ідеальний струмоприймач повинен мати більш високу механічну міцність, термічну та електрохімічну стабільність, електропровідність, площу поверхні, менший контактний опір, малу вагу та низьку вартість. Як струмоприймачі використовуються, зазвичай, матеріали на основі металу та вуглецю для ЕК. Як струмоприймачі на металевій основі використовують нікель, нержавіючу сталь, титан, мідь, алюміній у вигляді фольги, сітки, піни. Загалом струмоприймачі на основі металу мають вищу електропровідність ($\sim 6 \cdot 10^7$ См/м для Cu, $\sim 3,8 \cdot 10^7$ См/м для Al і $\sim 1,5 \cdot 10^6$ См/м для нержавіючої сталі) і менший міжфазний опір. Однак використання цих металів як струмоприймачів залежить від типу електролітних систем і вікна робочого потенціалу через корозію та реакції розчинення [58]. Наприклад, нікелева піна стабільна для лужних водних електролітів, тоді як вона піддається розчиненню в кислотних електролітах. З іншого боку, лужне середовище, таке як водні розчини гідроксиду натрію та калію, роз'їдає струмоприймачі на основі алюмінію, якщо вони використовуються для потенціалу вище 3 В [59]. Крім того, мідну фольгу можна використовувати в органічному неводному електроліті для літій-іонних електрохімічних систем тільки як негативний електрод в діапазоні потенціалів 0-2 В і як позитивний електрод в діапазоні 3,5-4,5 В [60]. Щоб запобігти корозії/розчиненню металевих струмоприймачів, на їх поверхню наносять

захисне та антиреактивне покриття. Наприклад, тонкий шар вуглецевого покриття наноситься на поверхню струмоприймача Al/Cu/нержавіючої сталі, щоб запобігти корозії, і це додатково призводить до кращої адгезії матеріалів електродів до нього [61].

Вуглецеві струмоприймачі, такі як вуглецева тканина, вуглецеві волокна, скловуглець і графітова фольга, є кращою альтернативою металевим струмоприймачам завдяки їх високій електрохімічній і термічній стабільності, малій вазі, високій гнучкості і фізичній міцності. Наприклад, струмоприймач на основі вуглецевого волокна демонструє кращі електрохімічні характеристики, ніж алюмінієвий струмоприймач з вуглецевим покриттям [62]. Подібно до струмоприймачів на основі металу, використовується різні модифікації поверхні для покращення електрохімічних характеристик вуглецевого струмоприймача. Наприклад, поверх вуглецевої піни наноситься тонкий шар титану, щоб зменшити міжфазний опір електродного матеріалу на основі кремнію, що додатково покращує характеристики збереження заряду кремнієвих електродів [63].

1.4. Електроліти

Як було зазначено раніше, основним недоліком суперконденсаторних пристроїв порівняно з акумуляторами є менша густина енергії, яка, у свою чергу, залежить від ємності та робочої напруги. Щоб цього досягти, на додаток до електродного матеріалу з більшою ємністю потрібні високоефективні електроліти, які працюють у ширшому потенціальному вікні. Загалом, даний електроліт може працювати без значного розкладання в певному діапазоні напруг, який називається «вікном електрохімічного стабільного потенціалу (ВЕСП)» [64]. Електрохімічна стабільність таких компонентів, як сіль і розчинник, визначає значення ВЕСП. Для водних електролітів він зазвичай знаходиться в діапазоні від 1 до 1,2 В через реакцію розкладання води при 1,23 В відносно водневого електрода, тоді як для неводних електролітів та

електролітів на основі іонних рідин він знаходиться в діапазоні 2,5-2,7 В і 3,5-4,0 В (на основі органічних розчинників) відповідно. Крім того, розмір йонів, йонна провідність, в'язкість і температура замерзання електролітів також впливають на їх характеристики.

1.4.1. Водні електроліти

Загалом, водні електроліти поділяються на кислі (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4), лужні (KOH , NaOH , LiOH) і сольові (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4) розчини. Концентрація водного розчину електроліту зазвичай знаходиться в діапазоні від 0,5 до 6 М. Водні електроліти мають вищу йонну провідність, ніж неводні або нетрадиційні електроліти [65]. Наприклад, водний розчин 1 М H_2SO_4 має максимальну йонну провідність $\sim 0,75\text{-}0,8$ См/см² при 25 °С. Щоб отримати максимальну йонну провідність, концентрація розчину електроліту повинна бути оптимальною, оскільки дуже низька або дуже висока концентрація зазвичай призводить до зниження йонної провідності. Крім того, йонна провідність даного водного електроліту залежить від молярної йонної провідності гідратованих катіонів та аніонів. Здатність зберігати заряд зазвичай збільшується зі збільшенням йонної провідності розчину електроліту. Для даного електродного матеріалу він вищий у водних електролітах, ніж у неводних електролітах, завдяки вищій рухливості йонів і швидшій кінетиці міжфазного перенесення заряду.

На додаток до кислотних електролітів, лужні водні електроліти також широко використовуються для ЕК. Водний розчин електроліту KOH з концентрацією 6 М має питому електропровідність 0,6 См/см при 25 °С [66]. Лужний електроліт більше підходить для електродного матеріалу на основі вуглецю з поверхневою функціональною групою, яка піддається рН-залежним окисно-відновним реакціям. Оксиди, сульфід та нітриди перехідних металів (Mn , Co та Ni) демонструють кращі електрохімічні характеристики в лужних електролітах, оскільки їхні окисно-відновні реакції є більш помітними в цих

умовах [67]. Також це залежить від типу катіону лужного електроліту; наприклад, NiO демонструє вищу питому ємність у розчині NaOH, ніж у KOH, через вищий інтеркаляційний характер першого.

На відміну від кислотних і лужних водних електролітів, нейтральні електроліти широко використовуються для водних ЕК через вищий ВЕСП і меншу корозійну активність. Зазвичай для цього використовують хлориди, сульфати та перхлорати йонів металів Li, Na та K [68]. Серед них водний розчин Na₂SO₄ вважається ефективним електролітом для оксидів перехідних металів, таких як MnO₂ і V₂O₅. Наприклад, електродні матеріали на основі MnO₂ демонструють вищу ефективність в електролітах Na₂SO₄ і NaCl порівняно з солями Li і K. Це доводить, що не лише розмір йонів металу, але й взаємодія на межі електрод/електроліт впливає на електрохімічні характеристики матеріалів електродів. Крім того, солі катіонів лужноземельних металів (Mg²⁺) демонструють вищу ефективність для електродів на основі оксидів перехідних металів (MnO₂), ніж солі лужних металів, завдяки двовалентності перших, що врівноважує більшу кількість зарядів під час реакції інтеркаляції.

Хоча водні електроліти мають багато переваг, вони мають кілька недоліків, які перешкоджають їх широкому використанню в комерційних суперконденсаторних пристроях. Серед них важливим недоліком є реакція розкладання води поблизу потенціалу комірки 1,23 В відносно водневого електрода [67]. Незважаючи на те, що водні ЕК призначені для роботи в потенціальному вікна нижче 1,23 В, повторювані цикли заряду/розряду супроводжуються виділенням водню та кисню на електродах. Поступове накопичення газів з часом призводить до розриву та вибуху пристрою, і це вважається критичною проблемою продуктивності та безпеки. Крім того, водний ЕК не може працювати при підвищених температурах через зростання швидкості реакції розкладання води при вищих температурах. Крім того, кислотні та лужні електроліти є сильно корозійними, особливо у високих концентраціях. Це призводить до корозії електродних матеріалів після

багаторазових процесів інтеркаляції/деінтеркаляції йонів металу в електродні матеріали. Далі це призводить до відшарування активних компонентів від поверхні струмоприймача, що різко знижує здатність ЕК накопичувати заряд [69]. Менш корозійні нейтральні електроліти демонструють нижчу електрохімічну ефективність порівняно з кислотними та лужними електролітами через відносно нижчу йонну провідність. Крім того, розчинність нейтральних солей відносно обмежена, що ще більше обмежує досягнення вищих концентрацій і призводить до нижчої йонної провідності.

1.4.2. Традиційні неводні електроліти

У неводних електролітах електропровідні солі розчинені в органічних розчинниках. Загалом, солі складаються з катіонів металів/органічних йонів амонію та неорганічних/органічних аніонів, що містять перхлорат/фторид [70]. Вони включають LiClO_4 , NaPF_6 , тетраетилтетрафторборат (TEA BF_4) і біс(трифторметансульфоніл)імід літію (LiTFSI). Ацетонітрил або карбонатвмісні органічні розчинники, такі як етиленкарбонат (EC), пропіленкарбонат (PC) і диметил/діетилкарбонат (DMC/DEC), використовуються як електролітне середовище (рис. 1.6(a)). Концентрація солей в неводних електролітах в межах 0,5-1,5 М в одному або суміші вищевказаних розчинників. Через меншу розчинність цих солей в органічних розчинниках йонна провідність неводного електроліту нижча, ніж у його водних аналогів. Однак ВЕСП неводних електролітів зазвичай вище – від 2,5 до 2,8 В через вищу електрохімічну стабільність органічних розчинників. Це збільшує діапазон робочого потенціалу ЕК, тим самим збільшуючи густину енергії та потужності. Фактичне ВЕСП неводних електролітів залежить від природи електропровідної солі, органічного розчинника та якості води [64]. Провідні солі відіграють значну роль у визначенні електрохімічних характеристик неводного електроліту. Ідеальна сіль для неводного електроліту повинна мати високу йонну провідність, розчинність, хімічну стабільність і

низьку вартість. Органічна амонієва сіль TEA BF_4 є широко використовуваною електропровідною сіллю для комерційних ЕК. Загальна тенденція йонної провідності органічних катіонів амонію та фтор-/хлоровмісних аніонів така: йон тетраметиламонію < йон тетрабутиламонію < йон тетрапропіламонію < йон тетраетиламонію та $\text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{BF}_4^-$ відповідно. Щоб збільшити розчинність електропровідних солей, органічні солі амонію асиметрично заміщують різними алкільними групами, а також циклічними ароматичними групами. Триетилметиламоній і 1-етил-1-метилпіролідій тетрафторборат є кількома прикладами асиметричних органічних солей амонію. Симетричні та асиметричні органічні йони амонію з біс(оксалат)борат-аніонами, також, виявляють вищу розчинність в органічних розчинниках. Крім солей амонію, симетрично заміщена фосфонієва сіль, а саме тетракіс(діетиламіно)-фосфоній гексафторфосфат, демонструє більшу розчинність і ВЕСП вище 3,2 В у розчиннику ацетонітрил з концентрацією 1 М.

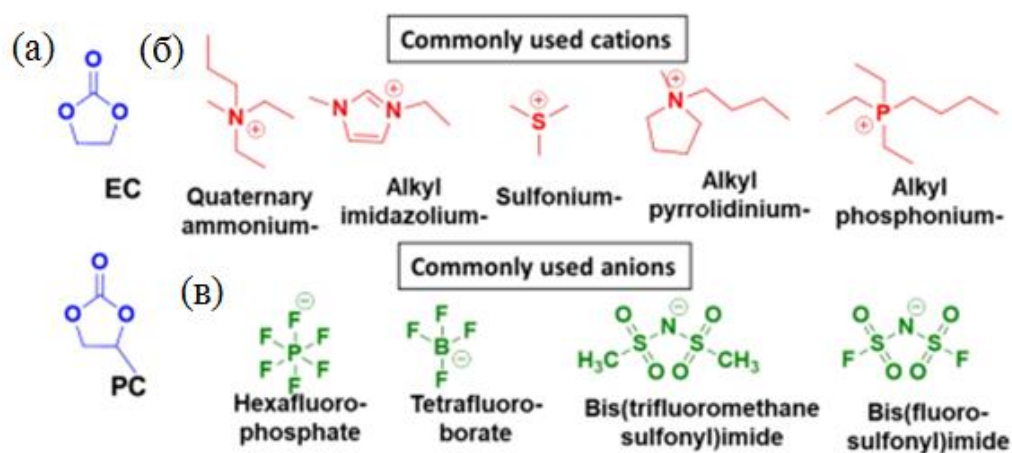


Рис.1.6. Хімічні структури (а) звичайних органічних розчинників (ЕК та ПК), (б) катіонних та (в) аніонних йонних рідин

Як і електропровідні солі, органічні розчинники також повинні мати відповідні фізичні та хімічні властивості для отримання вискоєфективних неводних електролітів., зокрема: високу електрохімічну стабільність, високу температуру кипіння, низькі в'язкість і точку замерзання. Серед різноманітних доступних органічних розчинників ацетонітрил і пропіленкарбонат є широко використовуваними розчинниками для неводних електролітів [71]. Ацетонітрил

має вищу діелектричну проникність і меншу в'язкість порівняно з пропіленкарбонатом. Неводні електроліти, що містять ацетонітрил, мають кращу йонну провідність, ніж пропіленкарбонат. Проте вища температура спалаху та менша токсичність є перевагами електролітів, що містять пропіленкарбонат. Обидва органічні розчинники можна використовувати в робочому вікні потенціалу від 2,5 до 2,8 В. Інші органічні розчинники, а саме фторацетонітрил, адипонітрил, пропіонітрил, бутиленкарбонат, фторетилен і етилізопропілсульфон, також використовуються, оскільки вони мають більш високу температуру кипіння та є електрохімічно стабільними. Йонна провідність неводних електролітів додатково підвищується за допомогою суміші органічних розчинників. Змішування двох або більше органічних розчинників у різних співвідношеннях значно знижує в'язкість. Змішані органічні розчинники, такі як пропіленкарбонат-триметиленкарбонат, етиленкарбонат-пропіленкарбонат і фторпропіленкарбонат-пропіленкарбонат, зазвичай використовуються як бінарні органічні розчинники. Органічні добавки на основі сульфідів (діетилсульфіт і 1,3-пропіленсульфіт), складних ефірів (метилацетат, етилацетат і метилформіат) і ароматичних фторбензолів (1,3,5-тріфторбензол) часто змішують з неводними електролітами, щоб покращити їх електрохімічні характеристики. Окрім вищого ВЕСП, неводні електроліти здатні працювати в широкому діапазоні температур від 60 до -40 °С. Оскільки неводні електроліти можуть працювати навіть при -40 °С, їм надають перевагу у виробництві комерційних пристроїв, включаючи космічні пристрої [72].

1.4.3. Нетрадиційні електроліти

У системах рідких електролітів розплавлені солі (йонні рідини), надконцентровані сольові розчини (вода в солі) і електроліти на основі глибоких евтектичних розчинників викликають великий інтерес через їх широке робоче вікно потенціалів та нижчу точку замерзання, що є важливим для високої густини енергії та відповідних електрохімічних характеристик при

мінусовій температурі. Йонні рідини – це розплавлені солі, що містять органічні катіони та органічні/неорганічні аніони з температурами плавлення нижче 100 °C [73]. Вони мають високу хімічну та термічну стабільність, дуже низьку летючість і є негорючими. Крім того, на основі типу катіонів та аніонів властивості йонних рідин можна легко контролювати. Типові катіони включають йони амонію, імідазолію, сульфонію, піролідінію та фосфонію (рис. 1.6(б)), а гексафторфосфат, тетрафторборат, біс(трифторметансульфоніл)імід і біс(фторсульфоніл)імід зазвичай використовують як аніони для йонних рідин (рис. 1.6(в)) [74]. У порівнянні зі звичайними органічними електролітами, йонні рідини мають більш високе вікно електрохімічної стабільності (>3 В) завдяки більшій стійкості до розкладання. Однак йонні рідини мають багато недоліків, а саме низьку йонну провідність і високу в'язкість. Наприклад, йонні рідини на основі 1-етил-3-метилімідазолію (EMIM) показують йонну провідність ~14 мСм/см, що в чотири рази нижче, ніж у органічного електроліту при 25 °C (TEABF₄ в ацетонітрилі) [75]. Подібним чином, EMIM BF₄ має в'язкість 41 сантипуаз, що є дуже високим показником у порівнянні з електролітами на основі ацетонітрилу (0,3 сантипуаза). Вища в'язкість і нижча йонна провідність зрештою збільшують опір перенесення заряду, що згодом знижує продуктивність ЕК. Однак правильний хімічна комбінація може значною мірою подолати ці обмеження. Наприклад, йонна рідина на основі тетраціаноборату (TCB), така як EMIM TCB, демонструє відносно вищу йонну провідність і низьку в'язкість [76].

Електроліти на основі надконцентрованих розчинів солей є кращими серед різноманітних нетрадиційних електролітів через їх вищий електрохімічно стабільний потенціал, екологічність та вогнестійкість. Загалом, дані електроліти є висококонцентрованими сольовими розчинами зі звичайним діапазоном концентрацій від 17 до 33 моль. Для них, зазвичай, використовуються солі: LiTFSI (21 моль), ZnCl₂ (30 моль), LiNO₃ (22 моль), NaClO₄ (17 моль), NaNO₃ (12 моль) і ацетат амонію (30 моль). Також, для отримання високоефективних електролітів на основі над концентрованих

розчинів солей, використовують суміш із двох і більше солей. Зокрема, діапазон ВЕСП висококонцентрованих сольових електролітів, який залежить від кількості вільних молекул води, збільшується сумішшю солей, що містять катіони або аніони. Додаткові катіони або аніони координуються з вільними молекулами води, які постійно розкладаються на поверхні електрода, коли вікно робочого потенціалу перетинає напругу розкладання води (1,23 В), і це згодом збільшує ВЕСП (рис. 1.7) [77-79].

