

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

Турдыбаева Салима Амирбайқызы

«Суперконденсаторлада қолданылатын көміртек негізіндегі электрод
материалдары»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

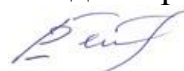
Инженерлік физика кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор



Р.Е. Бейсенов

« 7 » маусым 2021 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Суперконденсаторлада қолданылатын көміртек негізіндегі
электрод материалдары»

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Орындаған

Турдыбаева С. А.

Рецензент

Аға ғылыми қызметкер (PhD)

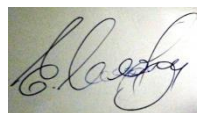
ЖШС «Физика-техникалық институт»

_____ Чучвага Н. А.

« ____ » _____ 2021 ж.

Ғылыми жетекші

PhD доктор Бейсенова Е. Е.



« 7 » маусым 2021 ж.

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

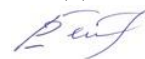
ҚОРҒАУҒА

ЖІБЕРІЛДІ

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор



Р.Е. Бейсенов

« 7 » маусым 2021 ж.

**Дипломдық жоба орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Турдыбаева Салима Амирбайқызы

Тақырыбы «Суперконденсаторлада қолданылатын көміртек негізіндегі
электрод материалдары»

Университет ректорының «__» _____ 2021 ж. №__ бұйырығымен
бекітілген.

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «__» _____ 2021 ж.

Дипломдық жобаның бастапқы берістері:

- 1) Суперконденсатор электродтарын жасау технологиясының қазіргі жағдайы ,
 - 2) Нанокеуекті материалдарды алу әдістері ,
 - 3) Суперконденсаторлы электродтар үшін электрохимиялық өнімділігі
жақсартылған активтелген өткізгіш кеуекті көміртекті алу әдісі.
- Дипломдық жобада қарастырылатын мәселелер:
- а) Суперконденсаторлардың көміртекті электродтарын жасауға
қолданылатын әдістері
 - б) Карбонизация және термохимиялық активация әдістері
арқылы күріш қауызынан меншікті ауданы жоғары нанокеуекті материал алу.
 - в) Нанокеуекті материал көмегімен суперконденсатор жинау.

Ұсынылған негізгі әдебиет атауы:

B.E. Conway Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications, Plenum Press, New York (1999).

Дипломдық жобаны дайындау

КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәліметтер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескертулер
Әдеби шолу	03.04.21-20.04.21	
Тәжірибелік бөлім	25.04.21-09.05.21	
Дипломдық жұмысты қорғау	17.05.21-24.05.21	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған **қолтаңбалары** (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлім атауы	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Е.Е. Бейсенова, PhD доктор	07.06.2021 ж.	
Тәжірибелік жұмыстар	Жану проблемалар институты, Физика-техникалық институты		
Нормоконтролер	Сейфуллина Б.Б.	07.06.2021 ж.	

Ғылыми жетекші



Бейсенова Е. Е.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы



Турдыбаева С. А.

Күні « 7 » маусым 2021 ж.

АҢДАТПА

Әлемдік эконимика мен кез келген елдегі өмір деңгейінің өсуі, көп энергияны тұтынудың өсуіне әкеліп соғады. Сондықтан энергия көздерінің таусылуына жақындағандықтан, қазір әлемдегі негізгі талап ол жаңа энергия көздерін ойлап табу және жаңа энергия сақтау технологияларын ойлап шығару болып табылады. Суперконденсаторлар қазіргі кезде әлемде тез дамып келе жатқан энергия сақтайтын технологиялардың бірі болып табылады.

Суперконденсатор - бұл энергияны сақтауға арналған құрылғы, ол бір уақытта жоғары қуат пен жоғары энергия сыйымдылығына ие. Бұл аккумуляторлар мен жәй конденсаторлардан ерекшеленеді.

Суперконденсаторлардың жоғары энергия сыйымдылығы әдеттегі электролиттік конденсаторлармен салыстырғанда электрод материалына байланысты жасалады. Суперконденсаторлар батареялардан жоғары қуатпен, ұзақ сақтау мерзімімен және ұзақ қызмет ету мерзімімен ерекшеленеді, бұл энергияны сақтаудың арнайы механизмі.

Бұл дипломдық жұмысым суперконденсаторлардың электродтарында қолданылатын, электрохимиялық қасиеттері жоғары, экологиялық таза әрі арзан нанокеуеті көміртекті алуға бағытталған. Көміртекті материал – күріш қауызынан алынады. Себебі, күріш қауызының 80% таза экологиялық материал болғандықтан.

АННОТАЦИЯ

Рост мировой экономики и уровня жизни в любой стране приводит к росту потребления энергии. Поэтому, приближаясь к истощению источников энергии, сейчас основным требованием в мире является изобретение новых источников энергии и изобретение новых технологий хранения энергии. Суперконденсаторы в настоящее время являются одной из самых быстрорастущих энергосберегающих технологий в мире.

Суперконденсатор-это устройство для хранения энергии, которое имеет высокую мощность и высокую энергоемкость одновременно. Это отличается от аккумуляторов и обычных конденсаторов.

Высокая энергоемкость суперконденсаторов создается за счет материала электрода по сравнению с обычными электролитическими конденсаторами. Суперконденсаторы отличаются от аккумуляторов высокой мощностью, длительным сроком хранения и длительным сроком службы, что является особым механизмом сохранения энергии.

Данная дипломная работа направлена на получение экологически чистого и дешевого наноклеевого углерода, обладающего высокими электрохимическими свойствами, используемого в электродах суперконденсаторов. Углеродистый материал-получают из рисовой шелухи. Это связано с тем, что 80% рисовой шелухи является экологически чистым материалом.

ABSTRACT

The world of the global economy and the standard of living in any country leads to an increase in energy consumption. Therefore, approaching the depletion of energy sources, now the main demand in the world is the invention of new energy sources and the invention of new energy storage technologies. Supercapacitors are currently one of the fastest growing energy-saving technologies in the world.

A supercapacitor is an energy storage device that has high power and high energy consumption at the same time. This is different from batteries and conventional capacitors.

The high energy consumption of supercapacitors is created by the electrode material compared to conventional electrolytic capacitors. Supercapacitors are distinguished from batteries by their high power, long storage life, and long service life, which is a special energy conservation mechanism.

This thesis is aimed at obtaining environmentally friendly and cheap nanoclue carbon, which has high electrochemical properties, used in the electrodes of supercapacitors. This is due to the fact that 80% of the rice husk is an environmentally friendly material.

Мазмұны

КІРІСПЕ	9
I ӘДЕБИ ШОЛУ	10
1.1 Суперконденсатор электродтарын жасау технологиясының қазіргі жағдайы және даму болашағы	10
1.2 Суперконденсаторлы электродтар үшін электрохимиялық өнімділігі жақсартылған активтелген өткізгіш кеуекті көміртекті алу әдісі	12
1.3 Көміртекті электродтар мен қолданылатын материалдарды жасаудың технологиялық шешімдері	14
1.4 Электрхимиялық екі қабатты конденсаторлар (EDLC)	15
1.5 Электродты материалдар	16
II ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	17
2.1 Күріш қаузынан нанокеуекті көміртек материалдарын алу	17
2.2 Күріш қаузынан алынған нанокеуекті көміртекті материалы электрод ретінде қолданып суперконденсатор жинау	20
III НӘТИЖЕЛЕР	23
ҚОРЫТЫНДЫ	27
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР	28

Кіріспе

Бұл жұмыста суперконденсаторларға арналған электродтарды өндіруде қолданылатын көміртегі негізіндегі материалдарға шолу жасалады.

Заманауи технологиялар суперконденсаторлар жақын арада барлық энергияны көп мөлшерде қажет ететін өндірістерде, ғарыш өнеркәсібінде, медицина мен әскери техникада қолданылады.

Радиоэлектрондық жабдықтардың барлық дерлік электронды тізбектерінде қажет болатын негізгі және перспективалы элементтер конденсаторлар мен суперконденсаторлар болып табылады. Суперконденсаторларды аккумуляторларға балама ретінде электрохимиялық энергия сақтағыштар ретінде пайдалану оларда сақталатын энергияның жоғары тығыздығын қамтамасыз ету кезінде мүмкін болады. Сондықтан жоғары меншікті электр сыйымдылығының (50 Ф/г кем емес) талаптарына жауап беретін, кең жиілік интервалында жұмыс істеуге мүмкіндік беретін электродты материалдың меншікті электр кедергісінің төмен мәні бар (1 мОм•м кем), сондай-ақ айтарлықтай механикалық беріктігімен (жыртылу беріктігі 10 МПа-дан астам), электролит компоненттеріне химиялық инерттілігімен және жоғары жылу өткізгіштігімен сипатталатын суперконденсатор электродтарын жасау өзекті міндет болып табылады.

