

І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.М. Сачко

Вуглецеві електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів (огляд)

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, mandzyuk_vova@ukr.net

Розглянуті відомі методи синтезу електродних вуглецевих матеріалів для симетричних електрохімічних конденсаторів. Особлива увага звертається на методи екзо- та ендотемплатного синтезу вуглецевих матеріалів. Зроблений висновок, що подальше електрохімічних властивостей електродів буде пов'язане з пошуком якісно нових способів активації вуглецевих матеріалів, які забезпечать мікросталітам графітоподібний стан та спорідненість їх поверхні до електролітів.

Ключові слова: вуглецевий матеріал, електрохімічний конденсатор, екзо- та ендотемплатний синтез.

Стаття постуила до редакції 08.04.2014; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

В електрохімічних конденсаторах (ЕК) реалізується принцип заряджання/розряджання подвійного електричного шару (ПЕШ), що виникає на межі електродного матеріалу та електроліту [1-5]. Накопичувати електричний заряд на своїй поверхні здатні деякі оксиди металів (RnO_2 , IrO_2), спінени метали, окремі полімери та активовані вуглецеві матеріали (ВМ) [1, 2]. Однак, як електродний матеріал у сучасних ЕК використовується саме високопористий вуглець. Це пов'язано з його великою питомою поверхнею ($\sim 2000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), хімічною інертністю, низькою ціною та нескладною технологією одержання.

У публікаціях закордонних та вітчизняних авторів ЕК ще називають йоністорами або суперконденсаторами [1-5].

Суперконденсатори, у порівнянні з гальванічними джерелами електричної енергії, володіють вищою питомою потужністю, меншим внутрішнім опором, є значно довговічнішими – витримують мільйон циклів заряджання/розряджання, однак поступаються їм за питомою електричною енергією (рис. 1).

Енергетична спроможність ЕК залежить від структури електродного матеріалу, його морфологічних характеристик (питомої поверхні, об'єму пор та розподілу їх за розмірами), електропровідності та фізико-хімічних властивостей електроліту.

Покращуючи структурно-морфологічні характеристики пористого ВМ і створюючи нові електроліти, науковці сподіваються збільшити питому

енергетичну ємність суперконденсаторів і за цим показником наблизитися до питомої енергії гальванічних акумуляторів. Зважаючи на невичерпний ресурс ЕК та інші їх експлуатаційні переваги, вони в перспективі замінять гальванічні джерела струму в побутовій електроніці, електромобілях, широко використовуватимуться для накопичення та зберігання електричної енергії, одержаної від альтернативних джерел.

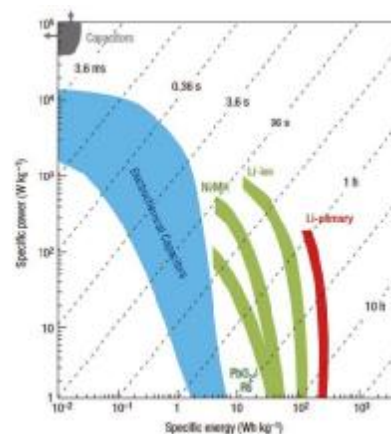


Fig. 1. Ragone plot showing the specific power against specific energy for various electrical energy storage systems [5].

У даному огляді ставилося завдання розглянути відомі методи синтезу електродних ВМ для симетричних суперконденсаторів та спрогнозувати нові напрямки досліджень, пов'язані з вибором функціональних вуглецевих прекурсорів та розробкою нових способів термохімічної активації вуглецевої матриці.

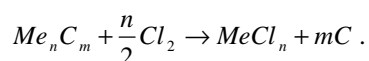
Методи одержання вуглецевих електродних матеріалів

Велика кількість публікацій за останнє десятиліття стосується одержання електродних ВМ для суперконденсаторів із природної сировини. Для їх синтезу використовують нафтову смолу, деревину, горіхову шкарлупу, торф, зерна кукурудзи, листя, гранульовану каву, соломку, тощо [6-27]. Одержаний внаслідок карбонізації природної сировини ВМ має недостатньо високий об'єм пор і низьку питому поверхню. Для створення в матеріалі мережі мікропор із діаметром менше 2 нм його поверхню додатково активують, прожарюючи в атмосфері водяної пари або вуглекислого газу за температури 600-1000°C [5]. Для реалізації цього методу необхідне спеціальне технологічне обладнання. Під час активації ВМ по мірі зростання пористості збільшується ступінь його обгорання. За весь процес активації матеріал втрачає 40-70 % своєї маси.