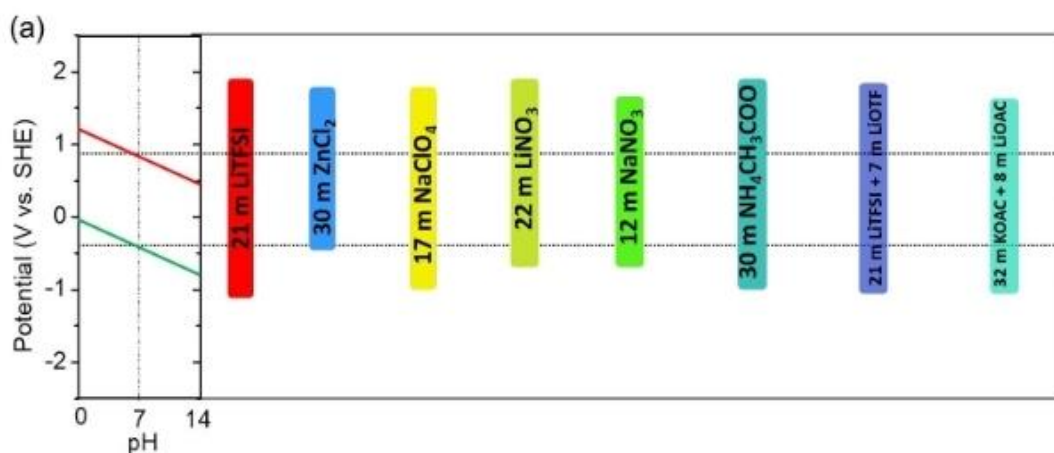


Рис. 1.7. Діаграма, що показує вікно електрохімічного стабільного потенціалу різних електролітних систем на основі надконцентрованих розчинів солей.

Електроліти на основі глибовтектичних розчинників є ще однією альтернативою для високопродуктивних ЕК із високим ВЕСП, низькою летючістю та негорючістю [80]. Зазвичай, дані електроліти є сумішшю двох компонентів із певним молярним співвідношенням, і, крім того, існують в рідкій фазі завдяки нижчій температурі плавлення, ніж у їх окремих складових. Сильніші міжмолекулярні взаємодії, такі як водневий зв'язок, взаємодія кислоти Льюїса та основи Льюїса та сили Ван-дер-Ваальса між катіонами/аніонами та функціональними групами органічного компонента призводять до складних аморфних мережових структур, які ефективно запобігають затвердінню твердих речовин. [81]. Зокрема, електроліти на основі глибовтектичних розчинників, отримані із суміші солі (хлориду металу, перхлорату, сульфонаміду та амонійних/четвертинних солей) і невеликої органічної молекули з функціональними групами, такими як $-OH$, $-C=O$ або

–N–H, значною мірою стабілізуються за допомогою дуже сильній взаємодії водневих зв'язків (~4 кДж/моль). Подібним чином, суміш електронodefіцитних молекул (BF_3 або AlCl_3 ; кислота Льюїса) з іншою молекулою, що має електродонорну функціональну групу (–O–, –C=O, –O–CO–O– або –N–H; основа Льюїса) також утворює електроліт на основі глібоектектичних розчинників завдяки сильній взаємодії кислоти Льюїса з основами Льюїса (від ~4 до >100 кДж/моль). Хоча енергія взаємодії сил Ван-дер-Ваальса відносно слабка (від 0,4 до <4 кДж/моль), вони також беруть участь в утворенні даних електролітів. Звичайними солями, що використовуються для електролітів на основі глібоектектичних розчинників, є LiTFSI , LiClO_4 , дифтор(оксалато)борат літію, перхлорат цинку та функціональні молекули, такі як сечовина, ацетамід, N-заміщений ацетамід, тіосечовина, хлорид холіну тощо. Як і йонні рідини, електроліти на основі глібоектектичних розчинників мають нижчу йонну провідність і вищу в'язкість [82].

1.5. Сепаратори

На додаток до електродних та електролітних матеріалів, сепаратори з вищою фізичною міцністю, йонною проникністю, термічною та хімічною стабільністю є вирішальними для високопродуктивних ЕК [83]. У двоелектродних комірках і комерційних суперконденсаторах сепаратор відіграє важливу роль у запобіганні будь-якого короткого замикання шляхом фізичного контакту позитивного та негативного електродів протягом усього життєвого циклу пристрою, і в той же час він забезпечує вільний потік йонів через нього. Будь-яке пошкодження компонента сепаратора призводить до катастрофічного падіння продуктивності ЕК. Типовий мембранний сепаратор повинен мати малу товщину, високу діелектричну проникність, електрохімічну стабільність, йонну рухливість, макропористість і змочуваність електролітом. Для ЕК зазвичай використовуються кілька різновидів сепараторів: сепаратори на основі полімерної мембрани, сепаратори на паперовій основі та неорганічні/керамічні

сепаратори [84]. Найчастіше для ЕК використовують сепаратори на основі полімерної мембрани через їх низьку вартість і більш високу фізико-хімічну стабільність. Поліпропілен (комерційно відомий як «Celgard»), полі(вініліденфторид), полі(вінілхлорид) і полі(етиленоксид) є кількома прикладами мембранних сепараторів на основі полімерів. Вибір мембранного сепаратора залежить від типу електролітичної системи (водна/неводна); наприклад, полі(вініліденфторид) або сополімер вініліденфториду та гексафторпропілену використовують для органічних електролітів. Однак сепаратори на основі полімерів мають низьку діелектричну проникність, що є вирішальним для досягнення високих значень потужності та густини енергії. Додавання керамічних матеріалів, які за своєю природою мають вищу діелектричну проникність та йонну провідність, покращує електрохімічні характеристики сепараторів на основі полімерів. Наприклад, керамічний матеріал, такий як діоксид титану, додається до полі(вінілового спирту) для покращення іонної провідності, пористості та механічної міцності останнього [85]. Подібним чином, полі(вінілбутираль) з одновимірним нанострижнем оксиду алюмінію демонструє високу пористість, високу міцність >30 МПа, термостабільність до 200 °С, поглинання електроліту >200 мас.% без набухання та йонну провідність ~ 14 мСм/см [86]. Крім синтетичних полімерів, біополімер [87] (целюлоза та її похідні) і біомембрани, такі як матеріали на основі ячної шкаралупи [88], також використовуються як сепаратори для суперконденсаторів. Для великомасштабного виробництва ЕК надають перевагу сепараторам на паперовій основі, отримані з природних целюлозних ресурсів [89].

РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ (ЕЛЕКТРОДІВ ТА ЕЛЕКТРОЛІТНИХ СИСТЕМ)

Електрохімічні характеристики електродних матеріалів і електролітів, які є двома ключовими компонентами ЕК, перевіряються за допомогою триелектродної комірки перед виготовленням фактичних двоелектродних пристроїв. Для цілей лабораторних випробувань матеріал електрода, який цікавить, використовується як «робочий електрод». Виходячи з фізичного стану електродних матеріалів, процес підготовки робочого електрода варіюється. У більшості випадків електродні матеріали являють собою порошкоподібні зразки, за винятком окремо вирощених на місці активних матеріалів [90]. Таким чином, для підготовки робочих електродів порошкоподібні електродні матеріали повинні бути рівномірно нанесені на провідну підкладку, якою може бути металева фольга/піна або провідна вуглецева тканина. Щоб отримати однорідне покриття електродних матеріалів, суспензію виготовляють із кількома добавками, такими як полімерна зв'язуюча речовина та електропровідна добавка в органічному розчиннику у масовому відношенні 5-20% відносно матеріалу електрода. Ці добавки використовуються для підвищення стабільності та електропровідності покриття над струмоприймачем. Гомогенізована суспензія наноситься на струмоприймач різними методами, такими як розпилення та занурення, метод ракеля та крапельне лиття. Загалом, для лабораторних випробувань площа робочого електрода може варіюватися від 1 до кількох см², а густина маси може бути в діапазоні від кількох мг/см² до кількох десятків мг/см². Підготовлений робочий електрод, допоміжним електрод і електрод порівняння складають в трьохелектродну комірку. Призначення допоміжного та порівняльного електродів – замикати електричне коло і контролювати прикладений потенціал (потенціостатичний) або пропускний струм (гальваностатичний) робочого електрода під час вимірювання відповідно. На основі систем електролітів використовується кілька електродів порівняння, а саме хлорсрібно-срібні (Ag|AgCl), каломельні

($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) або оксиднортутні ($\text{Hg}|\text{HgO}$) електроди. Загалом, як допоміжний електрод зазвичай використовується платинова фольга. Використання платини іноді забруднює електрод і розчин електроліту внаслідок подальшого окислення, а також реакції відновлення на поверхні допоміжного електрода залежно від реакції робочого електрода. Щоб уникнути забруднення, як допоміжний електрод використовується графітовий стрижень. Щоб дослідити електрохімічні характеристики даного електродного матеріалу для ЕК, певні параметри, такі як питома ємність, енергія та густина потужності, розраховуються за допомогою різних електрохімічних методів. Ці методи є універсальними та динамічними методами, які оцінюють електрохімічні характеристики матеріалів електродів шляхом моніторингу змін потенціалу та струму. Детальний аналіз графіків, отриманих у результаті вимірювань, надає інформацію про механізм і кінетику електродів. Серед різних електрохімічних методів циклічна вольтамперометрія (ЦВА), гальваностатичний заряд-розряд, електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) і вольтамперометрія з лінійною розгорткою оцінюють більшість електрохімічних характеристик електрода і електроліту [91]. Основною метою електрохімічної характеристики матеріалів електродів і електролітів у трьохелектродній конфігурації є виявлення оборотності окремих електродних процесів, вікна стабільного робочого потенціалу та кінетики переносу заряду на межі розділу електрод/електроліт. Після досліджень електрохімічних характеристик матеріалів виготовляється ЕК у двоелектродній конфігурації для подальших лабораторних випробувань. У двоелектродній конфігурації пристрій має позитивний електрод (анод) і негативний електрод (катод). Щоб завершити двоелектродну комірку між електродами розміщують сепаратор, просочений розчином електроліту. Кожен матеріал може бути використаний як позитивний або негативний електрод залежно від його властивостей, які визначаються за допомогою попередніх досліджень ЦВА. Зарядно-розрядна поведінка, циклічна стабільність і опір пристрою досліджуються за допомогою вищезгаданих методів для

двоелектродної комірки. Різні електрохімічні методи коротко обговорюються в наступних підрозділах.

2.1. Циклічна вольтамперометрія

У типовій методиці ЦВА струмовий відгук матеріалу електрода (робочого електрода) вимірюється, коли потенціал прикладається за допомогою електрода порівняння [92]. ЦВА, вимірний шляхом моніторингу відгуку на струм протягом двох циклічних лінійних розгорток потенціалу, називається циклічною вольтамперограмою. Спочатку потенціал змінюється зі швидкістю (В/с) від початкової напруги U_1 до кінцевої напруги U_2 під час першої лінійної розгортки потенціалу, а потім повертається назад від U_2 до U_1 у другій потенціальній розгортці. Загалом ЦВА має прямокутну або квазіпрямокутну форму (рис. 2.1(а,б)). За формою отриманої циклічної вольтамперограми прогнозується механізм збереження заряду (електрична двошарова ємність або псевдоємність). Математично, відгук струму ($I(t)$) пов'язаний з ємністю (C) і розгортою потенціалу з певною швидкістю $\frac{dU(t)}{dt}$, як зазначено нижче:

$$I(t) = C \frac{dU(t)}{dt}. \quad (2.1)$$

З циклічної вольтамперограми питома ємність (C_{nm} , Ф/г) матеріалу електрода може бути розрахована шляхом зміни рівняння (2.1). Коли циклічну вольтамперограму вимірюють за допомогою триелектродної конфігурації для матеріалу електрода з масою m (г) зі швидкістю сканування v (В/с) у діапазоні напруг ΔU , C_{nm} описується, як показано в рівнянні (2.2), припускаючи, що ємнісний внесок від допоміжного електрода набагато більший, ніж робочий електрод за допомогою потенціостата ($\frac{1}{C_{cell-3E}} = \frac{1}{C_{working}} + \frac{1}{C_{auxiliary}} = \frac{1}{C_{working}}$; коли $C_{working} \ll C_{auxiliary}$ (наближення 1)).

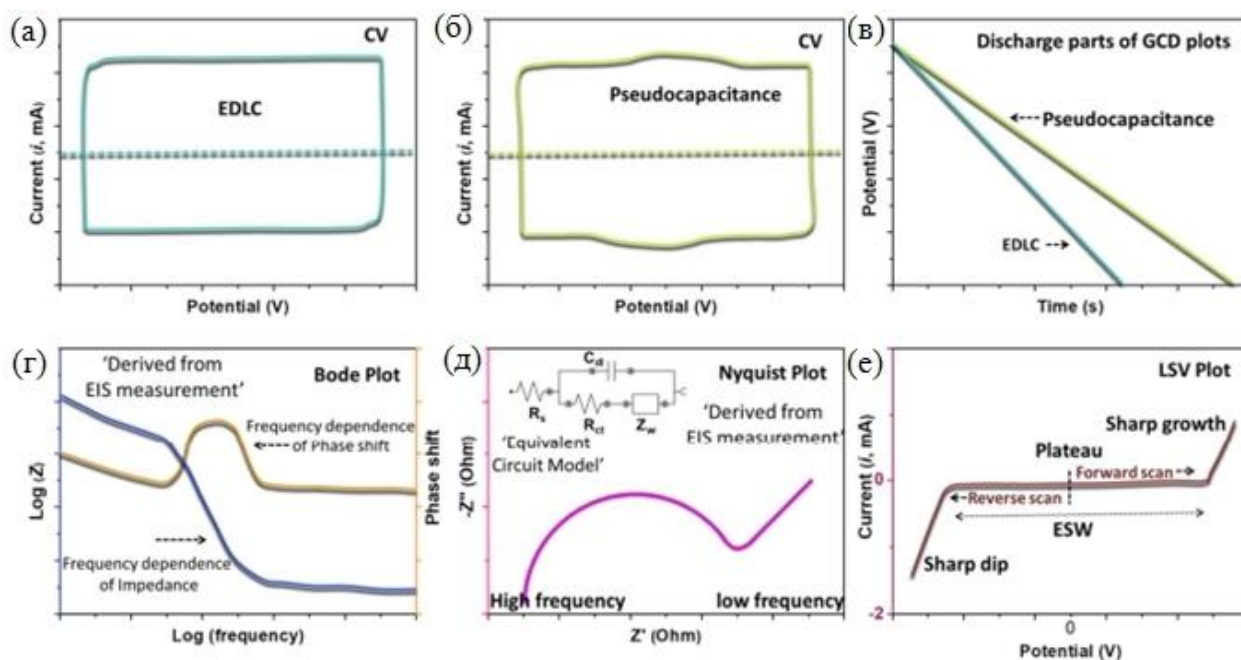


Рис. 2.1. Типові (а, б) циклічні вольтамперограмми, (в) розрядна гальваностатична крива, (г) Бодє крива, (д) діаграма Найквіста, і (е) лінійна розгортка вольтамперограмми

$$C_{num} = \frac{\int_{U_1}^{U_2} IdU}{m \cdot v \cdot \Delta U}, \quad (2.2)$$

де $\int_{U_1}^{U_2} IdU$ обчислюється шляхом інтегруванням площі під кривою ЦВА. Слід зазначити, що наведене вище рівняння дійсне лише для розрахунку ємності, якщо ЦВА-крива має прямокутну форму або дуже близьку до прямокутної форми. Крім того, питому енергію E (Вт·год/кг) і питому потужність P (Вт/кг) електродного матеріалу також можна розрахувати за наступними рівняннями:

$$E = \Delta U \frac{\int_{U_1}^{U_2} IdU}{3600 \cdot m \cdot v}, \quad (2.3)$$

$$P = \Delta U \frac{\int_{U_1}^{U_2} IdU}{m}. \quad (2.4)$$

2.2. Гальваностатичний заряд/розряд

У методиці гальваностатичного заряду/розряду [93] постійний струм подається на матеріал електрода, а коливання напруги вимірюються в заданому діапазоні потенціалів (від U_1 до U_2 для позитивного постійного струму та навпаки для негативного постійного струму) як функція часу, що технічно називається «хронопотенціометрією зворотнього струму». Коли позитивний постійний струм подається на робочий електрод, зростання потенціалу вимірюється від початкової напруги U_1 до кінцевої напруги U_2 в залежності від часу (t , с), а потім прикладається негативний постійний струм (тієї ж величини) та слідкують за зниженням потенціалу. Як і циклічні вольтамперограми, форма профілів гальваностатичного заряду/розряду також змінюється залежно від механізму та кінетики збереження заряду. Для ідеального конденсатора форма профілю гальваностатичного заряду/розряду є лінійною (трикутна форма для повного циклу заряд-розряд) (рис. 2.1(в)). Це є один з найнадійніших методів для обчислення питомої ємності C_{num} (кількість заряду (Q), що зберігається на одиницю маси (г) матеріалу в заданому потенційному вікні (U); рівняння (2.5)), енергії E (рівняння (2.6)) і значення питомої потужності P (рівняння (2.7)) даного матеріалу електрода. Крім того, інші важливі електрохімічні характеристики, такі як циклічна стабільність чи кулонівська ефективність, також оцінюються методом гальваностатичного заряду/розряду.

$$C_{num} = \frac{I \cdot t}{m \cdot \Delta U}, \quad (2.5)$$

$$E = \frac{1}{2} C_{пит} U^2, \quad (2.6)$$

$$P = \frac{E}{t}, \quad (2.7)$$

де I – величина постійного струму (А), t – час зарядки/розрядки (с), m – маса матеріалу електрода (г), а ΔU – різниця потенціалів між початковим значенням U_1 і кінцевою напругою U_2 .