Бұл мәселені суперконденсатор электродтарының материалдарында көміртекті наноқұрылымдарды қолдана отырып технологияны дамыту арқылы шешуге болады. Суперконденсаторлық электродтарды құрудың перспективті материалдары жоғары электр өткізгіштікке ие және электрод материалының электр кедергісінің төмен мәнін қамтамасыз ететін электр өткізгіш толтырғыш ретінде пайдалануға болатын бір қабатты және көп қабатты көміртекті нанотүтікшелер болып табылады.

I ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Суперконденсатор электродтарын жасау технологиясының қазіргі жағдайы және даму болашағы

Суперконденсаторлар жоғары электр энергиясын сақтай алатын аккумуляторлар мен бірнеше миллисекунд ішінде жоғары қуат бере алатын электр конденсаторлары арасындағы аралық орынды алады. Қазіргі уақытта әзірленген суперконденсаторлардың электр сыйымдылығы әдеби деректер бойынша 5-5000 Ф [1-3] құрайды. Maxwell Technologies фирмасының (АҚШ) номиналы 3000 Ф суперконденсатордың пайда болуы ұсынылған [4].

Суперконденсаторда микроэлектрондық құрылғылардың резервтік қуат көздерінен бастап автомобиль қозғалтқыштарын іске қосу құрылғыларына дейін жүздеген қосымшалар болуы мүмкін. Мысалы, суперконденсаторларды қолданудың жаңа бағыттары - бұл портативті электронды құрылғылар нарығы, электр энергетикасы, әсіресе таратылған генерациялау, сонымен қатар экологиялық таза гибридті машиналар, автобустар, жүк көліктері. Raspberry Pi шағын компьютерінде резервтік қуат көзі ретінде суперкапакаторларды қолданудың бір нұсқасы ұсынылған [4].

[5] бағалауы бойынша 2014-2015 жылдары суперконденсаторлардың әлемдік нарығының көлемі 5000-6000 млн. ал 2016-2019 жылдары әлемдік суперконденсаторлар нарығы жылдық орташа өсу қарқынымен 20-25% - ға өседі. Ал жеңіл көлікке арналған суперконденсаторлардың нарықтық сегментін орташа жылдық өсу қарқыны 50% - дан асады деп күтілуде.

Шағын көлемді суперконденсаторлардың энергияны көп қажет ететін сипаттамаларын арттыруға, әдетте, конденсатор электродтары ретінде жоғары кеуекті көміртекті материалдарды қолдану арқылы қол жеткізіледі. Мұндай электродтардың нақты бетінің үлкен болуына байланысты суперкапакатордың сыйымдылығы едәуір артады.

Алайда, жоғары кеуекті көміртекті материалдар жоғары электр кедергісіне ие, бұл суперкапакаторлардағы зарядтау-разрядты процестердің жылдамдығына теріс әсер етеді және соңғысының жиілік диапазонын шектейді. Осыған байланысты, суперкапакаторларды жасаушылар суперкапакаторлардың жоғары сыйымдылығын қамтамасыз етудің маңызды проблемасы болып табылады, сонымен бірге олардың эквивалентті сериялық кедергісін төмендетеді.

Бұл мәселені шешу үшін авторлардың көпшілігі [1, 6] суперконденсатор электродтарының құрамына әртүрлі электр өткізгіш қоспалар енгізіледі. Мұндай қоспалар ретінде әртүрлі металдардың нанобөлшектері, электр өткізгіш күйелер, графен, түрлі маркалы техникалық көміртек қолданылады [7, 8].

Fe, Ni, Cu және т.б. металдарды қолдану (Au-дан басқа) қолданылатын электролит түріне шектеу қояды, өйткені бұл металдар бетінде оксидті қабықшалардың пайда болуына бейім, бұл суперкапакаторлардың нақты сипаттамаларына теріс әсер етеді.

Электр өткізгіш күйіктерді қолдану (аморфты көміртек, бақыланбайтын жағдайда көмірсутектердің толық емес жану немесе термиялық ыдырау өнімі) және техникалық көміртек (графит (sp^2 будандастыру) - бір жазықтықта орналасқан SP^2 будандастыру көміртегі атомдарынан тұратын «паркет» полимері (екі өлшемді тор, алтыбұрышты қаптама, $\rho=2,27$ г/см³) электродтардың меншікті электр кедергісінің төмендеуіне әкеледі, бірақ көміртегі бөлшектерінің салыстырмалы түрде жоғары концентрациясын талап етеді, бұл суперконденсаторлардың меншікті сыйымдылығының төмендеуіне әкеледі [9, 10]. Графен суперконденсатор электродтарының құрамында қолдану тұрғысынан әмбебап материал болып табылады [11, 12]: электродтың жоғары беткі қабатын, төмен қарсылықты қамтамасыз етеді, электролит компоненттеріне жоғары химиялық төзімділікке және жоғары механикалық беріктікке ие. Алайда, графен өндірісте әлі де қымбат, сондықтан суперконденсаторларды өндіруде өнеркәсіптік ауқымда қолданылмайды.

Әдеби дереккөздерге жүргізілген талдаудан жоғары меншікті сыйымдылықты (кемінде 50 Ф/г), электродтық материалдың меншікті электр кедергісінің төмен мәнін (кемінде 1 мОм•м) және электродтардың ЭПС төмен мәнін (0,3 Ом және одан аз) біріктіретін суперконденсатор электродтарын жасау өзекті техникалық міндет болып табылатынын көруге болады.

Жалпы, электрохимиялық суперконденсаторларды жасау технологияларын әзірлеу саласында қазіргі уақытта шешімді талап ететін негізгі міндет жоғары меншікті электр сыйымдылығының талаптарына жауап беретін, бұл ретте меншікті электр кедергісінің төмен мәні, жоғары зарядтау-разрядтық сипаттамалары, Елеулі механикалық беріктігі (жыртылу беріктігі 10 МПа-дан), электролит компоненттеріне химиялық инерттілігі, жоғары жылу өткізгіштігі бар электродтарды жасау болып табылады [2, 6, 12].

Қазіргі заманғы суперконденсаторлардың электродтарын жасау кезінде жоғары меншікті беті Суд (200-ден 2000 м²/г дейін) және төмен меншікті кедергісі бар материалдар (100 мОм•м және одан кем), тұрақты кеуекті құрылымы бар анодталған Al (500 м²/г дейін), жылжымалы бұрыштық тұндыру әдісімен алынатын кеуектердің реттелген құрылымы бар кеуекті Si GAD (400 м²/г дейін), аэрогельдер (800 м²/г), графен (2500 м²/г дейін), белсенді көмір (Суд 2000 м²/г дейін), бір қабырғалы және көп қабырғалы УНТ (500 м²/г және 320 м² / г), сондай-ақ керамика негізіндегі композиттер, кварц гелі және диэлектриктер негізіндегі гибридті материалдар, металл оксидтерінен жасалған

композиттер негізіндегі материалдар және т.б. [13-18].

1.2 Суперконденсаторлы электродтар үшін электрохимиялық өнімділігі жақсартылған активтелген өткізгіш кеуекті көміртекті алу әдісі