ВМ, одержаний із бітумної смоли та активований за високих температур парою води, має питому поверхню $880 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [28]. Питома ємність виготовленого конденсатора з 1М NaCl електролітом становить $112 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

Як електродні матеріали для суперконденсаторів досліджувалися також різні алотропні модифікації вуглецю – наноалмази та багатощарові фулерени (оніони) [29], графен і графіт [30], одно- та багатостінчасті нанотрубки [30, 31]. Однак, у порівнянні з активованим піролізним вуглецем вони виявилися менш ефективними.

В останні роки для виготовлення суперконденсаторів використовують вуглець, що залишається після екстрагування атомів металу з його карбїду. Для екстрагування атомів металу карбїдний матеріал за високих температур прожарюють в атмосфері хлору:



Зокрема, ВМ, одержаний із SiC-прекурсором, мав об'єм пор $0,53 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ і питому поверхню $1050 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [32]. В 1М H_2SO_4 електроліті питома ємність суперконденсаторів із електродами на основі вуглецю з карбїдів B_4C , SiC, ZrC, Ti_2AlC і TiC відповідно становила 147, 153, 160, 175 та $196 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ [33-35].

Як електродні матеріали для суперконденсаторів досліджувалися просторово-впорядковані мезопористі ВМ, одержані методом матричного (екзотемплатного) синтезу [36-39]. Суть цього методу полягає в тому, що однорідні за розміром мезопори матеріалу-матриці заповнюють органічною речовиною, яка внаслідок подальшого термохімічного розкладу трансформується у вуглець. Одержаний таким способом ВМ відтворює обернену пористу структуру вихідної матриці. Після хімічного розчинення і вилучення матеріалу-матриці її пористість стають вуглецевим каркасом, а на місці вилученої речовини виникає вільний об'єм у вигляді пор і каналів.

Матриці-темплати повинні бути хімічно інертними по відношенню до вуглецевих прекурсорів, жаростійкими і здатними розчинятися внаслідок дії хімічних реагентів та вимиватися з об'єму ВМ [40].

Автори [27] вперше синтезували ВМ із використанням жорсткої екзотемплати шляхом просочування силікагелю фенольною смолою з наступною карбонізацією полімеру і видаленням кремнезему. Після цієї публікації для одержання просторово-впорядкованих вуглецевих структур як екзотемплати почали застосовувати цеоліти [41-43], мезопористі кремнеземи і пористий оксид алюмінію [44-48], мембрани з полістиролу [49]. Вуглецеві структури в цих матрицях відтворювали з використанням сахарози [50], фурфурілового спирту [51-54], акрилонітрилу [44, 51], пропілену [41, 42], пірену, вінілацетату [55], ацетонітрилу [46, 56, 57].

Карбонізацією сахарози в об'ємі мезопористих молекулярних сит МСМ-48 і КІТ-6 автори [58,59] синтезували зразки найбільш досконало впорядкованих ВМ з питомою поверхнею відповідно 1420 і $1550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ та об'ємом пор $0,85$ і $1,88 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Пори в матеріалах мали розмір відповідно $2,1$ і $3,8$ нм. Ці вуглецеві структури досліджувалися як адсорбенти для молекулярного Гідрогену.

Автори [60-62] стверджують, що суттєве підвищення питомої ємності суперконденсаторів можна досягнути при використанні ВМ з великими каналними порами. Такий морфологічний стан електродного матеріалу досягається спочатку заповненням об'єму циліндричних мезопор кремнеземної екзотемплати полікарбосиланом, подальшою його термодеструкцією та утворенням в об'ємі матриці карбїду кремнію, вилученням із композиційного матеріалу кремнеземної фази та екстрагуванням з наночастинок карбїду кремнію атомів Si внаслідок прожарювання SiC в атмосфері хлору за температури 700°C (рис. 2). Об'єм пор волокнистого вуглецю становив $1,4-2,0 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а питома поверхня – $2250-2729 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Суперконденсатори з електродами на основі нановолокнистого вуглецю в 1 етил-3-метилімідазоліновому тетрафторборатному електроліті мали питому ємність $180 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ [62] і $200 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ в 1М H_2SO_4 електроліті [60]. Характерно, що 85-90 % ємності цих конденсаторів може розряджатися густиною струму від $0,1$ до $20 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$.