2.3. Спектроскопія електрохімічного імпедансу

Загалом ЕІС є мірою опору (тобто протидії електричного кола струму, що проходить) як функції частоти за наявності змінного потенціалу низької амплітуди, накладеного на напругу в стаціонарному стані [94]. Дані ЕІС можна представити у вигляді графіків Боде або діаграм Найквіста. Наприклад, на графіку Боде середній імпеданс/фазовий зсув відстежується в залежності від частоти (рис. 2.1(г)). Крім того, з графіку Боде можна чітко отримати частотну залежність системи. У випадку діаграм Найквіста дійсна частина опору (Z') зображена як функція уявного опору (Z'') на різних частотах (рис. 2.1(д)). За допомогою графіка Найквіста оцінюються два важливі параметри, такі як опір розчину електроліту (R_s) і опір перенесенню заряду (R_{ct}). Ці величини зображені півколом, утвореним на дійсній частині імпедансу у високочастотній області під кутом 45° або 90° . Крім того, наближення графіка Найквіста з моделлю схеми «Рендлса» (вставка на малюнку рис. 2.1(д)) забезпечує інші важливі параметри, такі як ємність, що вноситься завдяки утворенню подвійного електричного шару ($C_{PEШ}$) і імпеданс Варбурга (Z_w). Нахил лінії Варбурга в області нижчих частот також пояснює механізм накопичення заряду електродного матеріалу. Крім того, $C_{PEШ}$ можна співвіднести з частотою (f) і уявним імпедансом Z'' , як показано в рівнянні (2.8) (це рівняння дійсне лише для простої моделі послідовного RC-ланцюга) [95].

$$C_{PEШ} = -\frac{1}{Z''2\pi f}. \quad (2.8)$$

2.4. Вольтамперометрія лінійної розгортки

Метод вольтамперометрії лінійної розгортки в основному використовується для оцінки електрохімічно стабільного вікна потенціалу електрода та електроліту [96]. У методі вольтамперометрії лінійної розгортки потенціал лінійно збільшується при постійній швидкості сканування, а

поточний відгук будується графічно відносно прикладеного потенціалу. Відгук струму отримують як два окремих вимірювання, наприклад, пряме сканування (область від нуля до позитивного потенціалу) і зворотне сканування (область від нуля до негативного потенціалу) (рис. 2.1(е)). Плато в певному діапазоні потенціалів вказує на утворення ПЕШ, що відповідає здатності зберігати заряд при високих швидкостях сканування потенціалу. Різке збільшення/зменшення струму в областях з високим/низьким потенціалом свідчить про виникнення незворотних процесів Фарадея, таких як розкладання електроліту. Вищевказане потенціальне плато, також, показує діапазон вікна напруги, де електроліт може працювати без значного розкладання.

РОЗДІЛ 3. МЕХАНІЗМ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КІНЕТИКА НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛУ ЕЛЕКТРОД/ЕЛЕКТРОЛІТ

Розуміння електрохімічних процесів, які відбуваються на поверхні поділу електрод/електроліт, є основою для створення високопродуктивних накопичувачів енергії [97]. Коли на електрод, який уже контактує з середовищем електроліту, подається потенціал (потенціостатичний метод) або струм (гальваностатичний метод), на межі електрод/електроліт можуть відбуватися три види процесів. В першому випадку заряди переносяться через поверхню розділу внаслідок реакції окислення або відновлення. Залежно від кількості реакцій, що відбуваються, струм протікає через зовнішнє коло, що називається «процесом Фарадея», оскільки він відповідає електрохімічним законам М. Фарадея. Електрична енергія, яка накопичується за допомогою процесу Фарадея, називається «псевдоємністю». В другому випадку перенос заряду є термодинамічно або кінетично найменш сприятливим через поверхню розділу, і його називають «нефарадеївським процесом». Однак може відбуватися адсорбція або десорбція йонів електроліту, і це називається утворенням «подвійного електричного шару». Заряд, накопичений в ПЕШ, відомий як «електрична двошарова ємність або ємність ПЕШ». Хоча на межі розділу не відбувається перенесення електронів, у зовнішньому колі тече струм, який залежить від матеріалу електрода, електроліту та прикладеного потенціалу. У деяких випадках може відбуватися дифузія йонів електроліту в матеріал електроду, якщо пористість електрода та розмір йонів електроліту є відповідними. Для даного електродного матеріалу може відбуватися будь-який із цих трьох процесів або їх комбінація. Величина окремих процесів сильно залежить від типу електрода і електроліту.

3.1. Механізм накопичення заряду на основі утворення ПЕШ

Для електродних матеріалів, принцип накопичення заряду яких нефарадеївської природи, межа розділу електрод/електроліт поводитьься так

само, як у звичайного конденсатора [98]. Якщо до електрода прикладено заданий потенціал (процес заряду) накопичений на електроді заряд буде $Q_{ед}$, а для електроліту – $Q_{ет}$. У будь-який момент часу $Q_{ед} = -Q_{ет}$; тут знак мінус вказує на накопичення протилежного заряду на стороні електроліту відносно поверхні електрода. $Q_{ед}$ символізує наявність надлишкових або дефіцитних електронів, які займають саму верхню частину поверхні електрода приблизно товщина $<0,1 \text{ \AA}$ в області розділу. Надлишок катіонів або аніонів електроліту поблизу межі розділу складають $Q_{ет}$. Всю структуру зарядів (катіонів і аніонів) і диполів розчинника на межі електрод/електроліт разом називають «подвійним електричним шаром». Електролітична сторона ПЕШ складається з кількох шарів реорганізованих диполів розчинника та сольватованих йонів. Найперший шар диполів розчинника, адсорбованих на поверхні електрода, називається внутрішнім шаром Гельмгольца або Штерна, а наступний адсорбований шар сольватованих йонів над внутрішнім шаром називається зовнішнім шаром Гельмгольца. Взаємодія між поверхнею електрода та диполями розчинника та сольватованими йонами має суто електростатичний характер. За межами зовнішнього шару Гельмгольца вільні молекули розчинника та сольватовані йони випадковим чином розподіляються із зовнішнього шару в об'ємне середовище, яке називається «дифузним шаром». Товщина дифузного шару зазвичай знаходиться в межах $\sim 100 \text{ \AA}$ для розчину електроліту з концентрацією 10 мілімолярів.

ПЕШ на межі електрод/електроліт може бути представлений простою моделлю резистор-конденсатор (RC) (на основі «наближення 1» розділу 2.1.), як показано на вставці рисунка 2.2 (а). Якщо до електрода прикласти потенціал (U) то на резисторі (R) і конденсаторі (C) встановляться значення напруги U_R і U_C відповідно. Це математично відображається як рівняння (3.1). Крім того, на основі співвідношення заряду (Q) конденсатора з прикладеним потенціалом (рівняння (3.2)), рівняння (3.1) можна змінити на рівняння (3.3).

$$U = U_R + U_C, \quad (3.1)$$

$$Q = C_{ПЕШ} \cdot U_C, \quad (3.2)$$

$$U = U_R + U_C = iR_s + \frac{Q}{C_{ПЕШ}}, \quad (3.3)$$

де i – струм (А), а R_s – опір розчину електроліту. Коли застосований потенціал RC-ланцюга змінюється із заданою швидкістю (v , В/с), то результуючий потенціал і залежність струму від часу (t , с) буде мати вигляд як показані на рис. 3.1. (а,б). За цієї умови рівняння (3.3) можна модифікувати до рівнянь (3.4) і (3.5), враховуючи співвідношення $U = v \cdot t$ і $i = dQ/dt$ [10]:

$$st = R_s \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C_{ПЕШ}}, \quad (3.4)$$

$$i = vC_{ПЕШ} \left(1 - e^{-\frac{t}{R_s C_{ПЕШ}}}\right). \quad (3.5)$$

Коли починається розгортка потенціалу, струм зростає та досягає постійного значення $vC_{ПЕШ}$, значення якого в подальшому використовується для обчислення $C_{ПЕШ}$, якщо час постійний і $R_s C_{ПЕШ} \ll v$. Цікавою є поведінка, представлена на рис. 3.1(в), де значення струму в стаціонарному стані дорівнюють $vC_{ПЕШ}$ і $-vC_{ПЕШ}$ для прямого і зворотного сканування відповідно (рис. 3.1 (г, д)). У типовому ЦВА вимірюванні, якщо струмовий відгук нанесено на графік відносно прикладеного потенціалу, форма циклічної вольтамперограми є прямокутною для ідеального матеріалу на основі ПЕШ. Подібним чином, якщо постійний струм (позитивний і негативний) пропускають через електрод при вимірюванні гальваностатичного заряд-розряду, сліди відгуку потенціалу від часу приймають трикутну форму. На практиці, виходячи з вимірювань ЦВА і гальваностатичного заряд-розряду, форма графіків передбачає механізм збереження заряду, що працює в даному матеріалі електрода.

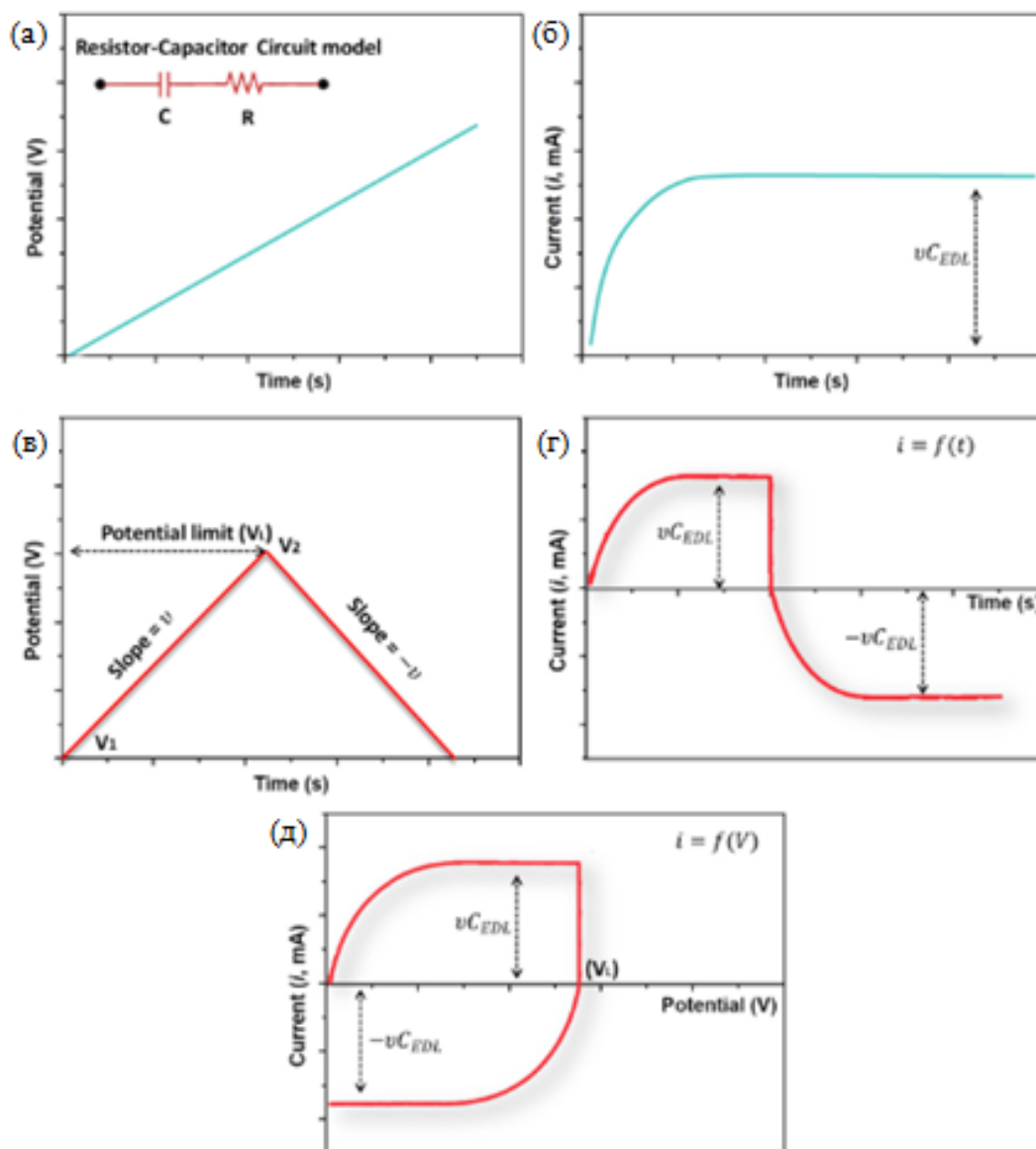


Рис. 3.1. Графіки (а) лінійної розгортки потенціалу (на вставці показано графічне представлення моделі простого RC-ланцюга) і (б) його поточного відгуку струму (i) як функції часу (t). (в) Поведінка потенціалу трикутної розгортки (v та $-v$), застосованої до RC-ланцюга. Графіки, що показують результуючі відгуки схеми як (г) струм проти часу та (д) струм проти прикладеного потенціалу

Зазвичай, електродні матеріали на основі вуглецю характеризуються ємнісним механізмом накопичення заряду в ПЕШ [99]. Мезопористий вуглець, легований атомами азоту, можна отримати з бензоксазину за допомогою методу твердого шаблону з використанням сит з кремнезему (SBA-15) та подальшою карбонізацією при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.2(а)) [100]. При тестуванні N-легованого

мезопористого вуглецю в триелектродній комірці, максимальна питома ємність даного матеріалу становила ~ 428 Ф/г при 250 мА/г. Двоелектродний пристрій ЕК, на основі електродів з даного матеріалу, демонструє збереження ємності $>98\%$ навіть після 20000 циклів заряду/розряду при 5 А/г і має максимальні густину енергії та густину потужності 11 Вт·год/кг і ~ 250 Вт/кг відповідно.

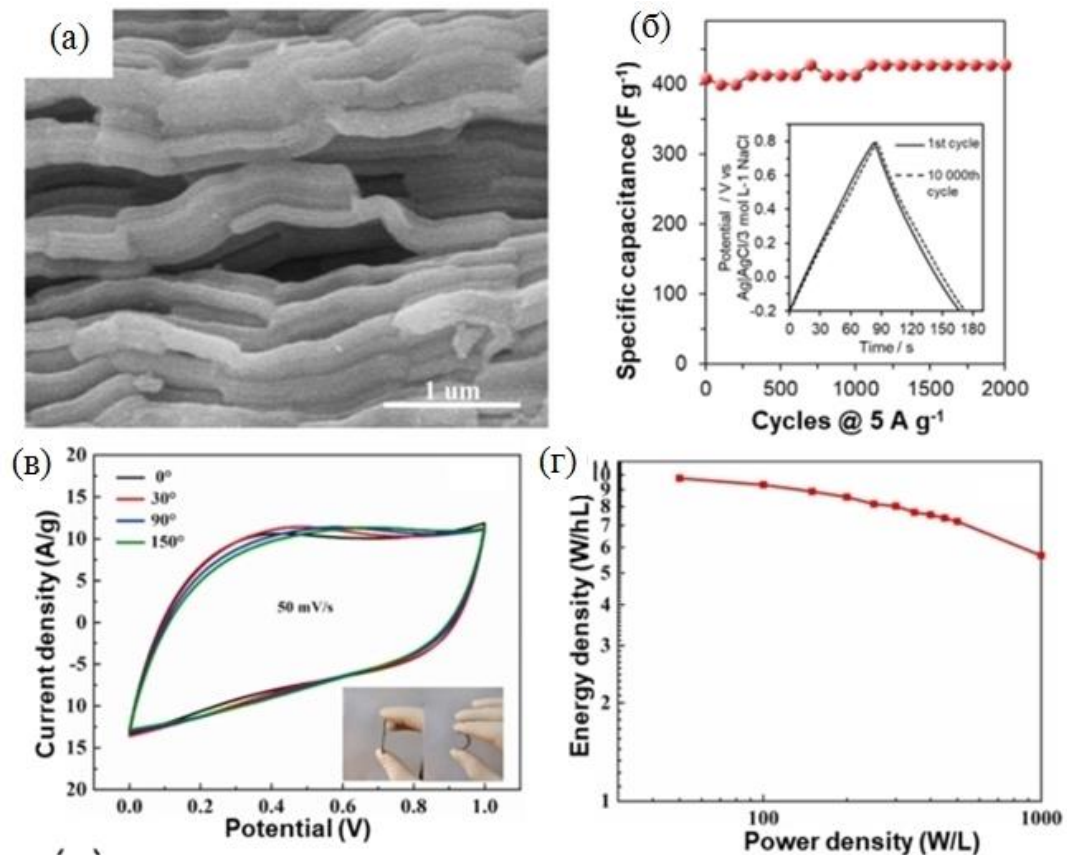


Рис. 3.2. (а) Скануюче електронно-мікроскопічне зображення мезопористого вуглецю, легovanого азотом [100]; (б) циклічна стабільність АВ, отриманого з біополімеру хітину [101]. (в) ЦВА і (г) графік Рагоне гнучкого суперконденсатора, виготовленого з вуглецево-графенового композитного матеріалу, отриманого з біомаси [102].

Пористий АВ був отриманий з біополімеру (хітину) за допомогою темплатування з полістиролу та карбонізації при 220 °С з подальшим процесом активації в КОН [101]. Пористість даного АВ контролювали зміною масового вмісту полістирольного латексу на стадії синтезу. Даний матеріал характеризується питомою ємністю 567 Ф/г при 500 мА/г і може зберігати 73%

ємності після гальваностатичного тестування протягом 10000 циклів (рис. 3.2(б)). Композитний матеріал з відновленим оксидом графену дає можливість покращити електрохімічні характеристики первинного АВ завдяки підвищеній електропровідності та пористості матеріалу [102]. Графеновий композитний матеріал із густиною 1,23 г/см³ отримують шляхом термічної обробки біомаси на основі соломи та прекурсорів оксиду графену. Суперконденсатор, виготовлений з композитного матеріалу, має кращі гнучкість і стабільну роботу (рис.3.2(в)). Він також забезпечує вищу густину енергії та густину потужності (10 Вт·год/л і ~61 Вт/л) і збереження ємності понад 93% після 10000 циклів (рис. 3.2(г)).