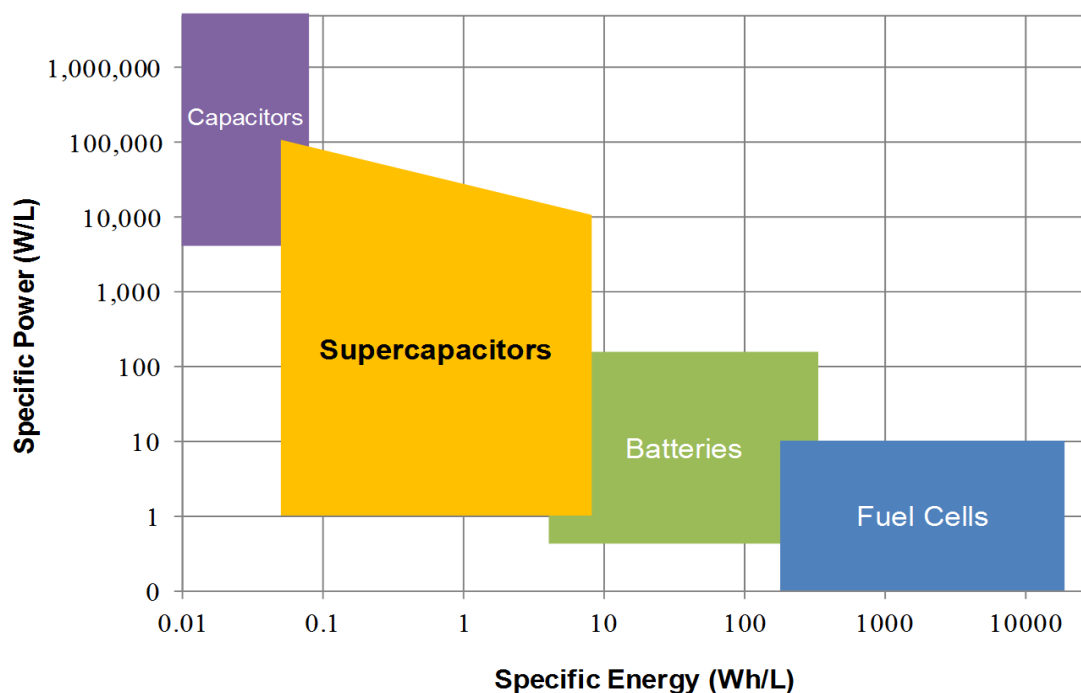
Суперконденсатор электродтары әмбебап емес және бірқатар кемшіліктерге ие: металл оксидтерінің композиттеріне негізделген электродтар (Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , TixFeyRuzOn) полярлы (асимметриялы) және шектеулі жиілік диапазонына ие, пайдаланылатын электролит түріне шектеу, дизайн мен қолданылатын технологиялардың күрделілігі, анод материалының жоғары құны, сонымен қатар электр өткізгіш қоспаны қолдану қажеттілігі (өйткені металл оксидтері салыстырмалы түрде жоғары қарсылыққа ие) және т. б. Металл оксидтері мен көміртекті наноқұрылымдардың композиттеріне негізделген электродтар әмбебап болып табылады, бірақ олардың маңызды кемшілігі оларды дайындау технологиясының күрделілігі және металл оксиді матрицасына қатысты көміртегі компоненттерінің біркелкі таралуын сақтау болып табылады.

Суперконденсаторлардың электродтарында қолданылатын, электрохимиялық қасиеттері жоғары, экологиялық таза әрі арзан нанокеуекті көміртекті алуға бағытталған. Суперконденсаторлар қазіргі кезде әлемде тез дамып келе жатқан энергия сақтайтын технологиялардың бірі болып табылады. Суперконденсаторлар мысалы Қытай мемлекетінде, Европада автобустарда, әуе көліктерінің ашу системаларында және мекемелерде қолданылады.



Сурет 2.1 – Ultracap bus – суперконденсатордан тұратын электрлік автобус. Қытай мен АҚШ елдерінің бірлескен жобасы Sinautec Shanghai Aowei Technology Foton America Bus
“Comparison of SC and high-power batteries for use in hybrid vehicles”, M.

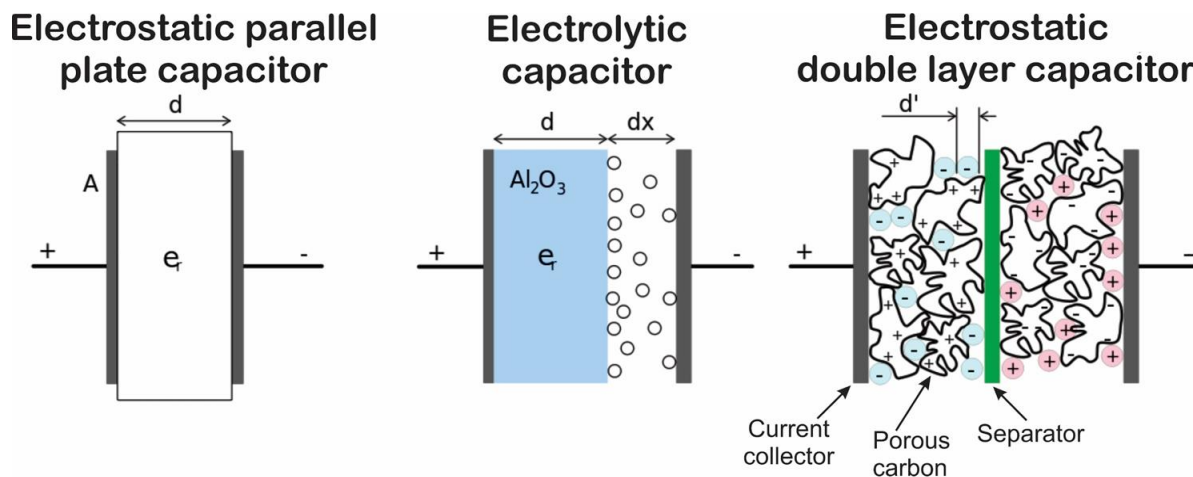
Суперконденсаторлардың басқа энергия сақтау құрылғыларынан артықшылығы ол Рагон диаграммасынан көріп отырғанымыздай литийиондық батареялар мен карапайым конденсаторлар гибриді солардың ортасында тұр.



Сурет 2.2 – Энергияны өндіру және сақтау құрылғыларына арналған Рагон диаграммасы

Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors,
Electrochimica Acta. 20P.

Мына жерде үш конденсатор түрлері берілген. Электростатикалық, электролитикалық және электростатикалық екі қабатты конденсатор бұл – суперконденсатор, бұлардың айырмашылығы сыйымдылығында. Бізге сыйымдылығы жоғары конденсатор яғни суперконденсатор керек. Біз кез келген конденсатордың сыйымдылығын білеміз ол конденсатор тұратын пластиналардың ауданы мен пластиналар ара қашықтығына байланысты. Суперконденсатордың артықшылығы ол зарядтардың екі қабатқа жиналуы сондықтан электростатикалық екі қабатты конденсатор деп аталады. Адсорбция процессі жүреді, электрод ауданында электрондар концентрациясы жиналады, сондықтан энергия өте аз миллисекунда шыға алады.



Сурет 2.3 – Конденсатор түрлерін салыстыру

Суперконденсаторлы электродтар үшін электрохимиялық өнімділігі жақсартылған активтелген өткізгіш кеуекті көміртекті алу әдісін табу. Күріш қауызынан бөлек, сонымен қатар грек жаңғағының сыртқы қатты қабығынан да көміртекті материал алуға болады.



Сурет 2.4 - Күріш қауызы



Сурет 2.5 - Грек жаңғақтың сыртқы қабығы

1.3 Көміртек негізіндегі электродтар мен қолданылатын материалдарды жасаудың технологиялық шешімдері

Суперконденсатор электродтарын жасау үшін қолданылатын технологиялар мен материалдардың алуан түрлілігіне қарамастан, көміртекті наноматериалдар мен нанокөмірлерді қолдана отырып, технологиялық шешімдер барған сайын дамып келеді. Суперконденсатор электродтарының құрамындағы көміртекті материалдар негізінен электр сыйымдылығын арттыру, механикалық беріктігін арттыру, электролит компоненттеріне коррозияға төзімділігін арттыру және т.б. үшін қолданылады.

Көміртекті материалдарға негізделген суперконденсатордың электродтарында диэлектриктер жоқ, сондықтан олар басқа материалдардан

жасалған электродтарға қарағанда ықтимал артықшылықтарға ие. Диэлектриктің болмауы көміртектің физикалық қасиеттеріне байланысты бетінде электрод қос электр қабатын қалыптастыруға мүмкіндік береді. Электрод электролитпен байланысқан кезде олардың фазалық шекарасының екі жағында қарама-қарсы полярлықтың артық тасымалдаушылары бар қабаттар пайда болады. Қалыңдығы бірнеше нанометр болатын интерфейсі конденсатордың диэлектригі ретінде қызмет етеді (тасымалдаушылардың артық концентрациясы бар екі қабат және олардың бөліну шекарасы пайда болады). Мұндай электродтарда энергия зарядтау процесінде анод-электролит және катод-электролит бөлу шекараларында қос электр қабатын поляризациялау арқылы сақталады. Суперконденсаторлардың көміртекті электродтарының бұл қасиеті олардың басқа материалдар үшін қол жетімді емес жоғары электр сыйымдылығын анықтайды.

Көптеген ғылыми топтардың зерттеушілері жаңа перспективалы көміртекті материал - графен негізінде электродтар әзірлеуде. Бұл материал әмбебап болып табылады: оның бетінің жоғары ауданы және төмен электрлік кедергісі бар, бірақ бұл материалды алу технологиясы әлі де қымбат және бұл оның жаппай қолданылуын тежейді.