Висока вартість екзотемплат і вуглецевих прекурсорів обмежує можливість одержання промислових партій ВМ та виготовлення на їх основі електродів ЕК. В останній час більшість дослідників сходяться на тому, що дешевий піролізний вуглець із неупорядкованою структурою є найбільш привабливим ВМ для подальшого модифікування його структурно-морфологічних характеристик і використання як електродного матеріалу для суперконденсаторів [34-36, 61, 63, 64]. Ефективне корегування пористості ВМ можна здійснювати методом внутрішнього темплатування (ендотемплатування). Для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів використовують наночастинки аморфного або кристалічного

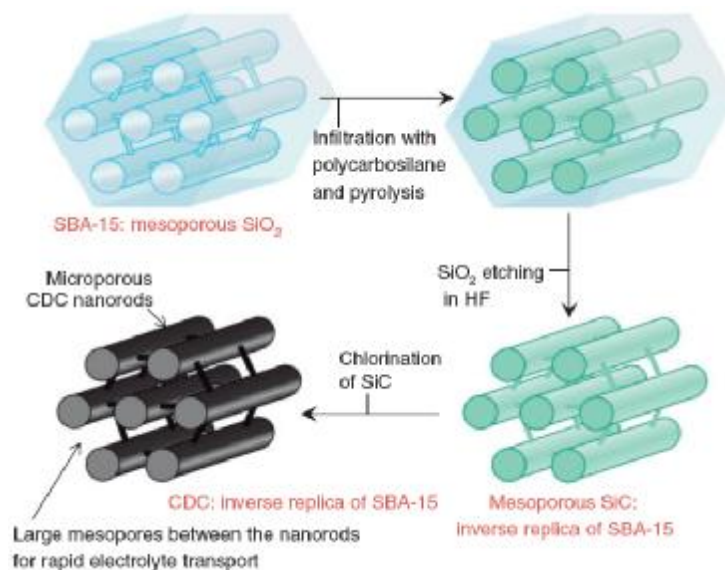


Fig. 2. Schematic of the formation of spatially ordered carbon material with multimodal pore [62].

кремнезему [65-68], анодного оксиду алюмінію [69, 70], силікагелю або алюмосилікагелю [71-72].

Автори [73-75] у рідкий вуглецевий прекурсор (суміш резорцину і фенолфталеїну) вмішували наночастинки глобулярного кремнезему. Кремнеземну фазу з карбонізованого матеріалу вимивали 15 % розчином флуоридної кислоти (рис. 2). У роботі [74] як темплату використовували кремнезолі Ludox AS-30 і Ludox AS-40 із розмірами частинок відповідно 13 і 24 нм. Розмір пор у дослідних зразках синтезованого ВМ відповідав розміру частинок кремнезему. Зразки вуглецю мали питому поверхню 418 і 425 м²·г⁻¹ та об'єм пор 0,91 і 1,57 см³·г⁻¹.

Оригінальний спосіб темплатування ВМ запропонували автори [76-78]. Вони проводили сополімеризацію/співконденсацію вуглецевого прекурсорю з тетраетоксисиланом Si(OC₂H₅)₄ або тетраметоксисиланом Si(OCH₃)₄ (рис. 3).

Для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів використовують також поверхнево-активні речовини або триблок-сополімери, наприклад Pluronic або Lutrol [79-84]. У публікаціях таке темплатування називають “м'яким”. На початковій стадії нагрівання полімерного композиту “м'який” темплатний компонент деградує і вилучається. Це обумовлює формування на стадії карбонізації полімеру просторово-впорядкованого мезопористого вуглецю. При синтезі ВМ вказаним методом використовують переважно триблок-сополімер: поліетиленоксид-поліпропіленоксид-поліетиленоксид із загальною формулою (PEO)_m-(PPO)_n-(PEO)_m, де $m = 106$ і $n = 70$ (Pluronic F 127); $m = 20$ і $n = 70$ (Pluronic F 123); $m = 132$ і $n = 50$ (Pluronic F 108). Для прискореного дегідратування і карбонізації триблок-сополімеру в склад полімерного композиту вводять H₂SO₄ або KOH.

Основний вуглецевий прекурсор утворюється, наприклад, внаслідок поліконденсації фенолу, активованого формальдегідом (молярне співвідношення 1:1) [84-85].

Карбонізація полімерного композиту, в якому темплатою є триблок-сополімер Pluronic F 127, а активатором – кислота, забезпечує утворення ВМ з порами розміром 8 нм. У випадку застосування лужного активатора, пори в матеріалі мають розмір 4 нм [85].