3.2. Механізм псевдоємнісного накопичення заряду

Електродні матеріали, на поверхні (або поблизу поверхні) яких відбуваються оборотні окислювально-відновні реакції (процеси Фарадея) класифікуються як псевдоємнісні матеріали [103-105]. Концепція оборотної електрохімічної адсорбції груп/видів на поверхні електродних матеріалів використовується для пояснення поведінки псевдоємності. Крім того, кінетична теорія теплоти адсорбції та покриття поверхні розширена для пояснення різних типів псевдоємності, а саме «адсорбційної псевдоємності» (наприклад, адсорбція оксиду або гідроксиду на поверхні оксиду нікелю) та «окисно-відновної псевдоємності». (наприклад, реакції Фарадея оксиду рутенію у водних електролітах) [105, 106]. У всіх цих випадках ступінь псевдоємнісних процесів лінійно залежить від прикладеного потенціалу (U). Наприклад, у випадку «адсорбційної псевдоємності» розглянемо електрохімічну адсорбцію катіонного виду «S⁺» на поверхні матеріалу електрода (M), як зазначено в рівнянні (3.6). На основі ізотерми адсорбції Ленгмюра покриття поверхні (θ) «MS_{адс}» в основному пов'язане з концентрацією ([S]) і прикладеним потенціалом (U; рівняння (3.7)) [10].



$$\frac{\theta}{1 - \theta} = k_r \cdot [S] \cdot e^{\left(\frac{UF}{RT}\right)}, \quad (3.7)$$

де k_r – стала швидкості, F – стала Фарадея, R – універсальна газова стала і T – температура. Рівняння Нернста, яке корелює рівноважний електродний потенціал (E) і стандартний електродний потенціал (E°) з концентрацією реактивних речовин, можна записати, як зазначено в рівнянні (3.8), ввівши в нього рівняння (3.7). З наведених вище рівнянь псевдоємність (C_θ) можна математично пов'язати із зарядом (Q) і поверхнею моношару (θ ; рівняння (3.9)) [10]:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{1}{k_r [S]} \frac{\theta}{1 - \theta} \right], \quad (3.8)$$

$$C_\theta = Q \frac{d\theta}{dU} = \frac{QF}{RT} \cdot \frac{k_r \cdot [S] \cdot e^{\left(\frac{UF}{RT}\right)}}{\left(1 + k_r \cdot [S] \cdot e^{\left(\frac{UF}{RT}\right)}\right)^2} = \frac{QF}{RT} \theta(1 - \theta). \quad (3.9)$$

З рівняння (3.9) випливає, що коли покриття поверхні досягає значення 0,5, псевдоємність буде максимальною для процесу електрохімічної адсорбції типу Ленгмюра. У деяких випадках максимальне покриття поверхні відбувається в ширшому діапазоні потенціалів з меншою швидкістю. Це пояснюється збільшенням стеричних сил відштовхування адсорбованих частинок при збільшенні покриття поверхні, а також кількома електрохімічними послідовними адсорбційними станами. За допомогою введення параметра латеральної взаємодії (g_l) (рівняння (3.10)) псевдоємність виражається на основі ізотерми адсорбції типу Фрумкіна (рівняння (3.11)).

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = k_r \cdot [S] \cdot e^{\left(\frac{UF}{RT} - g_l \theta\right)}, \quad (3.10)$$

$$C_\theta = \frac{QF}{RT} \cdot \frac{\theta(1 - \theta)}{1 + g_l \theta(1 - \theta)}. \quad (3.11)$$

Бічні взаємодії адсорбованих частинок можуть бути силами притягання ($g_l > 0$) або відштовхування ($g_l < 0$). Якщо це сила притягання, максимальне покриття поверхні відбувається в ширшому діапазоні потенціалів, і воно

зазвичай нижче, ніж у процесах адсорбції типу Ленгмюра. Інший тип окисно-відновної псевдоємності пояснюється заміною концепції покриття поверхні концентрацією окисно-відновних видів ((Ox) або (Red)). Наведені вище термодинамічні співвідношення лише корелюють псевдоємність із прикладеним потенціалом. Крім того, дослідження псевдоємності на різних електродних матеріалах показує, що це дуже оборотний електрохімічний процес із розширеним часовим масштабом і необмеженими можливостями масопереносу. Оборотної природи кінетичних електрохімічних процесів ідентифікується дзеркально відображеними циклічними вольтамперограммами і графіками гальваеостатичного заряду/розряду з незначним гістерезисом. Однак деякі матеріали псевдоємних електродів не демонструють очевидних окисно-відновних (фарадеївських) характеристик через поєднання даних процесів з ємнісною ПЕШ.

3.3. Механізм накопичення заряду на основі електрохімічної інтеркаляції

Матеріали електродів, які демонструють електрохімічну інтеркаляційну поведінку (акумуляторного типу) те ж є одними з найперспективніших технологій у ЕК [105, 106]. Хоча розробка електродних матеріалів на основі інтеркаляції була розпочата через десять років після введення концепції псевдоємності, фактична межа між цими двома концепціями розмита, особливо для наноструктурованих матеріалів і фазового переходу під час процесу інтеркаляції. Це пов'язано з дуже мінімальними структурними переходами електродних матеріалів при інтеркаляції порівняно з батареями, які зазвичай мають процеси легування та фазової конверсії. Пізніше поняття «глибокої» та «мілкої» адсорбції частинок на матеріалах електродів використовуються для пояснення механізму накопичення заряду інтеркалюючих матеріалів [107]. Загалом, неглибокі центри адсорбції є реакційними центрами, до яких можуть легко дістатися інтеркалюючі види (йони електролітів), тоді як центри глибокої

адсорбції заховані всередині матеріалу, і до них дуже важко отримати доступ через високий енергетичний бар'єр активації. Цей процес не відбуватиметься в часовому інтервалі окисно-відновної псевдоємності. У матеріалах батарейного типу інтеркаляція йонів відбувається відносно повільніше через обмеження процесів дифузії.

Оскільки шаруваті наноматеріали за своєю суттю мають доступні відстані між шарами, інтеркалюючі види можуть легко дифундувати в шари, що призводить до масових окисно-відновних реакцій в активних центрах. Крім того, сполуки на основі заліза, нікелю та кобальту, як правило, проходять контрольований дифузією фарадеївський процес у водних електролітах із характеристиками електродного матеріалу батарейного типу [108–111]. Наприклад, каркасні структури на основі кобальту досліджувалися в 0,5 М Na_2SO_4 електроліті [108]. Комплекс гексаціаноферату кобальту (Co-Fe-HCF) з морфологією наночастинок має кілька вакантних місць фериціаніду, які викликають дефекти в тривимірній біметалевій кубічній каркасній структурі. Наночастинки із середнім розміром 20 нм сплаваються, утворюючи взаємопов'язану структуру з більшою пористістю (площа поверхні за БЕТ 434 $\text{m}^2/\text{г}$). У триелектродній комірці комплекс демонструє питому ємність 250 $\text{Ф}/\text{г}$ при 1000 $\text{mA}/\text{г}$. Графіки гальваностатичного заряду/розряду характеризуються наявністю чіткого потенціального плато (рис. 3.3(а)) в діапазоні від 0,35 до 0,55 В відносно насиченого каломельного електрода через дифузію йонів натрію в структуру для масових окисно-відновних реакцій ($\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$), що є характерним для матеріалу батарейного типу (рис. 3.3(б)). Він також показує кращу циклічну стабільність >90% збереження ємності після 5000 циклів. Асиметричний суперконденсатор, виготовлений із гексаціаноферату кобальту як позитивного електрода та графену як негативного електрода, має густини енергії та потужності 34 $\text{Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$ і 2500 $\text{Вт}/\text{кг}$ відповідно. Крім того, електроди, що склалися з електроосаджених наночастинок NiSe на вуглецевих нанотрубках, вирощених (рис. 3.3(в)) на струмоприймачі з нержавіючої сталі, були досліджені в лужних електролітах

різних йонів металів (Li^+ , Na^+ і K^+) [112]. Вуглецеві нанотрубки служать кращими каналами для транспортування зарядів до струмоприймача, а наночастинки NiSe проявляють характеристики матеріалу батарейного типу. У сильному лужному середовищі NiSe перетворюється на $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а масова оборотна окисно-відновна реакція $\text{Ni}(\text{OH})_2$ у NiOOH відповідає за фарадеївські процеси (рис. 3.3(г)). Серед трьох лужних електролітів композит NiSe/вуглецеві нанотрубки показує чудові електрохімічні характеристики в 3 М LiOH з питомою ємністю 1007 Ф/г при 1000 мА/г у трьохелектродній комірці. Це можна пояснити меншим розміром і кращою дифузією йонів літію в порівнянні з йонами натрію та калію.

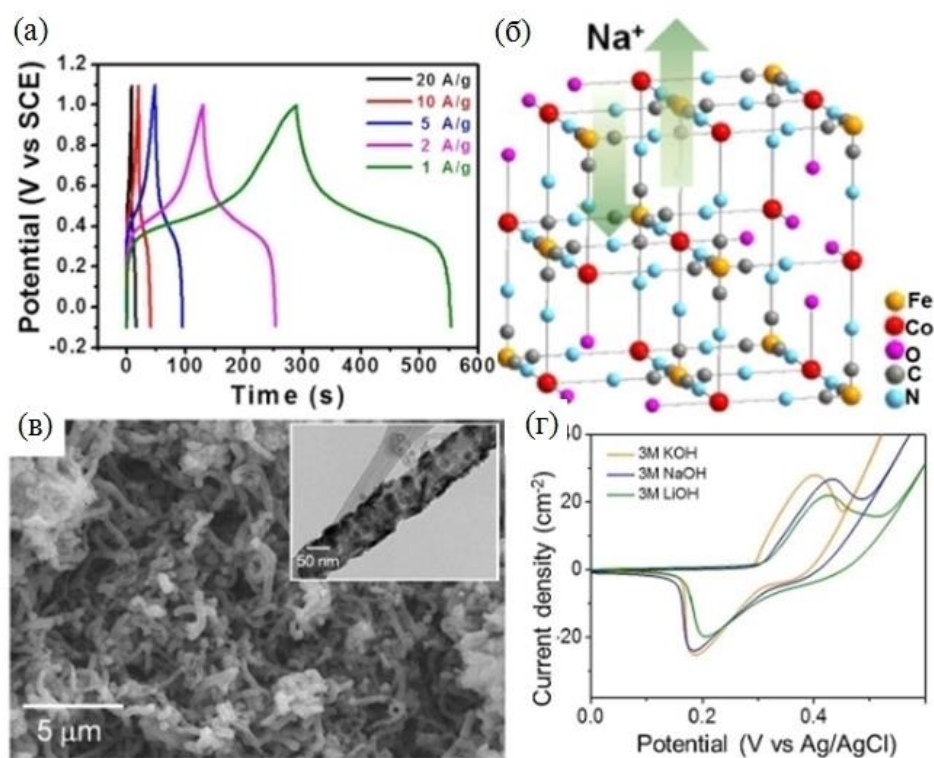


Рис. 3.3. (а) Гальваностатичний заряд/розряд гексаціаноферату кобальту (Co-Fe-NiCF) в 0,5 М Na_2SO_4 електроліті [108]; (б) структура Co-Fe-NiCF з дефектами в каркасі; (в) скануючі електронні та трансмісійні електронні мікроскопічні зображення та (д) ЦВА (у різних лужних електролітах) композиту NiSe/вуглецеві нанотрубки [112].

3.4. Дослідження електрохімічної кінетики шляхом розділення псевдоємності та поведінки, подібної до батареї

Поглиблене розуміння механізмів накопичення заряду відкриває нові ідеї та допомагає досягти передових методологій для проектування високоефективних суперконденсаторів. Загалом, псевдоємність визначається оборотними окислювально-відновними реакціями, які відбуваються на поверхні або поблизу неї, тоді як процес електрохімічної інтеркаляції (глибока адсорбція з подальшою реакцією перенесення заряду) класифікується як поведінка типу батареї [113]. Техніка електрохімічної характеристики, така як ЦВА, має вирішальне значення для дослідження кінетики електродних процесів. Дуже широкі окисно-відновні піки в дзеркальному відображенні під час прямого та зворотного потенціодинамічного сканування є важливими характеристиками, які відрізняють псевдоємність від поведінки типу батареї. Крім того, ефективні псевдоємнісні матеріали не виявляють значних змін у положенні окисно-відновних піків, коли швидкість сканування змінюється; однак поділ піків збільшується при вищій швидкості сканування, якщо є омичні втрати. Крім того, ефективність накопичення заряду цими матеріалами є вищою навіть при менших значеннях часу заряду/розряд. Піковий струм i окисно-відновних реакцій при певному потенціалі U математично пов'язаний зі швидкістю сканування v , як зазначено в рівнянні (3.12) (де a і b є константами). За значенням константи b , яке залежить від швидкості сканування, внесок керованих поверхнею (ємнісних) і керованих дифузією процесів кількісно оцінюється за нахилом графіка логарифму i відносно логарифму v ; якщо значення $b = 1$, піковий струм i прямо пропорційний швидкості сканування, і це кінетика, контрольована поверхнею. За цієї умови відгук струму спостерігається через утворення ПЕШ (рівняння (3.13)) або реакцій Фарадея, обмежених поверхнею (рівняння (3.14)).

$$i(U) = av^b, \quad (3.12)$$

$$i = C_{ПЕШ} \cdot A \cdot v, \quad (3.13)$$

$$i = \frac{nF^2}{4RT} \cdot A \cdot \Gamma \cdot v, \quad (3.14)$$

де $C_{ПЕШ}$ – це ємність ПЕШ, A – електрохімічно активна площа поверхні, n – кількість перенесених електронів, а Γ – кількість окисно-відновних речовин, які адсорбуються на поверхні. Однак наведене вище співвідношення не відрізняє $C_{ПЕШ}$ від реакцій Фарадея, обмежених поверхнею (псевдоємність), і значення b дорівнює 1 для обох випадків. Щоб розділити ці два процеси, необхідно застосувати інший підхід, такий як оцінка електрохімічно активної площі поверхні, а потім $C_{ПЕШ}$ розраховується на основі вимірної площі поверхні та постійного значення 10–40 мкФ/см². Тим не менш, оцінка фактичної електрохімічно активної площі поверхні є важкою для певних псевдоємнісних матеріалів (наприклад, оксиду рутенію), які мають прошарки або межі зерен, що зазвичай вищі, ніж ті, що отримані в експериментах з фізичної адсорбції газу. Тому, для диференціації фарадеївських і нефарадеївських процесів слід поєднувати електрохімічні характеристики із методами «in situ», які виявляють процеси перенесення заряду шляхом моніторингу оптичних або електронних властивостей. Якщо значення $b = 0,5$, то в електродних процесах домінує (контрольована дифузією) кінетика, яка зазвичай регулюється співвідношенням Рендлса-Шевчика (рівняння (3.15)):

$$i = 0,4958 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C^* \cdot \sqrt{\frac{D \cdot \alpha \cdot n \cdot F \cdot v}{RT}}, \quad (3.15)$$

де C^* – концентрація окисно-відновних речовин, а α – коефіцієнт переносу. Рівняння (3.15) можна використовувати для дослідження процесів кінетики електрода, керованих дифузією, коли тривалість дифузії значно перевищує значення $\sqrt{Dt_d}$. Якщо значення $0,5 < b < 1$, механізм накопичення заряду є комбінацією як поверхневої, так і дифузійної кінетики з тривалістю дифузії, яка менша за значення $\sqrt{Dt_d}$. За цієї умови загальний струмовий відгук i матеріалу

електрода при певному потенціалі U та швидкості сканування v ($i_{U,v}$) деконволюється на ємнісні та фарадеївські процеси за допомогою співвідношення з константами k_1 і k_2 (рівняння (3.16) і (3.17)). Після обчислення значень k_1 і k_2 при конкретній напрузі для різних швидкостей сканування кількісно визначається відсоток контрольованих поверхнею та дифузією внесків у загальну характеристику струму. Крім того, якщо матеріал електрода демонструє більші омичні втрати при вищих швидкостях сканування (>10 мВ/с), зміщення окисно-відновних піків можна пояснити за допомогою цього підходу.

$$i_{U,v} = k_1(U) \cdot v + k_2(U) \cdot \sqrt{v}, \quad (3.15)$$

$$\frac{i_{U,v}}{\sqrt{v}} = k_1(U) \cdot \sqrt{v} + k_2(U). \quad (3.16)$$

У цій ситуації використовується інший метод електрохімічної характеристики, такий як метод потенціостатичного переривчастого титрування. У типовому експерименті з потенціостатичного переривчастого титрування кожен прикладений потенціал зберігається, доки не буде досягнуто рівноваги, а результуючий струмовий відгук вимірюється через короткі проміжки часу. Вплив омичних втрат на оцінку внесків, контрольованих поверхнею та дифузією, мінімальний, оскільки струмовий відгук вимірюється в умовах стаціонарного стану.

РОЗДІЛ 4. ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЮ ІЗ РОСЛИННОЇ БІОМАСИ

Синтез активованого вугілля можна реалізувати двома основними методами, а саме фізичною активацією [114] та хімічною активацією [115]. Більшість вуглецевих матеріалів отримують за допомогою методу хімічної активації біомаси рослинного походження [116, 117]. Це є ефективним методом, під час якого змішують активатор і прекурсор та піддають температурній карбонізації для отримання вуглецевого матеріалу з шаруватою пористою структурою. В даний час в якості активаторів широко використовують КОН, NaOH, K_2CO_3 , $ZnCl_2$ і H_3PO_4 [118-122]. КОН є найбільш широко використовуваним і ефективним серед багатьох видів активаторів. Крім того, у роботі [123] показало, що додавання сечовини в процесі карбонізації не тільки вводить певну кількість елемента N у вуглецевий матеріал, але також відіграє певну роль у формуванні пор. Це пов'язано з утворенням газів CO_2 , NH_3 і водяна пара в результаті піролізу сечовини, які відіграють роль пороутворювачів, коли виходять зсередини вуглецевого матеріалу. Крім того, спосіб додавання активатора також сильно впливає на активацію вуглецевого матеріалу. Традиційний метод передбачає змішування прекурсора вуглецю та активатора у певній пропорції в твердому стані, що призводить до нерівномірного розподілу активатора у суміші і, як результат, низької ефективності утворення пор.