1.4 Электрхимиялық екі қабатты конденсаторлар (ЕЕҚК)

Электрхимиялық екі қабатты конденсаторлар (ЕЕҚК) электродтар, электролиттер және сепаратор ретінде екі көміртегі негізіндегі материалдарды қолдана отырып жасалған. ЕЕҚК зарядты электростатикалық түрде жинақтай алады, бұл электрод пен электролит арасындағы зарядты беруді қамтымайды [22, 23]. ЕЕҚК қолданатын энергияны сақтау принципі-электрхимиялық қос қабат. Кернеу қолданылған кезде электродтардың бетінде заряд жиналады, потенциалдар айырмашылығына байланысты қарама-қарсы зарядтардың тартылуы орын алады, бұл электролиттегі иондардың сепаратор арқылы және қарама-қарсы зарядталған электродтың тесіктеріне таралуына әкеледі. Иондардың рекомбинациясын болдырмау үшін электродтарда зарядтың қос қабаты пайда болады. Қос қабат бетінің ұлғаюымен және электродтар арасындағы қашықтықтың төмендеуімен бірге ЕЕҚК-дің жоғары энергия тығыздығына қол жеткізуге мүмкіндік береді. Меншікті беттің ұлғаюымен және электродтар арасындағы қашықтықтың азаюымен үйлесімді қос қабат энергияның неғұрлым жоғары тығыздығына жетуге мүмкіндік береді [24, 25].

Сонымен қатар, ЕЕҚК сақтау механизмінің арқасында ол өте жылдам энергияны сіңіруді, жеткізуді және жақсы өнімділікті қамтамасыз етеді. Ол батареяларды зарядтау және зарядтау кезінде көрсететін белсенді материалда байқалған ісінуді жояды. ЕЕҚК батареялардан айырмашылығы миллиондаған

циклдарға төтеп береді. зарядты сақтау механизміне электролит еріткіші кірмейді; литий-иондық аккумуляторларда жоғары потенциалды катодтар немесе графит анодтарын қолдану кезінде қатты электролиттің фазалық өзара әрекеттесуіне ықпал етеді [26, 27]. Алайда, электростатикалық беттік зарядтау механизмінің арқасында ЕЕҚК құрылғылары шектеулі энергия тығыздығына ие, сондықтан бүгінгі ЕЕҚК зерттеулері негізінен энергия тиімділігін арттыруға және батареялар жұмыс істей алмайтын температура диапазонын жақсартуға бағытталған.

1.5 Электродты материалдар

Электродты материалдарды таңдау және оларды өндіру суперконденсаторлардың сыйымдылық сипаттамаларын жақсартуда шешуші рөл атқарады. Суперконденсатор электродтары жылу тұрақтылығын, жоғары меншікті бетін, коррозияға төзімділігін, жоғары электр өткізгіштігін, тиісті химиялық тұрақтылығын қамтамасыз етуі тиіс. Олар сондай-ақ арзан және экологиялық таза болуы керек.

Кеуекті тесіктері бар электрод материалы жоғары сыйымдылықты қамтамасыз етеді. Кеуекті тесігінің мөлшері неғұрлым аз болса, эквивалентті сериялық кедергі соғұрлым жоғары болады, бұл нақты қуатты азайтады. Осыған сүйене отырып, электродты материалды қолдану материалдарды таңдауға әсер етеді.

Негізінен көміртекті материалдар электрхимиялық екі қабатты конденсаторлар (ЕЕҚК) үшін электрод материалы ретінде пайдаланылады, өйткені олардың беткі қабаты үлкен, құны төмен, экологиялық таза. Көміртекті материалдың физика-химиялық сипаттамалары кеуектер тесігінің мөлшеріне байланысты, ол шамамен 1 нм-денде аз болады.

Көміртекті материалдарды суперконденсатор құрылғысындағы ұнтақ, талшық, монолиттер және фольга сияқты әртүрлі нысандарда қолдануға болады. Кеуектер тесігінің пішіні мен нақты бетінен басқа, суперконденсатор құрылғысының электрохимиялық сипаттамалары үшін маңызды болып табылатын материалдың құрылымы, кеуектер тесігін өлшемдерді және электр өткізгіштігі сияқты басқа да маңызды факторлар бар. Көміртекті аэрогельдер, графен, белсендірілген көмір талшықтары, күріш қауызы және басқа да көміртекті материалдардың бірнеше түрлері бар, олар суперконденсаторлар құрылғыларында электродты материалдар ретінде қолдануға жарамды.

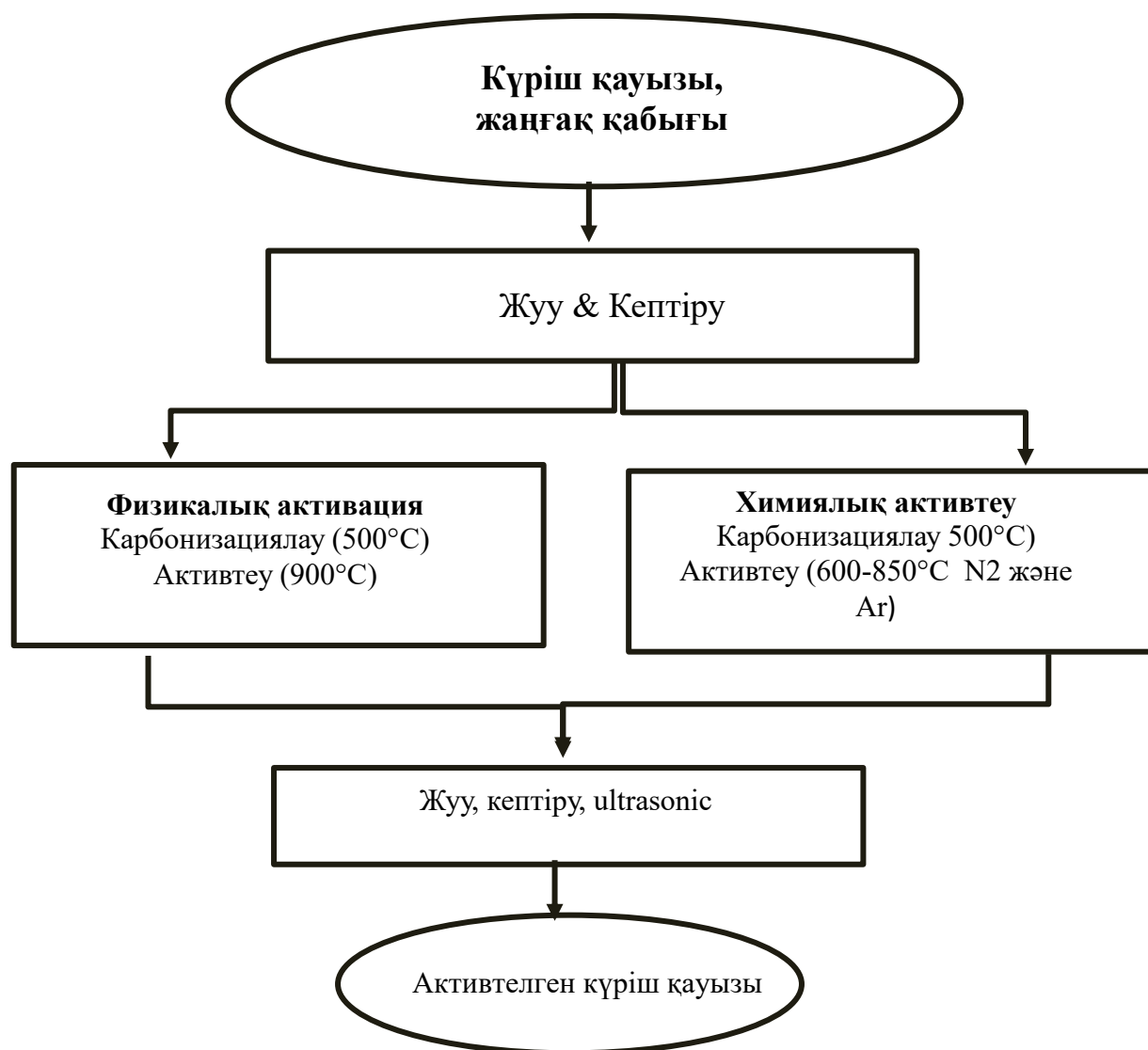
II ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Күріш қаузынан нанокеуекті көміртек материалдарын алу