Автори [86] для одержання мікрomezопористого ВМ використали спосіб “м'якого” темплатування полімеру, одержаного з флороглюценолу і формальдегіду. Карбонізацію полімеру проводили за температури 900°C. Далі вуглець імпрегнували розчином KOH та прожарювали за температури 700°C (рис. 4). Синтезований ВМ із бімодальною пористістю мав питому поверхню 2199 м²·г⁻¹. При загальному об'ємі пор 1,20 см³·г⁻¹, мікропори у матеріалі займали 0,96 см³·г⁻¹. За даними [5] суперконденсатори з електродами на основі мультимодальних ВМ, одержаних способом “м'якого” темплатування, у KOH і H₂SO₄ електроліті мають питому ємність 180-225 Ф·г⁻¹ (25-31 мкФ·см⁻²).

При одержанні високопористих ВМ функції ендотемплати та активуючого агенту можуть виконувати сполуки KOH, K₂CO₃, CaCl₂, K₂SO₄, H₃PO₄, ZnCl₂ [87-92].

ВМ із об'ємом пор 0,7 см³·г⁻¹ та питомою поверхнею 2700 м²·г⁻¹ автори [92] отримали внаслідок карбонізації деревини за участю ZnCl₂. На основі крохмалю з використанням активаторів KOH, ZnCl₂ та ZnCl₂/CO₂ були синтезовані ВМ для електродів ЕК [93].

У роботі [94] В. Стрелко сформулював уявлення про вплив домішкових атомів (гетероатомів) на каталітичні, електровідновлювальні та сорбційні властивості пористих ВМ. Цей вплив автор пов'язує з характером їх участі в π-супряженні з графеновими площинами С-матриці, що обумовлює зміну енергетичного стану турбостратної структури мікрочастінок, роботу виходу електрона з вуглецевої матриці, ширину забороненої зони. Зокрема, включення в графітоподібну структуру атомів N звужує ширину забороненої зони вуглецю,

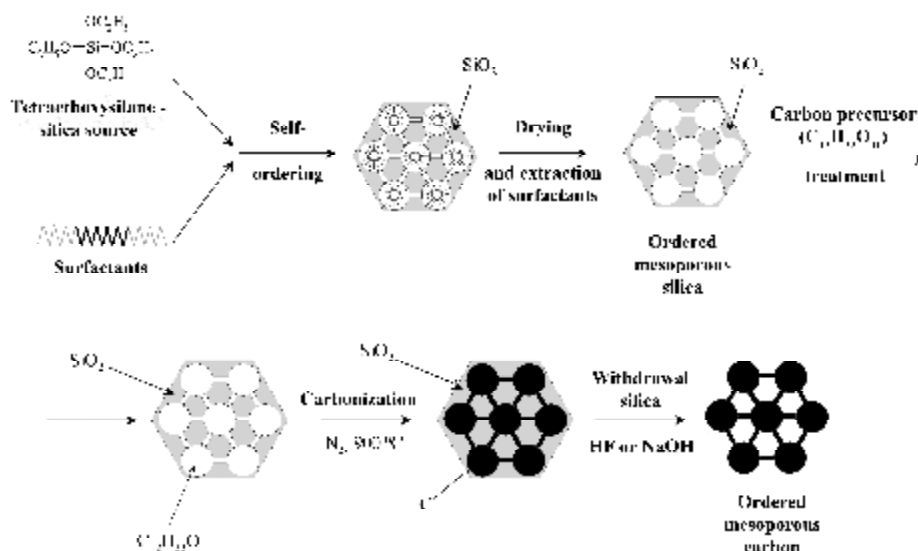


Fig. 3. Schematic of synthesis of ordered mesoporous carbon [84].

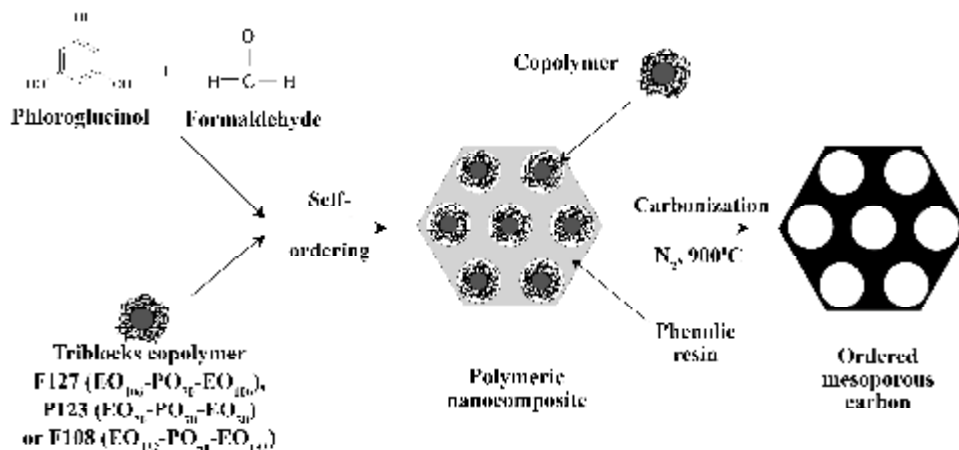


Fig. 4. Schematic of synthesis of ordered mesoporous carbons by the soft-template method [84].