Для отримання АВ, як вихідний матеріал, використовувалася целюлоза льону різного ступеня помолу, а саме 40, 60 і 80 градусів Шоппера-Ріглера (°ШР) [124]. Фізико-хімічні властивості та структурні характеристики активованих пористих вуглецевих матеріалів досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), низькотемпературної порометрії, рентгенівської дифрактометрії (РД) та раманівських спектрів. Щоб вивчити електрохімічні характеристики отриманих АВ, були виготовлені електроди та

досліджено їх поведінку у водному електроліті методами циклічної вольтамперометрії, гальваностатичної заряду/розряду (ГЗР) і спектроскопії електрохімічного імпедансу (СЕІ).

4.1. Матеріали і методи дослідження

Целюлоза льону була придбана у Fengyuan Special Paper Co., Ltd. (Сінтай, Китай). Волокна целюлози льону були очищали в рафайнері Mark VI (Hamjern Maskjn, Норвегія) до ступенів помолу 40 °ШР, 60 ° ШР і 80 ° ШР відповідно. Номінальна швидкість бітерного валка становила (1460±30) об/хв. І різниця лінійних швидкостей між бітерним роликом і корпусом бітера становила (6,0±0,2) м/с. Гідроксид калію (КОН) і сечовина були придбані у компанії Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd. (Китай). Соляна кислота (HCl) була придбана у Guangzhou Chemical Reagent Factory (Китай). Політетрафторетилен (PTFE), 60 мас.% концентрована дисперсія, був придбаний у Aladdin (Китай). Усі хімічні реагенти, використані в цьому дослідженні, були аналітичного класу без додаткового очищення [124].

Процес утворення пористого АВ на основі льону наведено на рис. 4.1. Волокна лляної целюлози з різним ступенем помолу змішували з гідроксидом калію та сечовиною у масовому співвідношенні 1:3:1 (сухої маси) і поміщали у певну кількість деіонізованої води так, щоб консистенція целюлози досягала 5 мас.%. Суміші постійно та інтенсивно перемішували. Потім волокна лляної целюлози, які вже містили КОН і сечовину, заморожували в низькотемпературному холодильнику при -20 °С протягом 24 год. Прекурсори вуглецю на основі льону (що містили КОН і сечовину) отримували, шляхом сублімаційного сушіння в ліофілізаторі протягом 48 год при -58 °С і 22 Па [124].

Прекурсори вуглецю на основі льону з різним ступенем помолу поміщали у вакуумну трубчасту піч (OTF-1200X-III, Китай), після чого обробляли потоком (100 см³/хв.) азоту. Для отримання зразків АВ, під час процесу

карбонізації температуру спочатку підвищували до 200 °С протягом 2 год зі швидкістю 5 °С/хв. Далі температуру підвищували до 800 °С протягом 2 годин зі швидкістю 3 °С/хв. Після охолодження до кімнатної температури підготовлені зразки промивали 0,5 М розчином соляної кислоти, щоб вимити та очистити луг на поверхні вуглецевих матеріалів та відкрити структуру пор. Готові вуглецеві матеріали промивали дистильованою водою до нейтрального рН для видалення залишків агента та інших домішок. Після цього АВ на основі льону висушували в печі при 105 °С. Пористий активований вуглець (ПАВ) на основі льону з різним ступенем помолу промаркували як ПАВ-40, ПАВ-60 і ПАВ-80 [124].

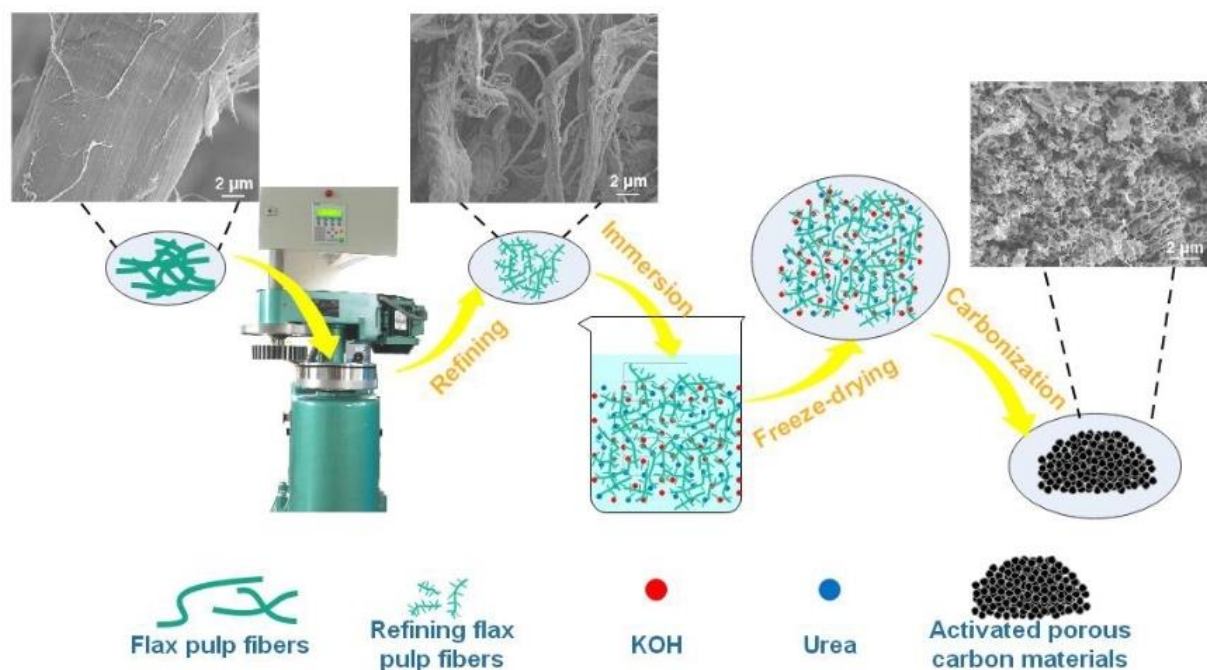


Рис. 4.1. Принципова схема процесу приготування пористого АВ на основі льону [124]

Морфологія ПАВ була досліджена за допомогою скануючого електронного мікроскопа з автовипромінюванням (FE-SEM Merlin, Німеччина). Фазовий склад вуглецевих зразків вивчався за допомогою рентгенівського дифрактометра (D8-advance, Німеччина). Швидкість сканування становила 2 °/хв, а кут сканування становив від 10° до 90°. Раманівські спектри були

отримані на спектрометрі Рамана (LabRAM Aramis, Франція). Елементний вміст підготовлених зразків визначали на елементному аналізаторі (Vario EL cube, Німеччина) та багатофункціональному рентгенівському фотоелектронному спектроскопі (Axis Ultra DLD, Kratos, Манчестер, Англія) з монохроматичним рентгенівським сканером – джерело променів Al K α (1486,6 eV).

Автоматичний аналізатор фізичної сорбції (ASAP-2460, США) використовувався для характеристики питомої площі поверхні та розподілу пор за розміром ПАВ. Випробування на адсорбцію-десорбцію N₂ проводили при -196 °С. Перед тестуванням підготовлені зразки дегазували у вакуумі при 150 °С протягом 12 годин, щоб видалити домішки та залишкову вологу на поверхні. Згідно з експериментальними даними, для розрахунку питомої поверхні використовувався метод Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ), а для розрахунку розподілу пор за розміром зразків – метод функціональної теорії густини.

Електрохімічні властивості ПАВ досліджували за допомогою електрохімічної робочої станції (CHI760E, Китай) у 1 М водному розчині H₂SO₄. Дослідження ЦВА, ГЗР та СЕІ проводили за допомогою триелектродної комірки при кімнатній температурі. Для формування робочого вуглецевого електрода брали 4 мг ПАВ, 15 мкл PTFE і диспергували в 1 мл змішаного розчину H₂O та етанолу (3:2, за об'ємом). Вищезазначену суміш обробляли ультразвуком протягом 30 хвилин для повного диспергування, і 5 мкл диспергованої суміші наносили на скловугільний електрод та залишали до повного висихання при кімнатній температурі. Як допоміжним електродом і електродом порівняння використовували Pt-електрод і електрод Ag/AgCl відповідно. ЦВА при різних швидкостях сканування (5, 10, 20, 50, 100 і 200 мВ/с) у вікні потенціалу від -0,2 до 0,8 В дає можливість розрахувати питому ємність ПАВ при різних швидкостях сканування згідно рівняння (2.2).

СЕІ проводилася в діапазоні частот від 0,01 Гц до 100. ГЗР досліджували при різних густинах струму (0,5, 1, 2, 5 і 10 А/г) у вікні потенціалу від -0,2 до 0,8 В. Питома ємність ПАВ була розрахована за отриманими кривими ГЗР згідно рівняння (2.5).

4.2. Морфологія та структура пористого активованого вуглецю

Морфологію поверхні та структуру пор ПАВ та волокон лляної целюлози з різним ступенем помолу досліджували за допомогою автоемісійної скануючої електронної мікроскопії. На рис. 4.2 наведені СЕМ-зображення волокон лляної целюлози з ступенем помолу 40, 60 і 80 °ШР і отриманих вуглецевих зразків ПАВ-40, ПАВ-60 і ПАВ-80.

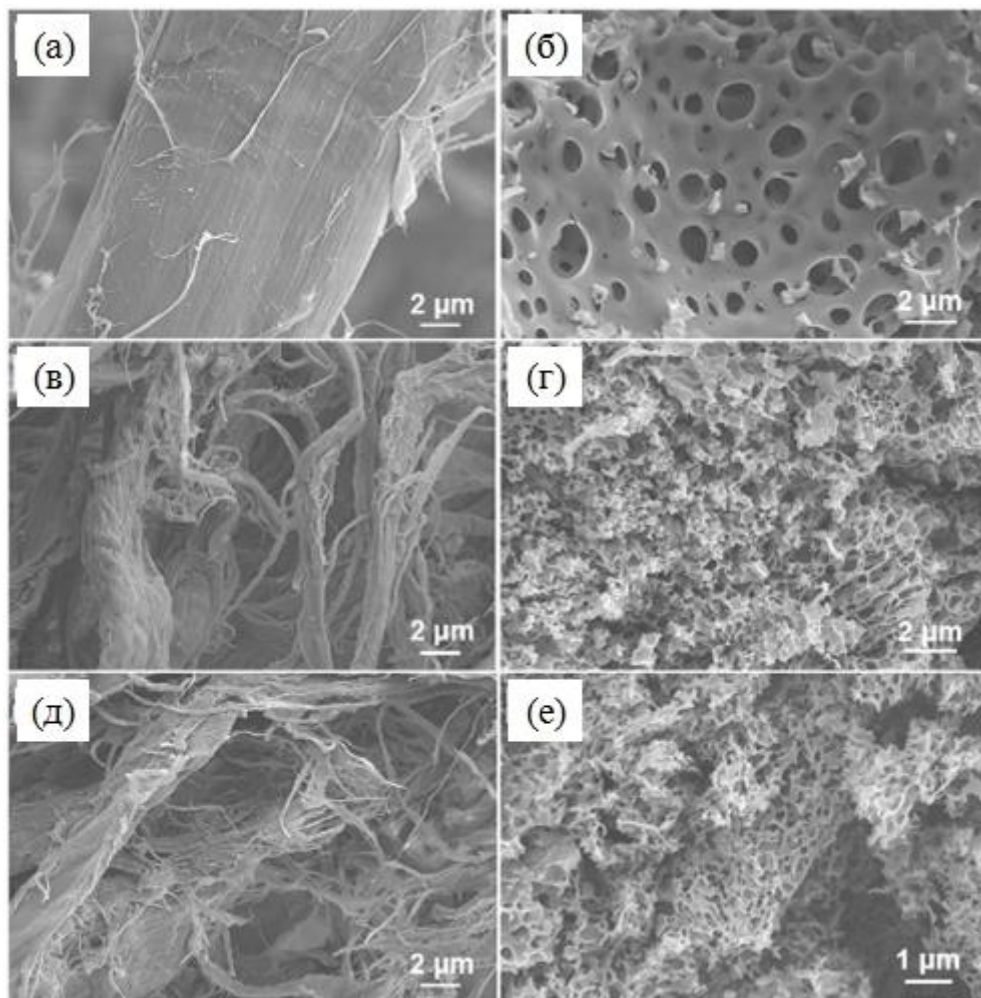


Рис. 4.2. СЕМ-зображення волокон лляної целюлози зі ступенями помолу: (а) 40 °ШР, (б) 60 °ШР, (в) 80 °ШР, а також готові зразки (г) ПАВ-40, (д) ПАВ-60 і (е) ПАВ -80 [124]

З рисунка видно, що зі збільшенням ступеня помолу, волокна лляної целюлози поступово ламаються та фібрилюються, а поверхня волокна ділиться на нитки, допомагаючи волокнам лляної целюлози поглинати активатор і збільшуючи ефективну площу контакту між активатором і волокнами

(рис. 4.2(а-в)). Зрештою це призвело до покращення ефективності утворення пор під час процесу високотемпературної активації. Крім того, рис. 4.2(г-е) чітко показує, що вуглецеві матеріали на основі льону після високотемпературної активації при 800 °С характеризуються розвиненою мікропористою структурою. Структура поверхневих пор ПАВ-40, ПАВ-60 і ПАВ-80 помітно відрізнялася, що можна пояснити рафінуванням волокон лляної целюлози. Наведені СЕМ-зображення (рис. 4.2(г-е)) підтверджують, що зі збільшенням ступеня помолу волокон, поверхня пористих вуглецевих матеріалів має тенденцію до фрагментації з пористою структурою.

Питома площа поверхні та розподіл пор за розміром матеріалів ПАВ були перевірені за допомогою автоматичного аналізатора питомої поверхні та пористості. На рис. 4.3(а,б) представлені ізотерми сорбції N_2 і криві розподілу пор за розміром для досліджуваних зразків ПАВ. Відповідно до класифікації IUPAC, отримані ізотерми належать до I типу, який характеризується наявністю невеликої петлі гістерезису, та є притаманними для мікропористих матеріалів.

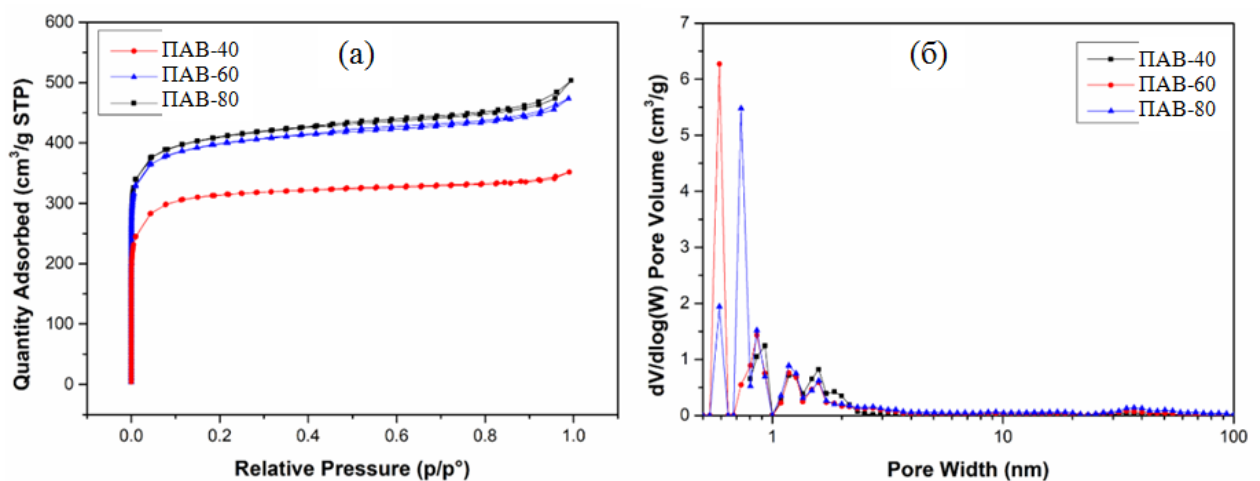


Рис. 4.3. Ізотерми адсорбції-десорбції N_2 (а) та розподіли пор за розмірами, розраховані за методом функціональної теорії густини (б) [124]

Як показано на рис. 4.3(а), при низькому відносному тиску P/P_0 кількість адсорбованої речовини різко зростає, що пояснювалося посиленою взаємодією між сорбентом і адсорбатом у мікропорах, що призвело до заповнення мікропор. При досягненні тиску насичення ($P/P_0 > 0,99$) відбувається агрегування адсорбатів і крива трохи піднімається. Крім того, ізотерма

адсорбції I типу пояснює широкий розподіл мікропор за розмірами та наявність вузьких мезопор. На рис. 4.3(б), також показано, що пористі структури ПАВ включали велику кількість мезопор.