Нанокеуекті көміртектегі материалдарды синтездеу үшін күріш қауызы қолданылды. Күріш қауызының химиялық құрамының шамамен 80% -ы органикалық (~ 22% лигнин, ~ 38% целлюлоза, ~ 20% гемицеллюлоза), ал бейорганикалық кремний диоксиді (SiO_2) шамамен 20% құрайды. Осы компоненттердің әрқайсысының мазмұны күріштің алуан түрлілігіне, климаттық жағдайына және географиялық орнына байланысты. Күріш қауызы негізінен кремний диоксиді, кремний (Si), кремний нитриді (Si_3N_4), кремний тетрагидрид, кремний карбиді, цеолит, активтендірілген көмір сияқты кремний мен көміртегі материалдарды алу үшін қолданылады. Суперконденсаторлар мен аккумуляторларға арналған электрод материалдарын дайындауда күріш қабықшаларын қолдану аясын кеңейтеді, өйткені олар қайтадан қалпына келеді, арзан және қол жетімді. Суперконденсатордың жұмыс істеу принципі қатты дене және электролит арасындағы шекарада электрлік қос қабатты қалыптастыруға негізделген. Бұл құбылысты 1879 жылы Г.Гельмгольц ашқан. Нанотехнологияның дамуымен бетінің үлкен ауданы бар нанокеуекті көміртегі материалдар негізінде электрлік екі қабатты жоғары тиімділікті жинақтайтын құрылғыларды құрудың нақты мүмкіндігі туды. Нанокеуекті көміртегі материалдарға негізделген суперконденсаторлар жоғары қуаттылыққа ие, қызмет ету мерзімі шексіз және қазіргі кезеңде энергияны сақтау құрылғыларын қолданатын көптеген қосымшалар үшін ең перспективалы құрылғылар болып табылады. Айта кету керек, суперконденсаторлардың батареялармен қамтамасыз етілмеген көптеген артықшылықтары бар, атап айтқанда: жылдам зарядтау мүмкіндігі; кеңірек температура диапазоны (-40°C дейін); бүкіл қызмет ету мерзімінде техникалық қызмет көрсетуді қажет етпейді; химиялық реакциялар жоқ, олардың жұмыс істеу принципіне байланысты қолданылатын жүйелердің жоғары қауіпсіздігін қамтамасыз етуі. Негізгі кемшіліктер әзірге пайдаланылатын энергия бірлігіне жоғары бағасы және жинақталған энергия тығыздығының төмен деңгейі болып қала береді. Суперконденсаторлардың энергетикалық өнімділігі электрод материалдары мен электролиттердің үйлесімділігін қамтамасыз ету, сондай-ақ асимметриялық/гибридті жасушаларды дамыту арқылы жақсартылуы мүмкін. Энергия құны мәселесін өсімдіктердің жаңартылатын шикізатының қалдықтарынан алынатын арзан электродтық материалдарды пайдалану арқылы шешуге болады.

Беткі ауданы, үлкен нанокеуекті көміртегі материал алу технологиясы келесідей болды. Нанокеуекті көміртегі материал алу процесінің

иллюстрациясы мына суретте көрсетілген көрсетілген.

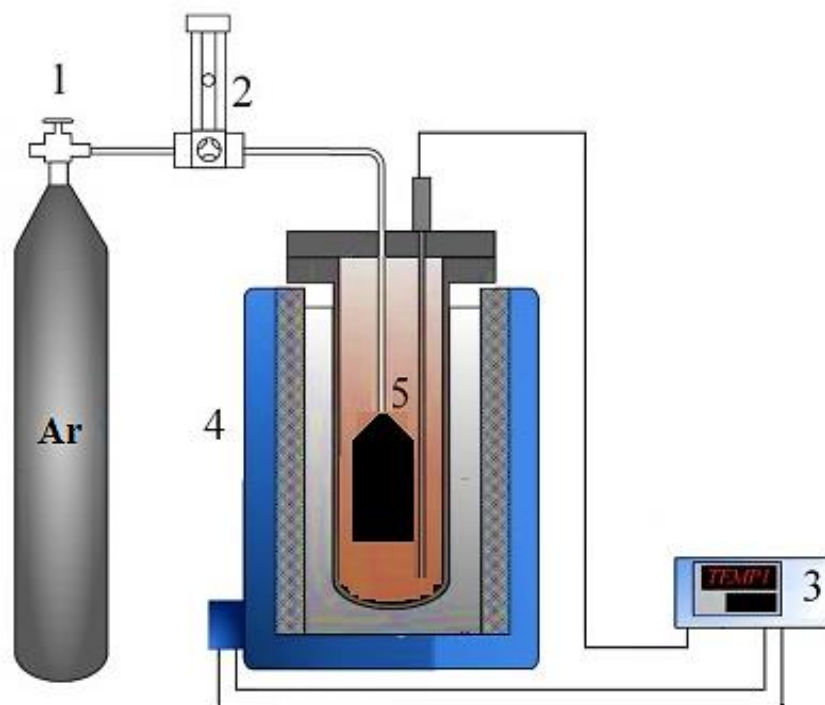


Сурет 2.1 – Нанокеуекті көміртекті материалын алу схемасы

Карбонизация процесіне дейін күріш қабығы алдын ала өңделеді. Ластауыштар мен шаңды кетіру үшін күріш қауызы дистилденген сумен жуылды. Содан кейін оны 130°C температурада 10 сағат ішінде пеште кептірді. Күріштің кептірілген қабығы диірменде 30-50 мкм мөлшерінде ұнтақталды. Карбонизация және термохимиялық активтендіру процестерін жүргізуге

арналған қондырғы 2.1-суретте көрсетілгендей дайындалды. Карбонизация келесі параметрлермен жүргізілді: карбонизация температурасы $450 \pm 5^\circ\text{C}$, азот немесе аргон (99,9% тазалық) $\sim 0,005$ л/мин, карбонизация уақыты 90 минут. Пештегі температураны 450°C дейін жоғарылату берілген қыздыру жылдамдығы $7,5^\circ\text{C} / \text{мин}$ болғанда автоматты түрде жүзеге асырылды. Өнімнің бастапқы массасынан көміртектенген күріш қабығының массасы 43% құрады. Карбонизацияның бұл параметрлері материалдың шығуын максималды меншікті беттік ауданмен қамтамасыз ететіндігі анықталды. 450°C температурада көміртектену процесінде бастапқы күріш қауызы құрамында болатын көміртек емес элементтер, мысалы, азот, оттек, сутегі ұшпа газ тәрізді өнімдер түрінде жойылады. Қалдық көміртегі атомдары хош иісті парақтарға жиналады (кездейсоқ тігілген) және бос кеңістіктер түзеді, бұл тесіктердің пайда болуына әкеледі.

Беткі ауданды ұлғайту үшін көміртегіденген күріш қабығы активтендіру процесіне ұшырады. Белгілі болғандай, электрлік қос қабатты қалыптастыру кезінде жүйенің сыйымдылығы электролит иондары үшін көміртекті материалдың кеуекті құрылымының болуына байланысты және нанопоралы құрылымдағы кеуектер өлшемінің таралу параметрлері суперконденсаторлардың заряд-разрядтық сипаттамалары процестерінің кинетикасына әсер етеді.



Сурет 2.2 – Карбонизация процессін жүргізуге арналған қондырғы
Термохимиялық активацияны жүзеге асыру үшін үлкен болаттан

жасалған реактр құрастырылды.

Термохимиялық активтендіруге үлгілерді дайындау процесі келесі кезеңдерден тұрды. Көміртектелген күріш қауызының үлгілері 1:4 қатынасында калий гидроксиді ұнтағымен араластырылды. Алынған қоспаны пеште 150 °C температураға дейін қыздырды және екі сағат ұстады, бұл көміртектенген күріш қабығының балқытылған калий гидроксидімен жақсы сіңуін қамтамасыз етті. Химиялық активтендіргіш пен көмірқышқылдандырылған күріш қауызының арасындағы сіңдіру сапасы бастапқы өнімнен көміртегідендірілген күріш қабығының массалық шығуына және өнімнің құрылымдық сипаттамасына үлкен әсер ететін негізгі факторлардың бірі болып табылады.

Осыдан кейін дайындалған қоспаның термиялық активтендіру процесі инертті газ ортасында 1,5 сағат ішінде 850 ± 5 °C қыздыру температурасында жүргізілді. Реактордағы температураның жоғарлауы соңғы температураға жеткенше 9,5°C/мин жылдамдықпен жүргізілді. Тотығу процестерін болдырмау үшін реакторда 0,005 л /мин жылдамдықпен газ тәрізді азот беру арқылы инертті атмосфера сақталды. Физикалық активация екі процесті қамтыды - карбонизация және реактордың қысымын төмендетпей кейіннен активтендіру. Күріштің бастапқы қабығы шаң мен кірді кетіру үшін тазартылған сумен жуылды, содан кейін кептіру процесі жүрді. Карбонизация процесі азот немесе аргон атмосферасында 90 минут ішінде 450°C температурада жүргізілді. Содан кейін активтендіру процесі үшін реактордағы температура 15 °C/мин жылдамдықпен 900 °C дейін көтеріліп, су буы мен көмірқышқыл газынан тұратын бу-газ қоспасын бере отырып, үш сағат ұсталды. Бұл газдалған күріш қабығын белсендіру үшін қажетті параметрлерді ұсынды. Екі түрлі белсендіргіш CO₂ және су буын қолданатын активтендіру процесі кеуекті құрылымның дамуына әкеледі.