що забезпечує більшу рухливість електронів (зарядів) в С-матриці та зменшує роботу виходу електронів, наприклад, на межі вуглець-рідка фаза [95]. Аналогічний вплив на фізико-хімічні властивості ВМ можуть чинити гетероатоми О, S, Р і В [96].

Нітрогенвмісні пористі ВМ для ЕК отримані в роботі [97] шляхом прямого піролізу динатрієвої магнієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти. Одержаний за температури піролізу 700°C допований ВМ мав питому поверхню 1258 м²·г⁻¹ та вміст Нітрогену 5,43 ат.%. Питома ємність ЕК з електродом на основі нітрогенвмісного ВМ в 6М КОН електроліті становила 281 Ф·г⁻¹. Це значення ємності включає ємність ПЕШ та псевдоємність, яка виникає внаслідок окиснювально-відновних реакцій на межі розділу фаз.

Просторово-впорядковані борвмісні ВМ для електродів ЕК були синтезовані авторами [98]. Карбонізацію сахарози в присутності борної кислоти проводили в об'ємі екзотемплат ММС типу SBA-15. Питома поверхня допованого ВМ становила 870 м²·г⁻¹, а об'єм пор – 1,2 см³·г⁻¹. Матеріал містив 1,0-1,5 мас. % Бору. ЕК з електродами на основі борвмісного ВМ у 1М Н₂SO₄ електроліті мали питому ємність 320 Ф·г⁻¹. Ємність цих конденсаторів

обумовлена не лише ємністю ПЕШ, але й так званою міжфазною ємністю (псевдоємністю), пов'язаною з реакційною активністю поверхневих функціональних груп. Міжфазна ємність таких ВМ становить відповідно 0,18 та 0,36 Ф·м⁻² для мезо- і мікропористих зразків.

Фосфорвмісний вуглець, одержаний, наприклад, термолітичним розкладом сахарози в присутності фосфатної кислоти, має високу катіонообмінну ємність (до 5,9 ммоль·г⁻¹) [98]. Його загальний об'єм пор становить 0,80 см³·г⁻¹, а об'єм мікропор – 0,50 см³·г⁻¹. Даний матеріал є ефективним сорбентом для вилучення з водних розчинів йонів важких металів.

Вуглецевий фосфорвмісний електродний матеріал автори [99] отримали піролізом стирендівінілбензену за участю активатора Н₃РO₄. Хоча питома поверхня матеріалу є помірною (434 м²·г⁻¹), однак питома ємність конденсатора висока і становить 210 Ф·г⁻¹.

Висновки

Узагальнюючи аналіз наукових публікацій, можна констатувати, що на цю пору ведуться масштабні дослідження, пов'язані з розробкою нових вуглецевих електродних матеріалів для ЕК. Вони проводяться як у напрямку пошуку найбільш придатних вуглецевмісних прекурсорів, так і винайдення нових технологічних підходів для покращення структурно-морфологічних характеристик матеріалу.

Синтез просторово-впорядкованого мезопористого вуглецю здійснюють методом екзотемплатування. У даному випадку найбільш придатними матрицями-темплатами є цеоліти, кремнеземні молекулярні сита, алюмооксидні мембрани та інші пористі матеріали.

Для одержання ВМ із мультимодальними порами застосовують також метод ендотемплатування. Суть цього методу полягає в тому, що в рідкій вуглецевій прекурсор замішують наночастинки кремнезему або іншого оксиду металу (Al_2O_3 , ZnO_2), а після карбонізації прекурсор наночастинки оксидного матеріалу вимивають із об'єму вуглецю розчинами HF , KOH або HCl . Крім "жорстких" темплат для ендотемплатування застосовують і "м'які" темплати – поверхнево-активні речовини або триблок-сополімери Pluronic або Lutrol. Як ендотемплати та активуючі реагенти знаходять використання сполуки H_3PO_4 , K_2CO_3 , $CaCl_2$, K_2SO_4 , KOH , $ZnCl_2$.

Електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, в цілому, пов'язані з їх

структурною впорядкованістю, наявністю у матеріалі мікро-, мезо- та макропор, питомою поверхнею пор, природою поверхневих функціональних груп, зокрема характером і способом приєднання їх та гетероатомів із π-кон'югованою системою С–С зв'язків. Ємнісні характеристики електродного матеріалу, в значній мірі, залежать від ступеня структурної впорядкованості мікрочастин, і, як наслідок, від електропровідності С-матриці в цілому. У зв'язку з цим ми передбачаємо, що подальші дослідження будуть пов'язані з пошуком якісно нових способів активації ВМ, які забезпечать мікрочастинкам графітоподібний стан та спорідненість їх поверхні до електродитів.

Очікуємо, що будуть винайдені дисперсії наноструктурованих неорганічних або металорганічних сполук спеціально для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів, які спростять та здешевлять технологічний процес синтезу ВМ із передбачуваними електрофізичними та структурно-морфологічними характеристиками.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії;

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Сачко В.М. – інженер кафедри органічної та аналітичної хімії.

- [1] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications* (Kluwer Academic Plenum Publishers, New York, 1999).
- [2] Ju.M. Volkovich, T.M. Serdjuk, *Elektrohimiya* 38(9), 1043 (2002).
- [3] F. Beguin, E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems* (CRC Press, Boca Raton, 2010).
- [4] F. Beguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications* (WileyVCH, Berlin, 2013).
- [5] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, *Adv. Mater.* 23 (42), 4828 (2011).
- [6] H. Marsh, *Activated Carbon Compendium: A Collection of Papers from the Journal Carbon 1996-2000* (Elsevier Gulf Publishing, Texas, 2001).
- [7] V. Subramanian, C. Luo, A.M. Stephan, K.S. Nahm, S. Thomas, B.Q. Wei, *J. Phys. Chem.* 111, 7527 (2007).
- [8] L. Wei, G. Yushin, *Carbon*, 49, 4830 (2011).
- [9] L. Wei, G. Yushin, *J. Power Sources.* 196, 4072 (2011).
- [10] Q.Y. Li, H.Q. Wang, Q.F. Dai, J.H. Yang, Y.L. Zhong, *Solid State Ionics.* 179, 269 (2008).
- [11] L. Wei, M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Adv. Energy Mater.* 1, 356 (2011).
- [12] M.S. Balathanigaimani, W.G. Shim, M-J. Lee, C. Kim, J-W. Lee, H. Moon, *Electrochem. Commun.* 10, 868 (2008).
- [13] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, *Electrochim. Acta.* 49, 1169 (2004).
- [14] D. Zhai, B. Li, H. Du, G. Wang, F. Kang, J. *Solid State Electrochem.* 15, 787 (2011).
- [15] T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, K. Khosla, Z.H. Zhu, G.Q. Lu, *J. Power Sources.* 195, 912 (2010).
- [16] D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares Solano, S. Shiraishi, H. Kurihara, A. Oya, *Carbon.* 41, 1765 (2003).
- [17] B. Xu, Y.F. Chen, G. Wei, G.P. Cao, H. Zhang, Y.S. Yang, *Mater. Chem. Phys.* 124, 504 (2010).
- [18] T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, G.Q. Lu, *Electrochem. Commun.* 10, 1594 (2008).
- [19] X. Li, C. Han, X. Chen, C. Shi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 131, 303 (2010).
- [20] R. Wang, P.Y. Wang, X.B. Yan, J.W. Lang, C. Peng, Q.J. Xue, *ACS. Appl. Mater. Interf.* 4, 5800 (2012).
- [21] S.G. Lee, K.H. Park, W.G. Shim, M.S. Balathanigaimani, H. Moon, *J. Ind. Eng. Chem.* 17, 450 (2011).