Значення площ поверхні ПАВ за БЕТ, наведені в табл. 4.1, чітко продемонструвала, що ПАВ, активовані синергетичною активацією КОН і сечовини, демонструють високу питому площу поверхні та пористість структури. Крім того, зі збільшенням ступеня помолу від 40 до 80 °ШР питома поверхня зростає з 957,7 до 1255,3 м²/г, а об'єм пор – з 0,5251 до 0,7245 см³/г відповідно. Ці збільшення головним чином були результатом того, що зі збільшенням ступеня помолу, властивості набухання волокон лляної целюлози також зростали, тому більша кількість КОН і сечовини розподілялися на поверхні волокна та в клітинній порожнині, а реакція між волокнами лляної целюлози та активатором посилювалася під час високотемпературний процес активації, що підвищує ефективність утворення пор. Крім того, у міру збільшення ступеня помолу середній діаметр пор розширюється через посилену активацію та відкриття каналів між сусідніми мікропорами. Також, це призвело до того, що численні мікропори об'єдналися, утворивши мезопори з більшим діаметром. Крім того, висока питома поверхня та пористість збільшують площу контакту між йонами електроліту та поверхнею вуглецевих матеріалів, що призводить до зростання значень питомої ємності ЕК.

Таблиця 4.1

Характеристики пористої структури ПАВ [124]

Характеристика \ Зразок	ПАВ-40	ПАВ-60	ПАВ-80
Питома площа поверхні ($S_{\text{БЕТ}}$), м ² /г	957,7	1226,0	1255,3
Площа поверхні мікропор ($S_{\text{мікро}}$), м ² /г	793,4	955,6	941,8
Загальний об'єм пор (V_{Σ}), см ³ /г	0,5251	0,7008	0,7245
Об'єм мікропор ($V_{\text{мікро}}$), см ³ /г	0,4122	0,4965	0,4946
Середній діаметр пор ($d_{\text{пор}}$), нм	2,193	2,287	2,308

Вміст елементів в ПАВ, наведений у табл. 4.2, показує, що даний матеріал, в основному, складаються з С, який був легований відносно високою кількістю О та невеликою кількістю N. Зі збільшенням ступеня помолу. Вміст O_{1s} збільшився з 9,19% до 17,53%, а N_{1s} – з 0,43% до 1,15%. Ці є наслідком того, що збільшення ступеня помолу покращує властивості набухання волокон лляної целюлози, а КОН і сечовини інтенсивніше беруть участь в реакції активації. Таким чином, було введено більше елементів N і O, що підвищило поверхневу реакційну активність, збільшило змочуваність поверхні вуглецевого матеріалу електролітом та покращило електрохімічні характеристики ПАВ.

Таблиця 4.2

Елементний вміст ПАВ [124]

Зразок \ Елементи	C_{1s} (%)	O_{1s} (%)	N_{1s} (%)	C (%)	N (%)	H (%)
ПАВ-40	90,38	9,19	0,43	48,61	0,69	4,77
ПАВ-60	86,12	13,16	0,73	65,69	0,52	4,16
ПАВ-80	81,32	17,53	1,15	74,32	1,05	4,54

Структурні характеристики отриманих ПАВ на основі льону були додатково досліджені спектроскопією комбінаційного розсіювання та рентгенівською дифрактометрією. На рис. 4.4(а) представлені раманівські спектри для зразків ПАВ, на яких можна побачити два широкі піки для зразка ПАВ-40, розташованими при 1340 см^{-1} і 1596 см^{-1} . Дані піки відповідають смузі D і G-смузі відповідно. Смуга D в основному відображає ступінь неупорядкованості та структурні дефекти вуглецевих матеріалів. Смуга G, спричинена розширенням sp^2 -зв'язку пари атомів вуглецю і являє собою графітовий пік, який відображає ступінь графітизації вуглецевих матеріалів [125]. Для зразків ПАВ-60 і ПАВ-80 спостерігаються два широкі піки, розташовані при 1340 см^{-1} і 1589 см^{-1} , які також можна порівняти з D-смугою і G-смугою відповідно. Крім того, відношення I_D/I_G для трьох зразків було

близьке до 1, з невеликою різницею. Однак положення смуги G змістилося з 1596 cm^{-1} до 1589 cm^{-1} , що вказує на посилення реакції активації та утворення дефектів у структурі графіту.

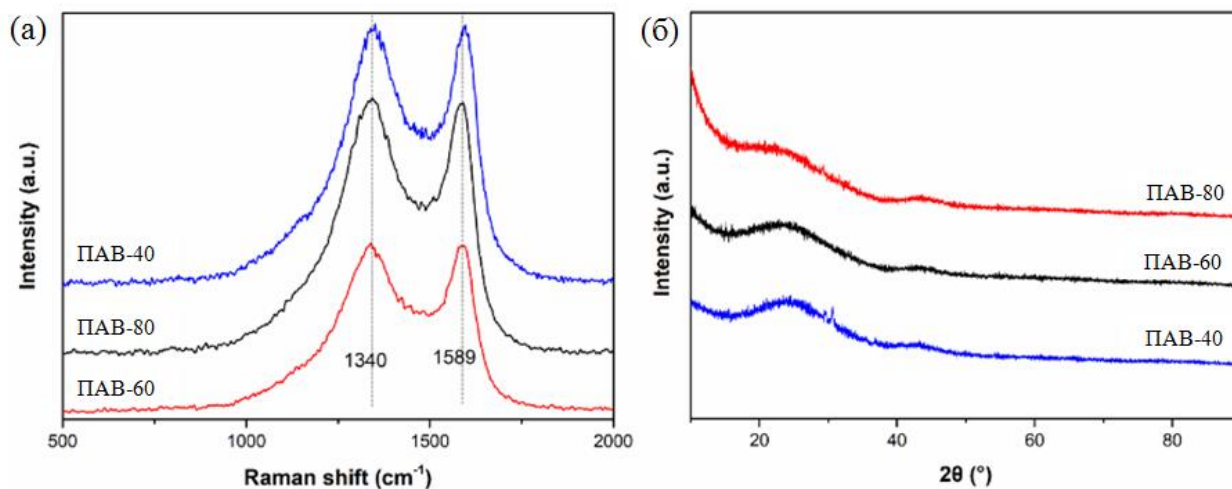


Рис. 4.4. Спектри комбінаційного розсіювання (а) і рентгенівські дифрактограми (б) для зразків ПАВ [124]

Рентгенівські спектри для ПАВ представлені на рис. 4.4(б). Усі три зразки показали широкий дифракційний пік при $2\theta \approx 25^\circ$, який вказує на те, що отримані вуглецеві матеріали на основі льону належать до аморфного вуглецю, проте демонструють певну тенденцію до графітизації. Крім того, інтенсивність характерного дифракційного піку при $2\theta \approx 25^\circ$, спричиненого площиною графену (002), відображає ступінь графітизації отриманих зразків ПАВ. Також, зі збільшенням ступеня помолу, ступінь графітизації ПАВ зменшується, що може бути пов'язано з пошкодженням кристалічної структури волокон лляної целюлози в процесі рафінування та сильнішою реакцією активації.

4.3. Хімічна поверхнева та структурна характеристика

На рис. 4.5 представлені криві ЦВА для зразків ПАВ у потенціальному вікні від $-0,2$ до $0,8\text{ В}$ при різних швидкостях сканування. ЦВА-криві відображають майже симетричну прямокутну форму, як при низьких, так і при високих швидкостях сканування, що свідчить про здатність швидкого

перенесення заряду в таких вуглецевих матеріалах. Ця здатність здебільшого зумовлена ієрархічною пористою структурою ПАВ з великою кількістю мікропор великого розміру та великою кількістю вузьких мезопор. Дана структура забезпечила доступ йонам електроліту до більшої площі поверхні матеріалу [126].

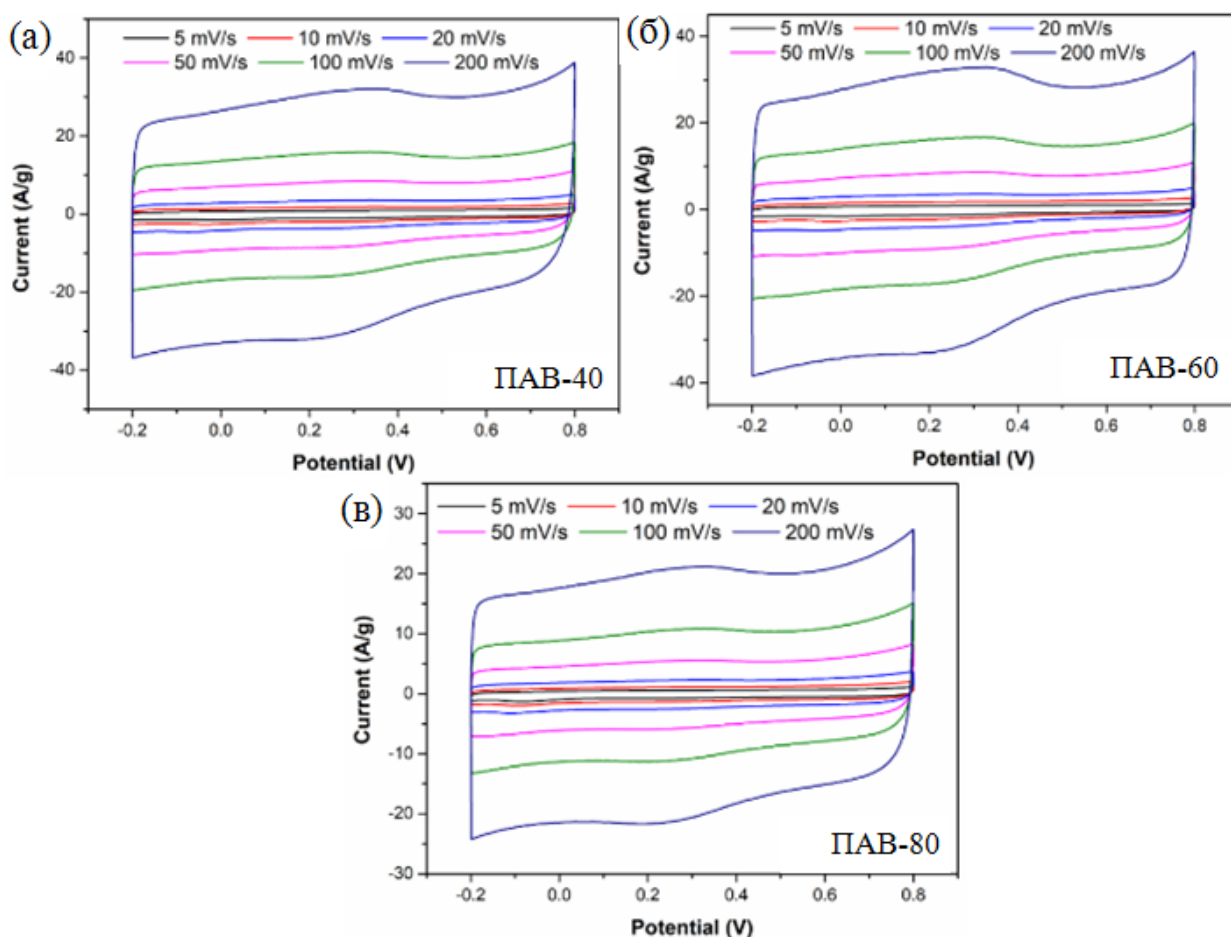


Рис. 4.5. ЦВА-криві для ПАВ при різних швидкостях сканування [124]

Порівнюючи криві ЦВА для трьох зразків при однаковій швидкості сканування (згідно з рівнянням (2.2)) видно, що питома ємність ПАВ-60 була більшою, ніж у зразків ПАВ-40 і ПАВ-80. Основними причинами цього було підвищення ступеня помолу, збільшення місць реакційного контакту активатора на поверхні волокон лляної целюлози та збільшення вмісту елементів N і O, що підвищило поверхневу реакційну здатність і змочуваність електролітом. Тому питома ємність ПАВ-60 була вище, ніж ПАВ-40. Менші значення питомої ємності для ПАВ-80 зумовлені, головним чином, надмірним

помолов, що серйозно пошкодило кристалічність волокон лляної целюлози і вуглецевий каркас був більш серйозно пошкоджений під час процесу активації, що призвело до нижчого ступеня графітизації та поганої провідності вуглецевого матеріалу. Крім того, при збільшенні швидкості сканування до 200 мВ/с, ПАВ-60 все ще досягав високого коефіцієнта збереження ємності 74,99%.

Гальваностатичний заряд/розряд зразків ПАВ проводили в потенціальному вікні від -0,2 до 0,8 В (рис. 4.6(а-в)). Криві ГЗР для ПАВ-40 і ПАВ-60 були лінійними та майже симетричної форми, демонструючи виняткову електрохімічну оборотність і високу кулонівську ефективність. Крива ПАВ-80 при -0,108 еВ почала відхилятися від лінійної форми, що, головним чином, пов'язано з псевдоємнісним механізмом накопичення заряду.

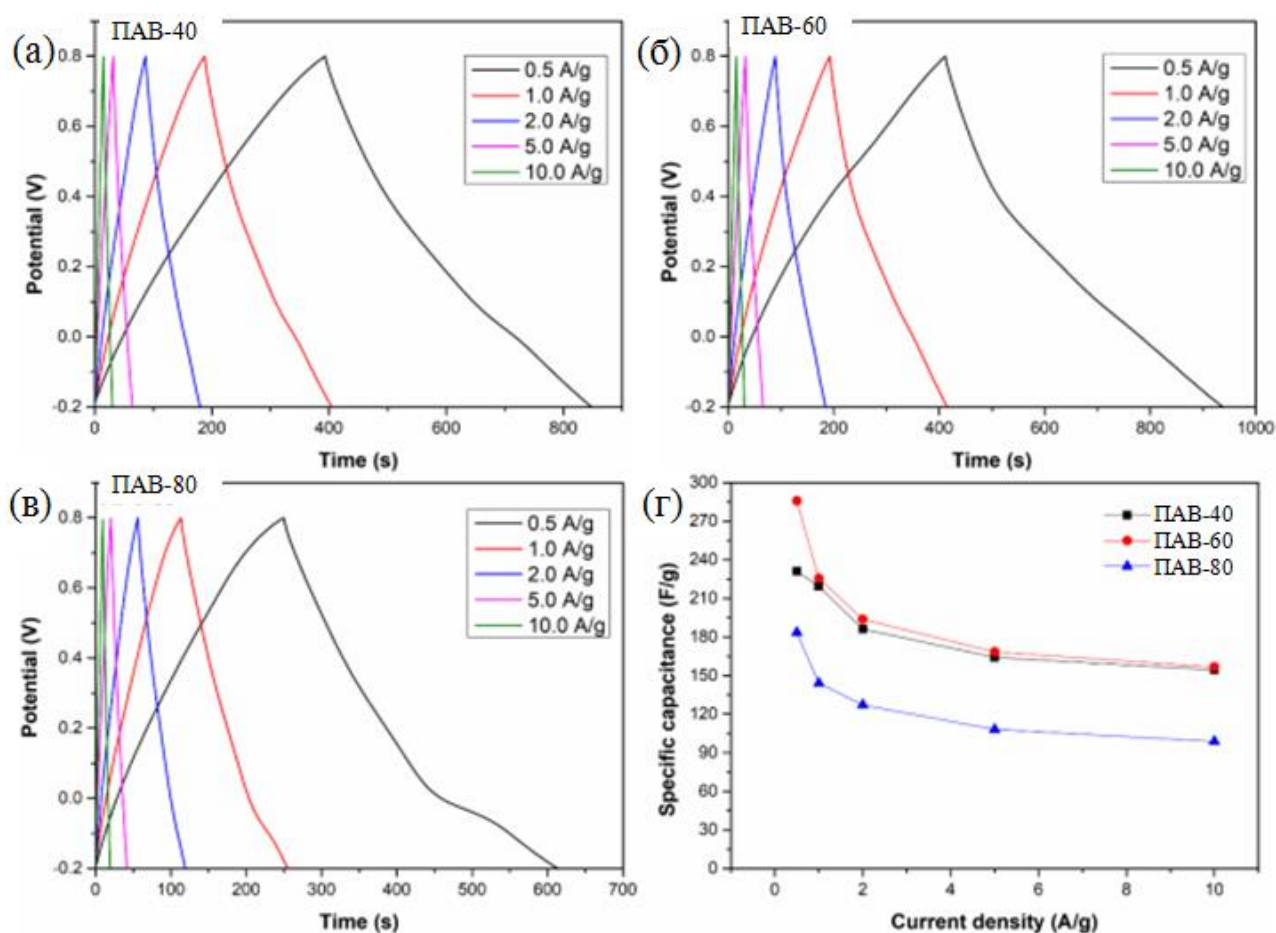


Рис. 4.6. Заряд/розрядні криві для ПАВ (а-в) і значення питомої ємності ПАВ (г) при різній густині струму [124]

Розрахована з кривих ГЗР питома ємність для усіх зразків ПАВ при різних густинах представлена на рис. 4.6(г)к видно з рисунку, при густині струму 0,5 А/г питомі ємності ПАВ-40, ПАВ-60 і ПАВ-80 становили 231,2, 265,8 і 183,5 Ф/г відповідно. Питома ємність ПАВ-60 була набагато вищою, ніж для зразків ПАВ-40 і ПАВ-80, що узгоджується з результатами ЦВА, представленими вище. Крім того, збереження питомої ємності на рівні 59% залишалось для електродів ПАВ-60 при густині струму 10 А/г, що вказує на те, що йони електроліту швидко й ефективно проникають у структуру вуглецевого матеріалу.

Для подальшої оцінки електрохімічних характеристик ПАВ на основі льону було проведено спектроскопію електрохімічного імпедансу з використанням триелектродної комірки при потенціалі відкритого кола. Діаграми Найквіста для ПАВ-40, ПАВ-60 і ПАВ-80 показані на рис. 4.7.