Күріш қауызынан алынған материалдың элементтік анализін зерттеу үшін энергия дисперсиялық талдау әдісі (EDAX) қолданылды.

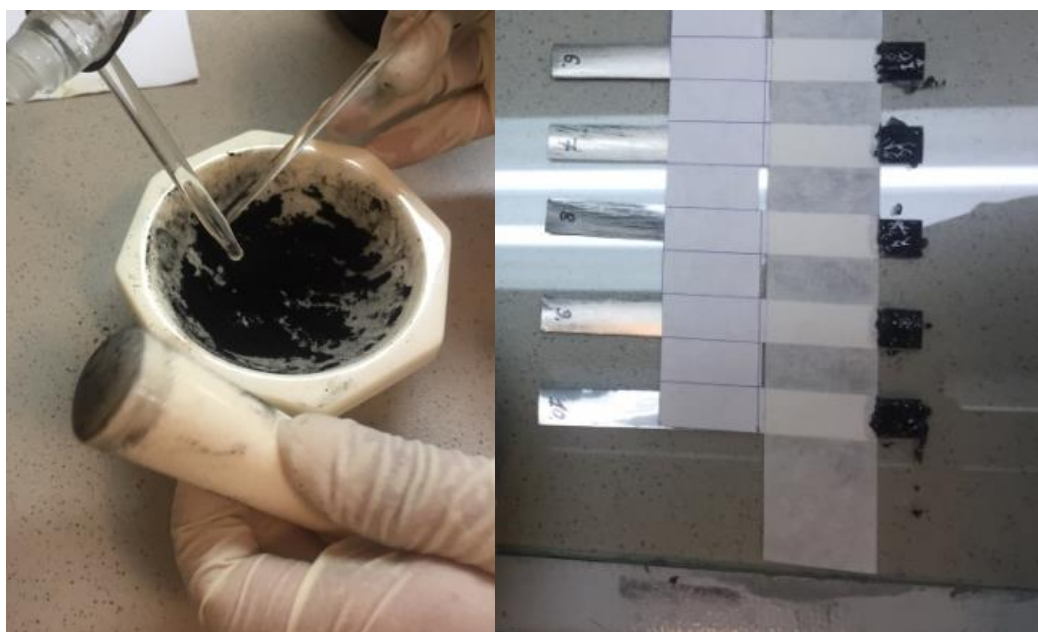
Сонымен қатар карбонизацияланған күріш қабықтары мен активтендірілген күріш қабықтарының беткі морфологиялық ерекшеліктерін анықтау үшін қолданылды сканерлі электронды микроскоп (SEM) JSM-6490LA қолданылды.

2.2 Күріш қауызынан алынған нанокеуекті көміртекті материалы электрод ретінде қолданып суперконденсатор жинау

Суперконденсатор электродтарын жасау үшін белсенді материал ретінде синтезделген көміртегі материалы пайдаланылды. Электрод қоспасын жинамас бұрын, тоқ жинайғышты тазартып дайындаудан бастады. Тоқ жинағышы ретірд тот баспайтын болат (SS 316L) және титан фольга қолданылды.

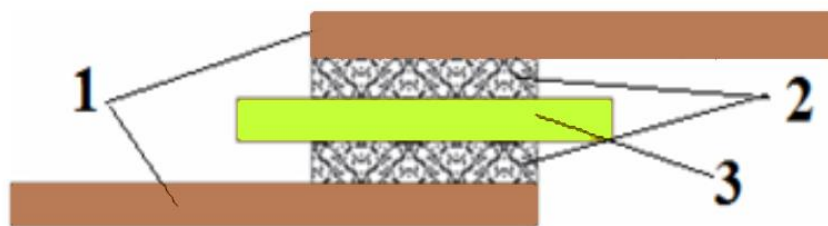
Фольгалардың кедір-бұдыр бетін алып тастау үшін фольга алдын-ала өңделді, бұл көміртегі материалының жақсы адгезиясын және электр байланысын қамтамасыз етті.

Алынған материалымыздың элеткрохимимық қасиеттерін зерттеу мақсатында электрод жиналды. Ол үшін көміртекті материал 8:1:1 салмақ қатынасында өткізгіш көміртегі қара (Timical Super C45) және поливинилиден фторидпен (PVDF) араласып, еріткіш ретінде 1-метил-2-пирролидон (MPD) қолданылды поливинилденен фтор үшін. Қоспа біртекті суспензия алу үшін 10 минут араластырылды, содан кейін титан фольгаға жағылды. Қамту аймағы (2 см^2). Электродтар $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада 12 сағат бойы кептірілді. Электродтық материалдың 1 см^2 -ге орташа массалық шығыны $2,5\text{ мг}$ құрады, оның ішінде 2 мг . Фольга бетін әр түрлі ластаушы заттардан тазарту үшін оны алдымен этанолмен, содан кейін ультрадыбыстық ваннада тазартылған сумен 5 минут жуады. Бұл процедуранан кейін фольга кептіргіш пеште $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада екі сағат бойы кептірілді.



Сурет 2.3 - Электрод арналған қоспаны дайындау және ток қабылдағыштарға жағу процесстері

Нәтижесінде біртектес ағынды тұтқыр қоспасы алынды, содан кейін ол металл ток коллекторына қолданылды (сурет 2.3) Қоспаны фольгаға жаққаннан кейін, электрод материалы бар коллекторлар вакуумдық кептіру шкафында 120°C температурада 12 сағат ішінде кептірілді. Кептірліген фольгалар механикалық кедергілерге төтеп беру қабілеттері тексерілді.

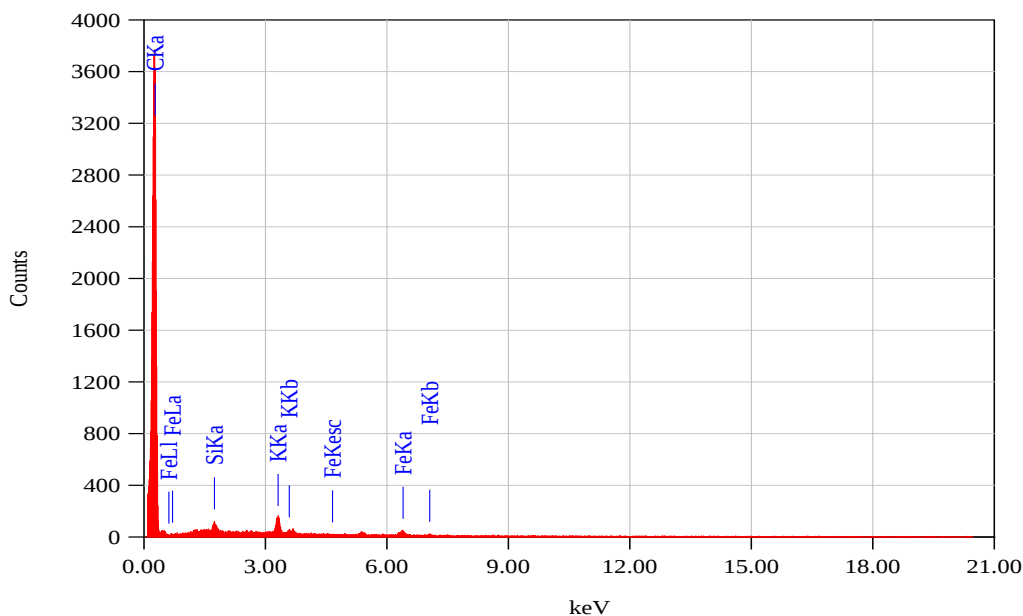


Сурет 2.4 – Суперконденсатор құрылымының схемасы: 1- тоқжинағыш, 2-көміртекті материал, 3- сепаратор

Алынған нанокеукті көміртек материалының электрохимиялық қасиеттерін бағалау үшін суперконденстаор жиналды. Суперконденсатор құрылымы 2.4 суретте көрсетілген. Сепаратор ретінде полипропилен гидрифильді Электрохимиялық сипаттамаларын сынау үшін құрылған электродтар негізінде суперконденсатордың эксперименттік үлгісін құрастыру процесі 29-суретте көрсетілген. Электрохимиялық зерттеулер гальваностат-потенциостат (Elins P-40X маркасы) арқылы жүргізілді.