- [22] L.G. Juntao Zhang, S. Kang, J. Jianchun, Z. Xiaogang, J. Solid State Electrochem. 16 (2012).
- [23] A. Elmouwahidi, Z. Zapata-Benabithe, F. Carrasco-Marin, C. Moreno-Castilla, Bioresour. Technol. 111, 185 (2012).
- [24] L. Ding, Z.C. Wang, Y.N. Li, Y.L. Du, H.Q. Liu, Y.P. Guo, Mater. Lett. 74, 111 (2012).
- [25] Z. Li, L. Zhang, B.S. Amirkhiz, X.H. Tan, Z.W. Xu, H.L. Wang, B.C. Olsen, C.M. Holt, D. Mitlin, Adv. Energy. Mater. 2, 431 (2012).
- [26] S-E. Chun, J.F. Whitacre, Electrochim. Acta. 60, 392 (2012).
- [27] L. Wei, M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, Adv. Funct. Mater. 22, 827 (2011).
- [28] H. Nakagawa, A. Shudo, K. Miura, J. Electrochem. Soc. 147, 38 (2000).
- [29] D. Ugarte, Onion-like graphitic particles. In: Endo M., Iijima S., Dresselhaus M.S., eds. Carbon Nanotubes (Pergamon, Oxford, 1996).
- [30] Z.G. Cambaz, G. Yushin, S. Osswald, V. Mochalin, Y. Gogotsi, Carbon. 46, 841 (2007).
- [31] M. Kusunoki, M. Rokkaku, T. Suzuki, Appl. Phys. Lett. 71, 2620 (1997).
- [32] A. Huczko, M. Osica, M. Bystrzejewsk, H. Lange, S. Cudzilo, J. Leis, M. Arulepp, Phys. Status Solid. 244, 3969 (2007).
- [33] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, J. Power Sources. 158, 765 (2006).
- [34] J.A. Fernandez, M. Arulepp, J. Leis, F. Stoeckli, T.A. Centeno, Electrochim. Acta. 53, 7111 (2008).
- [35] J. Chmiola, G. Yushin, R.K. Dash, E.N. Hoffman, J.E. Fischer, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Electrochem. Solid. State Commun. 8, 357 (2005).
- [36] B. Sakintuna, Y. Yürüm, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (9), 2893 (2005).
- [37] R. Ryoo, S.H. Joo, S.Jun, J. Phys. Chem. B. 103 (37), 7743 (1999).
- [38] C. Liang, S. Dai, J. Am. Chem. Soc. 128 (16), 5316 (2006).
- [39] S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.S. Yu, Chem. Commun. 14, 1536 (2002).
- [40] Н.Д. Щербань, В.Г. Ільїн, Хімія, фізикатехнологіяповерхні. 6 (1), 97 (2015).
- [41] T. Kyotani, Z. Ma, A. Tomita, Carbon. 41 (7), 1451 (2003).
- [42] J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, L.R. Radovic, J.J. Rodriguez, Chem. Mater. 10 (2), 550 (1998).
- [43] Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, Chem. Commun. 23, 2365 (2000).
- [44] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc. 122 (43), 10712 (2000).
- [45] Y.D. Xia, R. Mokaya, Adv. Mater. 16 (11), 886 (2004).
- [46] Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, J. Phys. Chem. B. 108 (50), 19293 (2004).
- [47] A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schüth, Chem. Mater. 16 (1), 100 (2004).
- [48] S. Alvarez, A.B. Fuertes, Carbon. 42 (2), 433 (2004).
- [49] T.F. Baumann, J.H. Satcher, Chem. Mater. 15 (20), 3745 (2003).
- [50] F. Schüth, Ang. Chem. Int. Ed. 42 (31), 3604 (2003).
- [51] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, Chem. Mat. 9 (2), 609 (1997).
- [52] T. Kyotani, Z. Ma, A. Tomita, Carbon. 41 (7), 1451 (2003).
- [53] M. Alvaro, P. Atienzar, J.L. Bourdelande, H. Garcia, Chem. Commun. 24, 3004 (2002).
- [54] F. Su, X.S. Zhao, L. Lv, Z. Zhou, Carbon. 42 (14), 2821 (2004).
- [55] C.J. Meyers, S.D. Shah, S.C. Patel, R.M. Sneeringer, C.A. Bessel, N.R. Dollahon, R.A. Leising, E.S. Takeuch, J. Phys. Chem. B. 105 (11), 2143 (2001).
- [56] Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, Micropor. Mesopor. Mater. 86 (1), 69 (2005).
- [57] P.-X. Hou, H. Orikasa, T. Yamazaki, K. Matsuoka, A. Tomita, N. Setoyama, Y. Fukushima, T. Kyotani, Chem. Mater. 17 (20), 5187 (2005).
- [58] N.D. Lysenko, A.B. Shvec, P.S. Jaremov, V.G. Il'in, Teor. jeksper. himija. 44 (6), 365 (2008).
- [59] N.D. Lysenko, M.V. Opanasenko, P.S. Jaremov, A.V. Shvec, V.G. Il'in, Teor. jeksper. himija. 46 (1), 51 (2010).
- [60] M. Rose, Y. Korenblit, E. Kockrick, L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, G. Yushin, Small. 7 (8), 1108 (2011).
- [61] M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, Klein N., I. Senkovska, T. Freudenberg, Y. Korenblit, G. Yushin, S. Kaskel, Carbon. 48, 3987 (2010).
- [62] Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt, A. Kvit, S. Kaskel, G. Yushin, ACS Nano. 4, 1337 (2010).
- [63] T. Thomberg, A. Janes, E. Lust, J. Electroanal. Chem. 630, 55 (2009).
- [64] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, Science. 313, 1760 (2006).
- [65] Z.J. Li, M. Jaroniec, Chem. Mat. 15 (6), 1327 (2003).
- [66] S. Han, T. Hyeon, Chem. Commun. 19, 1955 (1999).
- [67] J. Jang, B. Lim, Adv. Mat. 14 (19), 1390 (2002).