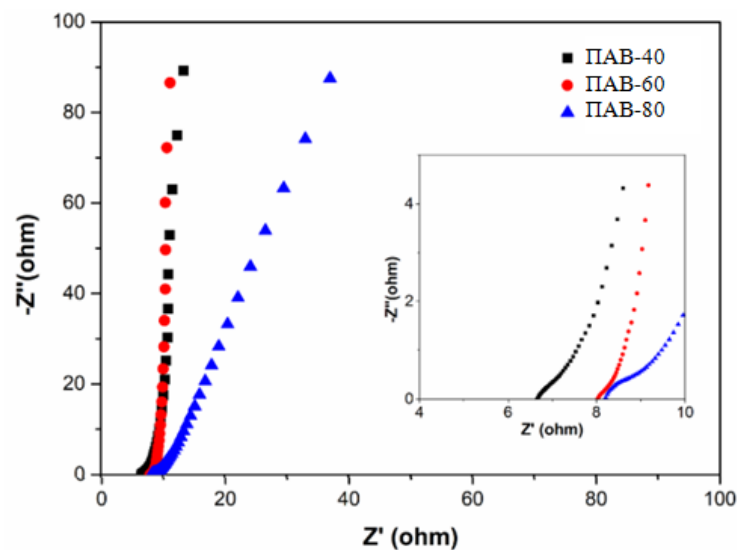


Рис. 4.7. Графіки Найквіста для зразків ПАВ [124]

У низькочастотній області всі зразки демонструють круті піки, близькі до 90° , які відповідають майже ідеальним ємнісним характеристикам. Форма півкола в області високих частот представляла опір перенесення заряду (R_{ct}). Однак ПАВ-40 і ПАВ-60 мали нечітку форму півкола, тобто R_{ct} цих двох зразків був малим, і йони електроліту швидко дифундували до межі електрод/електроліт. Зразок ПАВ-80 показав злегка напівкруглу форму в

області високих частот, тобто, надмірний помол спричинив значні руйнування структури вихідного матеріалу (волокон лляної целюлози) і це призвело до погіршення електрохімічних характеристик отриманого вуглецевого матеріалу. Точка перетину діаграми Найквіста та дійсної осі (Z') відповідала значенню еквівалентного послідовного опору підготовлених електродів, який становив 6,74, 7,95 і 8,06 Ом для зразків ПАВ-40, ПАВ-60 і ПАВ-80 відповідно. Можна побачити, що зі збільшенням ступеня помолу провідність пористого вуглецевого матеріалу дещо зменшилася, головним чином через те, що даний процес серйозно пошкодив кристалічну структуру волокон лляної целюлози.

ВИСНОВКИ

Щоб реалізувати потреби в накопичувачах енергії для швидкого технологічного розвитку, важливі зміни в різних аспектах суперконденсаторних пристроїв, які включають компоненти, конструкцію пристрою, оцінку та методи дослідження. Матеріали електродів і електролітів є основою накопичувачів енергії, і вони переважно визначають загальну продуктивність пристрою. Питома ємність, густина потужності та густина енергії пристрою в основному залежать від електропровідності, електрохімічно активної площі поверхні та хімічної стабільності матеріалу електрода, а також розміру носіїв заряду, йонної провідності, в'язкості і електрохімічно стабільного потенціального вікна електроліту. Серед різних електродних матеріалів, широко використовуються вуглецеві матеріали (активованій та мезопористий вуглець), 1D та 2D вуглецеві наноматеріали (вуглецеві нанотрубки та графен), сполуки на основі перехідних металів (оксиди, сульфіді та нітриди), 2D шаруваті матеріали, окисно-відновні, а також металоорганічні та ковалентні органічні каркаси. Електрохімічні характеристики цих електродних матеріалів часто налаштовані шляхом модуляції кристалічності, структур дефектів і морфології поверхні (наноструктурування), а також зовнішнього допування та композиції/гібридизації з іншими компонентами/матеріалами для досягнення відмінних характеристик пристрою.

Кінетика та термодинаміка процесу перенесення заряду для активованого вуглецю залежать від таких факторів, як поверхнева структура та мікроструктура матеріалу (більша питома площа поверхні може призвести до швидшого заряду/розряду пристрою), типи дефектів та активних центрів (вони можуть забезпечувати шляхи для руху електронів із вищою ефективністю), хімічний склад, розмір частинок та пористість (можуть впливати на доступність поверхні і рух заряджених частинок), електрохімічна енергетика (термодинаміка перенесення заряду визначається різницею електрохімічного потенціалу між анодом і катодом, яка визначає рух заряджених частинок), умови середовища (температура, вологість, рН). Розуміння та контроль цих

факторів допомагає оптимізувати активований вуглець для конкретних застосувань, таких як суперконденсатори, акумулятори, або інші пристрої для зберігання енергії.

Розуміння механізму накопичення заряду є ключовим аспектом для підбору компонентів (матеріалу електроду і електроліту) і конструювання енергозберігаючих пристроїв. Відомо, що робота суперконденсаторів в основному зосереджена на механізмах перенесення заряду на межі електрод/електроліт. Проте, ретельні дослідження псевдоємнісного накопичення заряду на електродах батареїного типу, які, в основному, мають справу з фазовими переходами та дифузією у твердому стані, дала змогу ефективно використовувати останні у фарадеївських процесах суперконденсаторів. Суттєва співпраця в розробці матеріалів, керованих обчислювальними засобами, і різноманітних методів визначення характеристик «in situ» дозволяє глибоко вивчати ПЕШ і процеси перенесення заряду на атомному рівні. Інтеграція електродних характеристик (електронних і поверхневих властивостей) із середовищем електроліту динамічно, а також самоузгоджено, є ключем до розробки імітаційних моделей на атомному рівні для межі розділу електрод/електроліт. Ці моделі дадуть важливу інформацію про реакцію електродів у конкретному електроліті на прикладений потенціал з точки зору параметрів решітки і окислювально-відновних станів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Liu, J., Zhang, J.-G., Yang, Z., Lemmon, J. P., Imhoff, C., Graff, G. L., ... Schwenzer, B. (2012). Materials Science and Materials Chemistry for Large Scale Electrochemical Energy Storage: From Transportation to Electrical Grid. *Advanced Functional Materials*, 23(8), 929-946. doi:10.1002/adfm.201200690.
- [2] Yu, Z.; Tetard, L.; Zhai, L.; Thomas, J. (2015). Supercapacitor electrode materials: Nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy Environ. Sci.*, 8, 702-730. doi:<https://doi.org/10.1039/C4EE03229B>.
- [3] Helmholtz, H. On some laws of the distribution of electric currents in physical conductors with application to animal electrical experiments. *Ann. Phys.* 1853, 165, 211-233.
- [4] Becker, H.E. Low Voltage Electrolytic Capacitor, General-Electric 2 800 616. 1957. Available online: <https://patents.google.com/patent/US2800616A/en> (accessed on 24 January 2023).
- [5] Treacy, E.A. NEC Corporation. *Encyclopedia Britannica*. 2020. Available online: <https://www.britannica.com/topic/NECCorporation> (accessed on 25 January 2023).
- [6] Bullard, G.L.; Sierra-Alcazar, H.B.; Lee, H.L.; Morris, J.L. Operating principles of the ultracapacitor. *IEEE Trans. Magn.* 1989, 25, 102-106.
- [7] Choi, C.; Ashby, D.S.; Butts, D.M.; DeBlock, R.H.; Wei, Q.; Lau, J.; Dunn, B. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials. *Nat. Rev. Mater.* 2020, 5, 5-19.
- [8] Yu, F.; Huang, T.; Zhang, P.; Tao, Y.; Cui, F.-Z.; Xie, Q.; Yao, S.; Wang, F. Design and synthesis of electrode materials with both battery-type and capacitive charge storage. *Energy Storage Mater.* 2019, 22, 235-255.
- [9] Dubal, D.P.; Ayyad, O.; Ruiz, V.; Gómez-Romero, P. Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 1777-1790.

- [10] Lakshmi, K.C.S.; Vedhanarayanan, B. High-Performance Supercapacitors: A Comprehensive Review on Paradigm Shift of Conventional Energy Storage Devices. *Batteries* 2023, 9, 202. <https://doi.org/10.3390/batteries9040202>
- [11] Zhang, X.; Jiang, C.; Liang, J.; Wu, W. Electrode materials and device architecture strategies for flexible supercapacitors in wearable energy storage. *J. Mater. Chem. A* 2021, 9, 8099-8128.
- [12] Guo, X.; Zheng, S.; Zhang, G.; Xiao, X.; Li, X.; Xu, Y.; Xue, H.; Pang, H. Nanostructured graphene-based materials for flexible energy storage. *Energy Storage Mater.* 2017, 9, 150-169.
- [13] Liang, T.; Hou, R.; Dou, Q.; Zhang, H.; Yan, X. The Applications of Water-in-Salt Electrolytes in Electrochemical Energy Storage Devices. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2006749.
- [14] Da Silva, L.M.; Cesar, R.; Moreira, C.M.R.; Santos, J.H.M.; De Souza, L.G.; Pires, B.M.; Vicentini, R.; Nunes, W.; Zanin, H. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. *Energy Storage Mater.* 2020, 27, 555-590.
- [15] Wang, Y.; Zhang, L.; Hou, H.; Xu, W.; Duan, G.; He, S.; Liu, K.; Jiang, S. Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: A review. *J. Mater. Sci.* 2021, 56, 173-200.
- [16] Dai, L.; Chang, D.W.; Baek, J.-B.; Lu, W. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. *Small* 2012, 8, 1130-1166.
- [17] Xu, T.; Du, H.; Liu, H.; Liu, W.; Zhang, X.; Si, C.; Liu, P.; Zhang, K. Advanced Nanocellulose-Based Composites for Flexible Functional Energy Storage Devices. *Adv. Mater.* 2021, 33, 2101368.
- [18] Wei, L.; Deng, W.; Li, S.; Wu, Z.; Cai, J.; Luo, J. Sandwich-like chitosan porous carbon Spheres/MXene composite with high specific capacitance and rate performance for supercapacitors. *J. Bioresour. Bioprod.* 2022, 7, 63-72.
- [19] Fu, F.; Yang, D.; Fan, Y.; Qiu, X.; Huang, J.; Li, Z.; Zhang, W. Nitrogen-rich accordion-like lignin porous carbon via confined self-assembly template and

- in-situ mild activation strategy for high-performance supercapacitors. *J. Colloid Interface Sci.* 2022, 628, 90-99.
- [20] Yang, J.; Li, H.; He, S.; Du, H.; Liu, K.; Zhang, C.; Jiang, S. Facile Electrodeposition of NiCo₂O₄ Nanosheets on Porous Carbonized Wood for Wood-Derived Asymmetric Supercapacitors. *Polymers* 2022, 14, 2521.
- [21] Huang, J.; Zhao, B.; Liu, T.; Mou, J.; Jiang, Z.; Liu, J.; Li, H.; Liu, M. Wood-Derived Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage Devices. *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1902255.
- [22] Grądzka, E.; Wysocka-Zołopa, M.; Winkler, K. Fullerene-Based Conducting Polymers: N-Dopable Materials for Charge Storage Application. *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 2001443.
- [23] Xu, T.; Shen, W.; Huang, W.; Lu, X. Fullerene micro/nanostructures: Controlled synthesis and energy applications. *Mater. Today Nano* 2020, 11, 100081.
- [24] Wu, Y.; Ma, B.; Cheng, S.; Liu, Y.; Chen, S.; Fu, J.; Xie, E. Three-dimensional micro/nano-interconnected scaffold graphene-based micro-supercapacitors with high electrochemical performance. *Electrochim. Acta* 2022, 427, 140864.
- [25] Xu, Z.; Deng, W.; Wang, X. 3D Hierarchical Carbon-Rich Micro-/Nanomaterials for Energy Storage and Catalysis. *Electrochem. Energy Rev.* 2021, 4, 269-335.
- [26] Dong, D. Ternary Composite MnO₂@MoS₂/Polypyrrole from In-situ Synthesis for Binder-free and Flexible Supercapacitor. *J. Bioresour. Bioprod.* 2019, 4, 242-250.
- [27] Li, Q.; Zheng, S.; Xu, Y.; Xue, H.; Pang, H. Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors. *Chem. Eng. J.* 2018, 333, 505-518.
- [28] Z. Chen, V. Augustyn, X. L. Jia, Q. F. Xiao, B. Dunn and Y. F. Lu, *ACS Nano*, 2012, 6, 4319-4327.
- [29] H. P. Du, H. Yang, C. S. Huang, J. J. He, H. B. Liu and Y. L. Li, *Nano Energy*, 2016, 22, 615-622.

- [30] F. Zhang, T. F. Zhang, X. Yang, L. Zhang, K. Leng, Y. Huang and Y. S. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 1623-1632.
- [31] An, C., Zhang, Y., Guo, H., & Wang, Y. (2019). Metal Oxide-based Supercapacitors: Progress and Prospective. *Nanoscale Advances*. doi:10.1039/c9na00543a
- [32] Barik, R., & Ingole, P. P. (2020). Challenges and prospects of metal sulfide materials for supercapacitors. *Current Opinion in Electrochemistry*. doi:10.1016/j.coelec.2020.03.02.
- [33] Wang, H.; Dai, H. Strongly coupled inorganic-nano-carbon hybrid materials for energy storage. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 3088-3113.
- [34] Orangi, J.; Beidaghi, M. A Review of the Effects of Electrode Fabrication and Assembly Processes on the Structure and Electrochemical Performance of 2D MXenes. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 2005305.
- [35] Li, X.; Du, D.; Zhang, Y.; Xing, W.; Xue, Q.; Yan, Z. Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 15460-15485.
- [36] Lin, L.; Lei, W.; Zhang, S.; Liu, Y.; Wallace, G.G.; Chen, J. Two-dimensional transition metal dichalcogenides in supercapacitors and secondary batteries. *Energy Storage Mater.* 2019, 19, 408-423.
- [37] Zhai, S.; Wei, L.; Karahan, H.E.; Chen, X.; Wang, C.; Zhang, X.; Chen, J.; Wang, X.; Chen, Y. 2D materials for 1D electrochemical energy storage devices. *Energy Storage Mater.* 2019, 19, 102-123.
- [38] Li, X.; Du, D.; Zhang, Y.; Xing, W.; Xue, Q.; Yan, Z. Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 15460-15485.
- [39] Tang, Q.; Jiang, D.-E. Stabilization and Band-Gap Tuning of the 1T-MoS₂ Monolayer by Covalent Functionalization. *Chem. Mat.* 2015, 27, 3743-3748.
- [40] Zhang, Y.; Ang, E.H.; Yang, Y.; Ye, M.; Du, W.; Li, C.C. Interlayer Chemistry of Layered Electrode Materials in Energy Storage Devices. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2007358.

- [41] Zhao, Z.; Xia, K.; Hou, Y.; Zhang, Q.; Ye, Z.; Lu, J. Designing flexible, smart and self-sustainable supercapacitors for portable/wearable electronics: From conductive polymers. *Chem. Soc. Rev.* 2021, 50, 12702-12743.
- [42] Lima, R.M.A.P.; Alcaraz-Espinoza, J.J.; da Silva, F.A.G., Jr.; de Oliveira, H.P. Multifunctional Wearable Electronic Textiles Using Cotton Fibers with Polypyrrole and Carbon Nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 13783-13795.
- [43] Okhay, O.; Tkach, A. Polyaniline—Graphene Electrodes Prepared by Electropolymerization for High-Performance Capacitive Electrodes: A Brief Review. *Batteries* 2022, 8, 191.
- [44] Liu, J.; Song, X.; Zhang, T.; Liu, S.; Wen, H.; Chen, L. 2D Conductive Metal-Organic Frameworks: An Emerging Platform for Electrochemical Energy Storage. *Angew. Chem.—Int. Ed.* 2021, 60, 5612-5624.
- [45] Liu, X.; Shi, C.; Zhai, C.; Cheng, M.; Liu, Q.; Wang, G. Cobalt-Based Layered Metal-Organic Framework as an Ultrahigh Capacity Supercapacitor Electrode Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 4585-4591.
- [46] Shao, D.; Wang, L.; Lu, B.; Guo, J.; Zhang, S.; Lu, Y. A high N content cobalt-based metal organic framework with nanorod structure for supercapacitor electrode material. *J. Electroanal. Chem.* 2019, 847, 113188.
- [47] Sheberla, D.; Bachman, J.C.; Elias, J.S.; Sun, C.-J.; Shao-Horn, Y.; Dincă, M. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nat. Mater.* 2017, 16, 220-224.
- [48] 59. Sanati, S.; Abazari, R.; Albero, J.; Morsali, A.; García, H.; Liang, Z.; Zou, R. Metal-Organic Framework Derived Bimetallic Materials for Electrochemical Energy Storage. *Angew. Chem.—Int. Ed.* 2021, 60, 11048-11067.
- [49] Li, M.; Liu, J.; Zhang, T.; Song, X.; Chen, W.; Chen, L. 2D Redox-Active Covalent Organic Frameworks for Supercapacitors: Design, Synthesis, and Challenges. *Small* 2021, 17, 2005073.