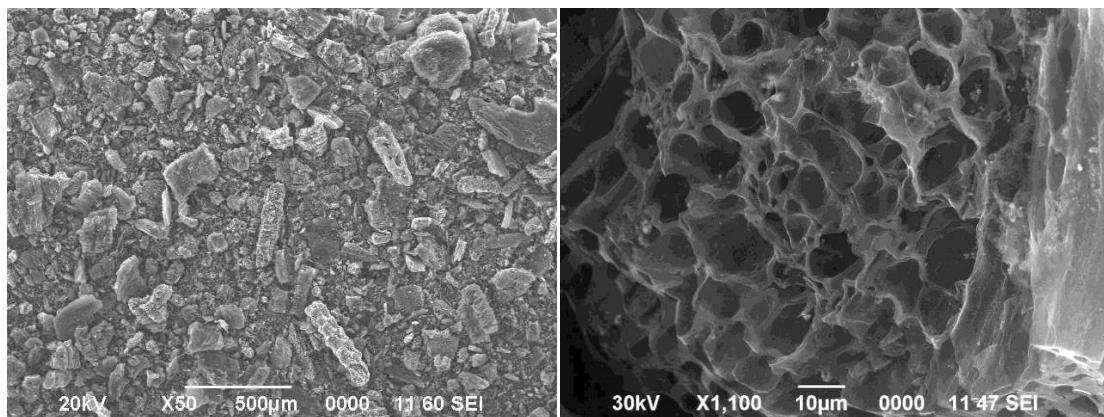
III НӘТИЖЕЛЕР

Термохимиялық активтендіруден кейін көміртегі құрамының пайызы 95,08% болатындығы анықталды (3-сурет). Нәтижесінде карбонизацияланып, одан кейін активтелген күріш қауызының құрамында қоспалар жоқ, бұл оның электрод материалы ретінде тиімді жұмысын қамтамасыз етеді.



Сурет 3 – Активациядан кейінгі күріш қауызының элементтер құрамы

Сканерлейтін электронды микроскоп (SEM) көміртегіденген күріш қабықтары мен активтендірілген күріш қабықтарының беткі морфологиялық ерекшеліктерін анықтау үшін қолданылды. Зерттеулер JEOL сканерлейтін электронды микроскопта, модель JSM-6490LA жүргізілді. Нәтижелер 3.1-суретте көрсетілген.



Сурет 3.1 - Карбонизацияланған күріш қауызын активация процессінен өткізгеннен кейінгі СЭМ суреттері

Микросуреттерін талдауларынан көрсеткендей, беттер күрделі құрылымға ие, бірақ олар тән макроқұрылымға және беттік құрылымға ие.

Карбонизацияланған күріш қауызы 150-750 мкм аралығында бөлшектердің мөлшері болатындығы анықталды. Бұл кезде беті дамымаған және негізінен тығыз құрылым басым болды. Ал активация процессі жүргеннен кейін бөлшектердің өлшемдері азаяды және негізінен 50-150 мкм диапазонында болды. Сонымен қатар активация процессі жүргеннен кейін, кеуектері пайда болып, айқын кеуекті құрылым анықталды (сурет 3.1).

Осылайша, активтендіруден кейін біз сыйымдылығы үлкен суперконденсатор алудың негізгі параметрі болып табылатын, меншікті бетінің ауданы үлкен таза өнім алынды. Зерттеулер нәтижесінде бастапқы күріш қауызын көміртектендіру және термохимиялық активтендіру әдісі жасалды. Осы әдіспен алынған өнім оны суперконденсаторларға арналған электрод материалы ретінде қолданудың негізгі талаптарына жауап береді.

Активтелген күріш қауызының үлгілері негізінде дайындалған электродтардың электрохимиялық сипаттамаларын өлшеу үшін электролит ретінде 6М КОН қолданып екі электродты ұяшық қолданылды. 3.2-суретте электродтарды сынау процесінің фотосуреті көрсетілген.



Сурет 3.2 – Электрохимиялық зерттеулерді өткізу үшін арнайы орын

Циклдық вольтамметрия (CV) және гальваностатикалық заряд-разрядтық өлшеулер -0,2-ден 0,8 В-қа дейінгі потенциалды терезеде гальваностат-потенциостат (Elins P-40X маркасы) көмегімен жүргізілді.

Меншікті сыйымдылық циклдік вольтамметрия және гальваностатикалық заряд-разряд қисықтарынан екі формула бойынша есептелінді.

CV қисықтарына сәйкес электрод материалының меншікті сыйымдылығы мына формула бойынша есептелінеді:

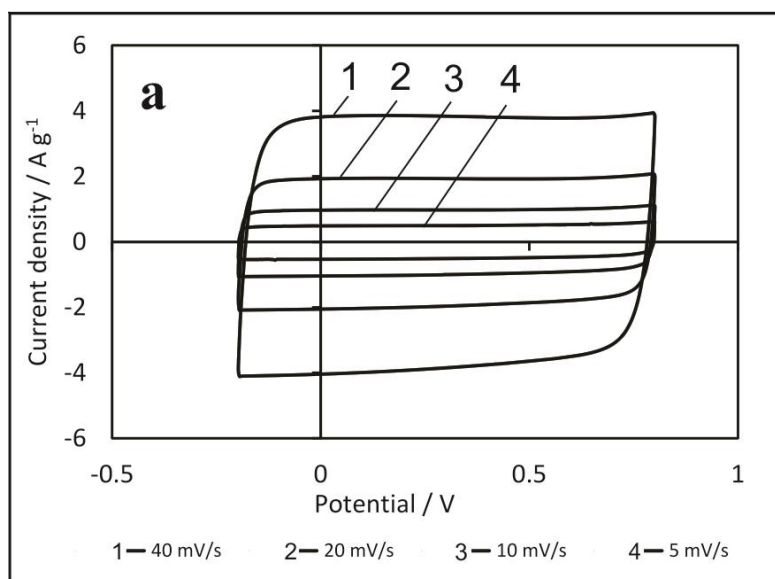
$$C = \frac{q}{mv} = \frac{2}{mv} \frac{\int_{V_a}^{V_b} i(V) dV}{V_2 - V_1} \quad (1)$$

мұндағы C - меншікті сыйымдылық, Ф/г; q - электр заряды; v - тазарту жылдамдығы, мВ / с; $\Delta V = V_b - V_a$ - потенциал; V_b және V_a – потенциалдың жоғары және төмен шегі; i - тоқ; m - жұмыс электродына жүктелген белсенді материалдың массасы.

Гальваностатикалық тестілеудің меншікті сыйымдылығы мына формула бойынша анықталады:

$$C = \frac{4I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

мұндағы C - меншікті сыйымдылық, Ф/г; I - разряд тогы, А; Δt - ағызу уақыты, с; ΔV - потенциал; m - екі электродтың жалпы массасы, г.

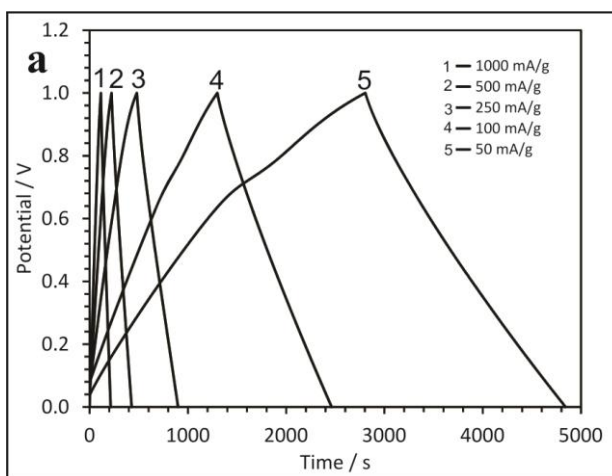


Сурет 3.3 – Күріш қауызынан алынған нанокеуекті көсіртек материалынан тұратын электродтардың циклдік вольтамметриясының қисықтары

Циклдік вольтамперлік сипаттамасы әр түрлі жылдамдықта жүрді. Күріш қауызынан алынған материалмен жасалған электродтың циклдік вольтамперлік қисықтары тікбұрышты пішінге ие. Бұл композиттердің керемет суперконденсаторлар рөлін атқаратынын көрсетеді (3.3-сурет). CV қисықтарын, сондай-ақ HZR қисықтарының деректерін пайдаланып нақты сыйымдылық

есептелді. Күріш қауызынан алынған нанокеуекті көміртектен тұратын электродтың меншікті сыйымдылығы 214 Ф/г табылды.

3.3-Суретте күріш қауызы негізінде алынған электрод материалының гальваностатикалық заряд-разряд сипаттамасы көрсетілген.