- [68] S.B. Yoon, G.S. Chai, S.K. Kang, J.S. Yu, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (12), 4188 (2005).
- [69] T. Kyotani, L.F. Tsai, A. Tomita, *Chem. Mat.* 7, 1427 (1995).
- [70] J. Li, M. Moskovits, T.L. Haslett, *Chem. Mat.* 10 (7), 1963 (1998).
- [71] J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 123(21), 5146(2001).
- [72] Y. Oda, K. Fukuyama, K. Nishikawa, S. Namba, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* 16, 3860 (2004).
- [73] S. Han, T. Hyeon, *Carbon*. 37, 1645 (1999).
- [74] Z.J. Li, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 9208 (2001).
- [75] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, A. Zawiślak, *Ochr. Środ.* 30 (2), 3 (2008).
- [76] D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Mater.* 12(11), 3397(2000).
- [77] S.J. Han, M. Kim, T. Hyeon, *Carbon*. 41 (8), 1525 (2003).
- [78] J.B. Pang, Y.Q. Hu, Z.W. Wu, J.E. Hampsey, J.B. He, Y.F. Lu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 74(1-3), 73(2004).
- [79] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 13508 (2005).
- [80] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Eqashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.* 16, 2125 (2005).
- [81] J. Jin, N. Nishiyama, Y. Eqashira, K. Ueyama, *Micropor. Mesopor. Mater.* 118, 218 (2009).
- [82] J. Górka, A. Zawiślak, J. Choma, M. Jaroniec, *Carbon*. 46, 1159 (2008).
- [83] J. Choma, K. Jedynak, D. Jamiola, M. Jaroniec, *Ochr. Środ.* 34 (2), 3 (2012).
- [84] J. Choma, M. Kloske, A. Zawiślak, M. Jaroniec, *Ochr. Środ.* 29 (1), 3 (2007).
- [85] J. Choma, K. Jedynak, M. Marszewski, M. Jaroniec, *Adsorption*. 13, 563 (2013).
- [86] J. Górka, A. Zawiślak, J. Choma, M. Jaroniec, *Appl. Surf. Sci.* 256, 5187 (2010).
- [87] M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon*. 41 (2), 267 (2003).
- [88] A.P. Carvalho, M. Gomes, A.S. Mestre, J. Pires, M. Brotas de Carvalho, *Carbon*. 42 (3), 672 (2004).
- [89] J. Hayashi, M. Uchibayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, *Carbon*. 40 (15), 2747 (2002).
- [90] M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 241 (1), 15 (2004).
- [91] S. Yorgun, N. Vural, H. Demiral, *Micropor. Mesopor. Mater.* 122 (1), 189 (2009).
- [92] Y. Nakagawa, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *Micropor. Mesopor. Mater.* 103 (1), 29 (2005).
- [93] H. Wang, Y. Zhong, Q. Li, J. Yang, Q. Dai, *J. Phys. Chem. Solids*. 69 (10), 2420 (2008).
- [94] В.В. Стрелко, Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах (Наукова думка, Киев: 2008, 5-44).
- [95] V.V. Strelko, *Theor. Exp. Chem.* 35 (6), 315 (1999).
- [96] V.V. Strelko, V.S. Kuts, P.A. Thrower, *Carbon*. 38 (10), 1499 (2000).
- [97] B. Xu, H. Duan, M. Chu, G. Cao, Y. Yang, *J. Mater. Chem. A*. 1 (14), 4565 (2013).
- [98] N.D. Shcherban, S.M. Filonenko, P.S. Yaremov. *The International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013)"* (Bukovel, 2013), p. 160.
- [99] D. Hulicova-Jurchakova, A.P. Puziy, O.I. Poddubnaya, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón, G.Q. Lu. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (14), 5026 (2009).

I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko

Carbon Electrode Materials for Electrochemical Capacitors (review)

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

The known methods of synthesis of carbon materials for electric symmetric electrochemical capacitors are considered. Particular attention is drawn to the methods of exo- and endotemplate synthesis of carbon materials. It is concluded that further improving of the electrochemical properties of the electrodes will be connected with the search for qualitatively new ways of carbon materials activation that provide microcrystallites a graphite-like state and affinity of their surface to the electrolytes.

Keywords: carbon material, electrochemical capacitor, endo- and exotemplate synthesis.