- [50] Khattak, A.M.; Ghazi, Z.A.; Liang, B.; Khan, N.A.; Iqbal, A.; Li, L.; Tang, Z. A redox-active 2D covalent organic framework with pyridine moieties capable of faradaic energy storage. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 16312-16317.
- [51] DeBlase, C.R.; Hernández-Burgos, K.; Silberstein, K.E.; Rodríguez-Calero, G.G.; Bisbey, R.P.; Abruña, H.D.; Dichtel, W.R. Rapid and Efficient Redox Processes within 2D Covalent Organic Framework Thin Films. *ACS Nano* 2015, 9, 3178-3183.
- [52] Xu, F.; Xu, H.; Chen, X.; Wu, D.; Wu, Y.; Liu, H.; Gu, C.; Fu, R.; Jiang, D. Radical Covalent Organic Frameworks: A General Strategy to Immobilize Open-Accessible Polyradicals for High-Performance Capacitive Energy Storage. *Angew. Chem.—Int. Ed.* 2015, 54, 6814-6818.
- [53] Chen, H.; Ling, M.; Hencz, L.; Ling, H.Y.; Li, G.; Lin, Z.; Liu, G.; Zhang, S. Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices. *Chem. Rev.* 2018, 118, 8936-8982.
- [54] Zhong, S.; Zhan, C.; Cao, D. Zeolitic imidazolate framework-derived nitrogen-doped porous carbons as high performance supercapacitor electrode materials. *Carbon* 2015, 85, 51-59.
- [55] Bresser, D.; Buchholz, D.; Moretti, A.; Varzi, A.; Passerini, S. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage—The transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers. *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 3096-3127.
- [56] Zhong, S.; Zhan, C.; Cao, D. Zeolitic imidazolate framework-derived nitrogen-doped porous carbons as high performance supercapacitor electrode materials. *Carbon* 2015, 85, 51-59.
- [57] Liu, L.; Zhao, H.; Lei, Y. Review on Nanoarchitected Current Collectors for Pseudocapacitors. *Small Methods* 2019, 3, 1800341.
- [58] Abdisattar, A.; Yeleuov, M.; Daulbayev, C.; Askaruly, K.; Tolyzbekov, A.; Taurbekov, A.; Prikhodko, N. Recent advances and challenges of current collectors for supercapacitors. *Electrochem. Commun.* 2022, 142, 107373.

- [59] Brayek, M.; Jemni, M.A.; Driss, Z.; Kantchev, G.; Abid, M.S. Study of Spark-Ignition Engine Fueled with Hydrogen Produced by the Reaction Between Aluminum and Water in Presence of KOH. *Arab. J. Sci. Eng.* 2019, 44, 695-705.
- [60] Liu, X.; Jung, H.-G.; Kim, S.-O.; Choi, H.-S.; Lee, S.; Moon, J.H.; Lee, J.K. Silicon/copper dome-patterned electrodes for high-performance hybrid supercapacitors. *Sci. Rep.* 2013, 3, 3183.
- [61] Wen, Y.H.; Shao, L.; Zhao, P.C.; Wang, B.Y.; Cao, G.P.; Yang, Y.S. Carbon coated stainless steel mesh as a low-cost and corrosion-resistant current collector for aqueous rechargeable batteries. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 15752-15758.
- [62] Josef, E.; Yan, R.; Guterman, R.; Oschatz, M. Electrospun Carbon Fibers Replace Metals as a Current Collector in Supercapacitors. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2, 5724-5733.
- [63] Liu, Z.; Bai, S.; Liu, B.; Guo, P.; Lv, M.; Liu, D.; He, D. Interfacial modification of a lightweight carbon foam current collector for high-energy density Si/LCO lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 13168-13175.
- [64] Xia, L.; Yu, L.; Hu, D.; Chen, G.Z. Electrolytes for electrochemical energy storage. *Mat. Chem. Front.* 2017, 1, 584-618.
- [65] Peng, J.; Zhang, W.; Wang, S.; Huang, Y.; Wang, J.-Z.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X.; Chou, S.-L. The Emerging Electrochemical Activation Tactic for Aqueous Energy Storage: Fundamentals, Applications, and Future. *Adv. Funct. Mater.* 2022, 32, 2111720.
- [66] Zang, X.; Shen, C.; Sanghadasa, M.; Lin, L. High-Voltage Supercapacitors Based on Aqueous Electrolytes. *ChemElectroChem* 2019, 6, 976-988.
- [67] Iqbal, M.Z.; Zakar, S.; Haider, S.S. Role of aqueous electrolytes on the performance of electrochemical energy storage device. *J. Electroanal. Chem.* 2020, 858, 113793.

- [68] Nguyen, T.; Montemor, M.d.F. Metal Oxide and Hydroxide-Based Aqueous Supercapacitors: From Charge Storage Mechanisms and Functional Electrode Engineering to Need-Tailored Devices. *Adv. Sci.* 2019, 6, 1801797.
- [69] Sajjad, M.; Khan, M.I.; Cheng, F.; Lu, W. A review on selection criteria of aqueous electrolytes performance evaluation for advanced asymmetric supercapacitors. *J. Energy Storage* 2021, 40, 102729.
- [70] Krummacher, J.; Schütter, C.; Hess, L.H.; Balducci, A. Non-aqueous electrolytes for electrochemical capacitors. *Curr. Opin. Electrochem.* 2018, 9, 64-69.
- [71] Simon, P.; Gogotsi, Y. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems. *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1094-1103.
- [72] Brandon, E.J.; Smart, M.C.; West, W.C. Low-temperature performance of electrochemical capacitors using acetonitrile/methyl formate electrolytes and activated carbon fabric electrodes. *J. Mater. Res.* 2020, 35, 113-121.
- [73] Wang, X.; Salari, M.; Jiang, D.-E.; Chapman Varela, J.; Anasori, B.; Wesolowski, D.J.; Dai, S.; Grinstaff, M.W.; Gogotsi, Y. Electrode material-ionic liquid coupling for electrochemical energy storage. *Nat. Rev. Mater.* 2020, 5, 787-808.
- [74] Pan, S.; Yao, M.; Zhang, J.; Li, B.; Xing, C.; Song, X.; Su, P.; Zhang, H. Recognition of Ionic Liquids as High-Voltage Electrolytes for Supercapacitors. *Front. Chem.* 2020, 8, 261.
- [75] Yu, L.; Chen, G.Z. Ionic Liquid-Based Electrolytes for Supercapacitor and Supercapattery. *Front. Chem.* 2019, 7, 272.
- [76] Kim, E.; Han, J.; Ryu, S.; Choi, Y.; Yoo, J. Ionic Liquid Electrolytes for Electrochemical Energy Storage Devices. *Materials* 2021, 14, 4000.
- [77] Tian, X.; Zhu, Q.; Xu, B. "Water-in-Salt" Electrolytes for Supercapacitors: A Review. *ChemSusChem* 2021, 14, 2501-2515.
- [78] Lv, T.; Suo, L. Water-in-salt widens the electrochemical stability window: Thermodynamic and kinetic factors. *Curr. Opin. Electrochem.* 2021, 29, 100818

- [79] Santos, J.P.A.; Pinzón, M.J.; Santos, É.A.; Vicentini, R.; Pagan, C.J.B.; Da Silva, L.M.; Zanin, H. Boosting energy-storage capability in carbon-based supercapacitors using low-temperature water-in-salt electrolytes. *J. Energy Chem.* 2022, 70, 521-530.
- [80] Wu, J.; Liang, Q.; Yu, X.; Lü, Q.-F.; Ma, L.; Qin, X.; Chen, G.; Li, B. Deep Eutectic Solvents for Boosting Electrochemical Energy Storage and Conversion: A Review and Perspective. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2011102.
- [81] Ge, X.; Gu, C.; Wang, X.; Tu, J. Deep eutectic solvents (DESs)-derived advanced functional materials for energy and environmental applications: Challenges, opportunities, and future vision. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 8209-8229.
- [82] Boisset, A.; Menne, S.; Jacquemin, J.; Balducci, A.; Anouti, M. Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as suitable electrolytes for lithium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 20054-20063.
- [83] Li, J.; Jia, H.; Ma, S.; Xie, L.; Wei, X.-X.; Dai, L.; Wang, H.; Su, F.; Chen, C.-M. Separator Design for High-Performance Supercapacitors: Requirements, Challenges, Strategies, and Prospects. *ACS Energy Lett.* 2023, 8, 56-78.
- [84] Zhang, W.; Liu, H.; Zhang, X.; Li, X.; Zhang, G.; Cao, P. 3D Printed Micro-Electrochemical Energy Storage Devices: From Design to Integration. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2104909.
- [85] Bon, C.Y.; Mohammed, L.; Kim, S.; Manasi, M.; Isheunesu, P.; Lee, K.S.; Ko, J.M. Flexible poly(vinyl alcohol)-ceramic composite separators for supercapacitor applications. *J. Ind. Eng. Chem.* 2018, 68, 173-179.
- [86] Liu, M.; Turcheniuk, K.; Fu, W.; Yang, Y.; Liu, M.; Yushin, G. Scalable, safe, high-rate supercapacitor separators based on the Al₂O₃ nanowire Polyvinyl butyral nonwoven membranes. *Nano Energy* 2020, 71, 104627.
- [87] Torvinen, K.; Lehtimäki, S.; Keränen, J.T.; Sievänen, J.; Vartiainen, J.; Hellén, E.; Lupo, D.; Tuukkanen, S. Pigment-cellulose nanofibril composite and its

- application as a separator-substrate in printed supercapacitors. *Electron. Mater. Lett.* 2015, 11, 1040-1047.
- [88] Yang, D.; Qi, L.; Ma, J. Eggshell Membrane Templating of Hierarchically Ordered Macroporous Networks Composed of TiO₂ Tubes. *Adv. Mater.* 2002, 14, 1543-1546.
- [89] Cai, J.; Liu, S.; Feng, J.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S.; Zhang, L. Cellulose-Silica Nanocomposite Aerogels by In Situ Formation of Silica in Cellulose Gel. *Angew. Chem.—Int. Ed.* 2012, 51, 2076-2079.
- [90] Egorov, V.; Gulzar, U.; Zhang, Y.; Breen, S.; O'Dwyer, C. Evolution of 3D Printing Methods and Materials for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Mater.* 2020, 32, 2000556.
- [91] Baig, M.M.; Gul, I.H.; Baig, S.M.; Shahzad, F. The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors. *J. Energy Storage* 2021, 44, 103370.
- [92] Elgrishi, N.; Rountree, K.J.; McCarthy, B.D.; Rountree, E.S.; Eisenhart, T.T.; Dempsey, J.L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* 2018, 95, 197-206.
- [93] Zeng, L.; Wu, T.; Ye, T.; Mo, T.; Qiao, R.; Feng, G. Modeling galvanostatic charge-discharge of nanoporous supercapacitors. *Nat. Comp. Sci.* 2021, 1, 725-731.
- [94] Kurzweil, P.; Shamonin, M. State-of-Charge Monitoring by Impedance Spectroscopy during Long-Term Self-Discharge of Supercapacitors and Lithium-Ion Batteries. *Batteries* 2018, 4, 35.
- [95] Zhang, S.; Pan, N. Supercapacitors Performance Evaluation. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1401401.
- [96] Bhide, A.; Hofmann, J.; Katharina Dürr, A.; Janek, J.; Adelhelm, P. Electrochemical stability of non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries and their compatibility with Na_{0.7}CoO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 1987-1998.

- [97] Forse, A.C.; Merlet, C.; Griffin, J.M.; Grey, C.P. New Perspectives on the Charging Mechanisms of Supercapacitors. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 5731-5744.
- [98] Simon, P.; Gogotsi, Y. Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors. *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.* 2010, 368, 3457-3467.
- [99] 126. Shao, H.; Wu, Y.-C.; Lin, Z.; Taberna, P.-L.; Simon, P. Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49, 3005-3039.
- [100] Wang, L.; Sun, J.; Zhang, H.; Xu, L.; Liu, G. Preparation of benzoxazine-based N-doped mesoporous carbon material and its electrochemical behaviour as supercapacitor. *J. Electroanal. Chem.* 2020, 868, 114196.
- [101] Ferry, M.A.; Maruyama, J.; Asoh, T.-A.; Uyama, H. Porosity-Induced Improvement in KOH Activation of Chitin Nanofiber-Based Porous Carbon Leading to Ultrahigh Specific Capacitance. *ChemSusChem* 2022, 15, e202200932.
- [102] Wu, Q.; Gao, M.; Jiang, C.; Gu, X.; Wang, Z.; Huang, L.; Yu, S. Carbon-carbon dense network composite with hierarchical structure for additive-free and high volumetric performance supercapacitor. *J. Power Sources* 2021, 497, 229878.
- [103] Chen, G.Z. Linear and non-linear pseudocapacitances with or without diffusion control. *Prog. Nat. Sci.-Mater. Int.* 2021, 31, 792-800.
- [104] Chen, G.Z. Supercapattery: Merit merge of capacitive and Nernstian charge storage mechanisms. *Curr. Opin. Electrochem.* 2020, 21, 358-367.
- [105] Liu, H.; Liu, X.; Wang, S.; Liu, H.-K.; Li, L. Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review. *Energy Storage Mater.* 2020, 28, 122-145.
- [106] Shaikh, N.S.; Kanjanaboos, P.; Lokhande, V.C.; Praserttham, S.; Lokhande, C.D.; Shaikh, J.S. Engineering of Battery Type Electrodes for High

- Performance Lithium Ion Hybrid Supercapacitors. *ChemElectroChem* 2021, 8, 4686-4724.
- [107] Levi, M.D.; Lukatskaya, M.R.; Sigalov, S.; Beidaghi, M.; Shpigel, N.; Daikhin, L.; Aurbach, D.; Barsoum, M.W.; Gogotsi, Y. Solving the Capacitive Paradox of 2D MXene using Electrochemical Quartz-Crystal Admittance and In Situ Electronic Conductance Measurements. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1400815.
- [108] Zhao, F.; Wang, Y.; Xu, X.; Liu, Y.; Song, R.; Lu, G.; Li, Y. Cobalt Hexacyanoferrate Nanoparticles as a High-Rate and Ultra-Stable Supercapacitor Electrode Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 11007-11012.
- [109] Ji, J.; Zhang, L.L.; Ji, H.; Li, Y.; Zhao, X.; Bai, X.; Fan, X.; Zhang, F.; Ruoff, R.S. Nanoporous Ni(OH)₂ Thin Film on 3D Ultrathin Graphite Foam for Asymmetric Supercapacitor. *ACS Nano* 2013, 7, 6237-6243.
- [110] Dai, C.-S.; Chien, P.-Y.; Lin, J.-Y.; Chou, S.-W.; Wu, W.-K.; Li, P.-H.; Wu, K.-Y.; Lin, T.-W. Hierarchically Structured Ni₃S₂/Carbon Nanotube Composites as High Performance Cathode Materials for Asymmetric Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 12168-12174.
- [111] Wang, X.; Li, M.; Chang, Z.; Wang, Y.; Chen, B.; Zhang, L.; Wu, Y. Orientated Co₃O₄ Nanocrystals on MWCNTs as Superior Battery-Type Positive Electrode Material for a Hybrid Capacitor. *J. Electrochem. Soc.* 2015, 162, A1966.
- [112] Chen, T.-Y.; Vedhanarayanan, B.; Lin, S.-Y.; Shao, L.-D.; Sofer, Z.; Lin, J.-Y.; Lin, T.-W. Electrodeposited NiSe on a forest of carbon nanotubes as a free-standing electrode for hybrid supercapacitors and overall water splitting. *J. Colloid Interface Sci.* 2020, 574, 300-311.
- [113] Xie, J.; Yang, P.; Wang, Y.; Qi, T.; Lei, Y.; Li, C.M. Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions. *J. Power Sources* 2018, 401, 213-223
- [114] Sui, Z. Y., Meng, Q. H., Li, J. T., Zhu, J. H., Cui, Y., and Han, B. H. (2014). High surface area porous carbons produced by steam activation of graphene

- aerogels. *Journal of Materials Chemistry A* 2(25), 9891-9898. doi: 10.1039/c4ta01387e Yang and Qiu 2010.
- [115] Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., and Tang, J. (2010). Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal* 163(3), 373-381. doi: 10.1016/j.cej.2010.08.019.
- [116] Ostafiychuk, B.K., Ivanichok, N.Y., Sklepova, S.-V.S., ...Budzulyak, I.M., Lisovski, R.P. (2022). Influence of plant biomass activation conditions on the structure and electrochemical properties of nanoporous carbon material. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 62, страницы 5712-5716. doi:10.1016/j.matpr.2022.01.486.
- [117] Wang, J., and Kaskel, S. (2012). KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry* 22(45), 23710-23725. doi: 10.1039/c2jm34066f.
- [118] slam, M. A., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., and Hameed, B. H. (2017). Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology & Environmental Safety* 138, 279-285. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.01.010
- [119] Li, X. F., Chen, W. T., and Dou, L. Q. (2017). Activated carbon prepared from *Alternanthera philoxeroides* biomass by one-step K₂CO₃ activation. *BioResources* 12(2), 3340-3350. DOI: 10.15376/biores.12.2.3340-3350.
- [120] Yu, X., Wang, S., and Zhang, J. (2017). Preparation of high adsorption performance activated carbon by pyrolysis of waste polyester fabric. *Journal of Materials Science* 53(7), 5458-5466. doi: 10.1007/s10853-017-1928-2.
- [121] Girgis, B. S., Attia, A. A., and Fathy, N. A. (2007). Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects* 299(1-3), 79-87. doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.11.024.

- [122] Chen, Z., Peng, X., Zhang, X., Jing, S., Zhong, L., and Sun, R. (2017). Facile synthesis of cellulose-based carbon with tunable N content for potential supercapacitor application. *Carbohydrate Polymers* 170, 107-116. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.04.063.
- [123] Li, H., Feng, Y., Tang, L., and Yang, F. (2021). From flax fibers to activated carbon electrodes: The role of fiber refining,"*BioResources* 16(1), 1296-1310.
- [124] Daems, N., Sheng, X., Vankelecom, I. F. J., and Pescarmona, P. P. (2014). Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A* 2(12), 4085-4110. doi: 10.1039/c3ta14043a.
- [125] Fan, Y., Yang, X., Zhu, B., Liu, P. F., and Lu, H. T. (2014). Micro-mesoporous carbon spheres derived from carrageenan as electrode material for supercapacitors. *Journal of Power Sources* 268, 584-590. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.100.
- [126] Feng, H., Zheng, M., Dong, H., Xiao, Y., Hu, H., Sun, Z., Long, C., Cai, Y., Zhao, X., and Zhang, H., et al. (2015). Three-dimensional honeycomb-like hierarchically structured carbon for high-performance supercapacitors derived from high-ash-content sewage sludge. *Journal of Materials Chemistry A* 3(29), 15225-15234. doi:10.1039/c5ta03217b.