Сурет 3.4 - Гальваностатикалық заряд-разряд қисықтары

3.4 Суретте гальваностатикалық заряд-разряд қисықтары электрлік екі қабатты сыйымдылыққа тән шамамен тең бүйірлі үшбұрыштарды көрсетеді. Электрод материалының меншікті сыйымдылығы (2) формула арқылы әр түрлі ток тығыздығымен бойынша есептелген. Сонымен қатар меншікті сыйымдылықтың ток тығыздығының жоғарылауымен аздап төмендейтіні анық көрсетілген. Бұл тенденция суперконденсаторларға тән және ток тығыздығының жоғарылауымен беттің кейбір белсенді аймақтары зарядты сақтауға жарамсыз болып қалатындығын көрсетеді. Алайда, зерттелген электродтарда заряд-разряд тогының жоғарылауымен қуаттың шамалы төмендеуі дәстүрлі материалдармен салыстырғанда ион алмасу процестерін жақсы сипаттайды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеу нәтижелері бойынша күріш қауызын карбонизациялау және термохимиялық активтендіру процесстері жасалынды. Карбонизация және термохимиялық активтендіру қондырғылары дамытылды. Күріш қауызын көміртектендіру процесі инертті газды ортада 450 ° С температурада 90 минут ішінде тиімді жүретіндігі анықталды. Сондай-ақ, термохимиялық активтендірудің оңтайлы температурасы азотта немесе аргонда 90 минут ішінде 850 ° С болатындығы анықталды. Бұл жағдайда көміртегі материалы меншікті бетінің ауданы 2800-ден 2900 м²/г-ге дейін түзіледі, меншікті кеуектің көлемі - 1,1-1,8 см³ /г екені анықталды.

Алынған нанокеуекті көміртекті материалдар негізінде электродтар жасау технологиясы жасалып, механикалық және электрохимиялық тұрақтылыққа тестілеу өткізілді. Калий гидроксиді негізінде сұйық электролит таңдап алынды. 6М калий гидроксиді ерітіндісі 0,8-1,0 В шамасындағы рұқсат етілген потенциалды терезеде ең жоғары электр қуатын қамтамасыз ететіндігі анықталды, бұл жасалған электродтар мен таңдалған электролит негізінде суперконденсатордың тәжірибелік үлгілері жасалды.

ПАЙДАЛАНЫЛГАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Исследование перспективных электродных материалов суперконденсаторов для применения в энергетических установках на основе возобновляемых источников/ И.Н. Атаманюк, Д.Е. Вервикишко, А.А. Саметов и др. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2013. - № 11. -С. 92-98.
2. Большиков, Б. Наноконденсатор: новый подход к получению унифицированных керамических емкостных элементов / Б. Большиков, А. Хлявин, В. Барган // Электронные компоненты. 2010. - № 6. - С. 42-44
3. Шурыгина, В. Суперконденсаторы размеры меньше, мощность выше / В. Шурыгина // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2009. - №7. - С. 11-20
4. Суперконденсаторы для Raspberry Pi [Электронный ресурс] /Журнал Хакер // Режим доступа: <http://xaker.ru/supercapacitor-rpi/>.
5. Обзор по мировому и российскому рынку суперконденсаторов [Электронный ресурс] / Источник: РБК. Исследования рынков // Режим доступа: <http://planovik.ru/research/2010/05/27/3855.html>.
6. Marin S.H. Supercapacitors: A Brief Overview / S.H.Marin, J.C. Ellenbogen // Mclean: Mitre. - 2006. Vol. 34.
7. Беляков, А. И. Электрохимические суперконденсаторы: текущее состояние и проблемы развития / А. И. Беляков // Электрохимическая энергетика. - 2006. - Т.6, № 3. - С. 146-149.
8. Pandolfo, A.G. Carbon properties and their role in supercapacitors / A.G.Pandolfo, A.F. Hollenkamp // Journal of Power Sources. - 2006. - Vol. 157. P. 11-15.
9. Вольфович, Ю.М. Электрохимические конденсаторы / Ю.М.Вольфович, Т.М. Сердюк // Электрохимическая энергетика. - 2001. - Т.1, №3. - С. 14-28.
10. Materials for electrochemical capacitors / Sarangapani S., Tilak B. V., Chen C. P. et al. // J. Electrochem. Soc. - 1996. - V.143. - P. 3791.
11. Electrode materials for ionic liquid-based supercapacitors / Catia A., Sabina B., Mariachiara L. et al. // Journal of Power Sources. – 2007. - № 174. – P. 648–652.
12. Беляков, А. И. Электрохимические суперконденсаторы: текущее состояние и проблемы развития / А. И. Беляков // Журн. Электрохимическая энергетика. 2006. Т. 6. №3. С. 146-149.
13. Патент РФ 2098879, H01G9/155. Конденсатор большой мощности на двойном электрическом слое / К. Д. Товстюк, И. К. Чернилевский, Н. К. Товстюк и др. // Н. К. Товстюк, И. К. Чернилевский.

14. Крутиков, А. Альтернативные источники хранения энергии / А. Крутиков // Силовая электроника. 2005. - №3. - С. 22-25.
15. Principles and applications of electrochemical capacitors/ Kötz R., Carlen M. et al. // *Electrochimica Acta*. - 2000. - Vol. 45. P. 2483-2498.
16. Патент РФ 2058054, H01G9/04. Конденсатор с двойным электрическим слоем / И.Н.Варакин, А.Б. Степанов // И.Н.Варакин.
17. Патент РФ 2172037, H01G9/058, H01G9/155. Электрод конденсатора с двойным электрическим слоем и способ его изготовления / М.Н.Адрианов, В.В.Литвинская; В.П. Попов и др. // М.Н. Адрианов, В.В. Литвинская.
18. Sarangapani, S., Materials for electrochemical capacitors / Sarangapani, S., Tilak B. V., Chen C. P. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.3791.
19. Nanotubular metal–insulator–metal capacitor arrays for energy storage *Nature Nanotechnology*/ P.Banerjee, I. Perez, L. Henn-Lecordier et al. // - 2009. Vol. 4. P 292 – 296.
20. Electrochemical Properties of Ruthenium-Based Nanocrystalline Materials as Electrodes for Supercapacitors / P.Soudan , J.Gaudet, D. Guay et al. // *Chem. Mater.* – 2002. Vol. 14, №3. – P. 1210–1215.
21. Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes/ T.C.Liu, W.G.Pell, B.E. Conway et al. // *Electrochim. Acta*. - 1997. - V.42. - P. 3541.
22. Chi-Chang, H. Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrated RuO₂ for Next Generation Supercapacitors / H. Chi- Chang, C. Kuo-Hsin // *Nanoletters*. - 2006. Vol. 7, №3. – P. 1134-1140.
23. Kalakodimi R. Electrochemical Deposition of Nanostructured Indium Oxide: High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitors / R. Kalakodimi, K. Kazumichi // *Chem. Mater.* – 2004. - Vol. 16.- P. 1845-1847.
24. Hollow Fluffy Co₃O₄ Cages as Efficient Electroactive Materials for Supercapacitors and Oxygen Evolution Reaction / X.Zhou, X.Shen, Z. Xia et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. - Vol. 7, № 36. P. 20322–20331
25. Physico-chemical characterization of IrO₂—SnO₂ sol-gel nanopowders for electrochemical applications / S.Ardizzon, C. L.Bianchi, L.Borgese et.al. // *J. Applied electrochemistry*. – 2009. - V. 39, №. 11. - P.2093—2105.
26. Reddy, R. N. Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors / R. N. Reddy, R. G. Reddy // *J. Power Sources*. - 2003. - V. 124. - P. 330.
27. Enhanced Tolerance to Stretch-Induced Performance Degradation of Stretchable MnO₂-Based Supercapacitors / Y.Huang, Y.Huang, W.Meng, M. Zhu et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. Vol. 7, №4. – P. 2569–2574.
28. Supercapacitors of Nanocrystalline Metal–Organic Frameworks / K. Choi,

H.Jeong, J. Park // ACS Nano. - 2014. –Vol. 8, №7. – P. 7451–7457.

29. Сухарников Ю. , Ефремова С. Получение кремнеуглеродного композита и органического продукта из рисовой шелухи и их применение в различных отраслях техники и сельского хозяйства // промышленность Казахстана. - 2009. - № 8. - С. 43-50.

30. F.S. Tabarov, M.V. Astakhov, A.T. Kalashnik, A. A. Klimont, I.S. Krechetov, N.V. Isaeva. Micro-mesoporous carbon materials prepared from the hogweed (Heracleum) stalks as electrode materials for supercapacitors //Russian Journal of Electrochemistry, 2019, Vol. 55, No. 4, pp. 265–271.

31. Фенелонов, В.Б. Пористый углерод. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1995. 518 с.