

---

# МОДИФІКАЦІЯ НАНОПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ І ПОВЕРХНІ ВУГІЛЬНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В СИСТЕМАХ ЕНЕРГОНАКОПИЧЕННЯ

Ю.А. Малетін, Н.Г. Стрижакова, С.О. Зелінський,  
А.О. Лисенко, В.Є. Гоба, О.В. Гоженко, А.Ю. Малетін

---

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.119>

Активоване вугілля, яке є основним матеріалом для електродів суперконденсаторів (СК), виготовляють з різноманітних прекурсорів, а саме: біомаси, кам'яного та деревного вугілля, природних і синтетичних волокон, карбідів металів тощо. Для одержання необхідної поруватої структури застосовують різні методи обробки прекурсорів, які можна розділити, інколи досить умовно, на дві складові: карбонізацію та активацію. Процес активації може проводитися водяним паром, вуглекислим газом, повітрям або їх сумішами, що вступають у реакцію з прекурсором або з карбонізованим вуглецевим матеріалом за температури від 800 до 1200 °С. Іноді як активний агент, яким просочують прекурсор для розвинення поруватої структури, використовують також KOH, ZnCl<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> тощо. Ще в минулому столітті було показано, що хімічна активація є більш цілеспрямованим технологічним процесом завдяки великій кількості змінних параметрів, що дозволяє отримувати вугілля із заданим розподілом пор [1]. Також, з огляду на широке використання в промисловості мікрохвильової обробки (МХО) матеріалів, на початку XXI ст. хімічну активацію прекурсорів за допомогою МХО почали застосовувати для одержання пористих вугільних матеріалів [2], хоча деякі спроби були ще в 90-х роках минулого століття [3–5]. У цій роботі ми зосередимо увагу на МХО вугільного матеріалу і проведемо порівняння з класичним методом газофазної активації.

## Основи методу МХО для активації вугільних матеріалів

Мікрохвильова обробка різноманітних матеріалів з метою поліпшення їх певних характеристик набула широкого використання в промисловості. Загалом МХО є лише підвидом цілого технологічного напрямку, пов'язаного з впливом на речовину діелектричного нагрівання.

Мікрохвилі лежать в діапазоні між інфрачервоним спектром електромагнітного випромінювання та радіохвилями і відповідають частотам

0,3—300 ГГц. Цей діапазон частот широко використовують в галузі телекомунікацій. Саме тому частотні діапазони електромагнітного випромінювання суворо регулюються як на національному, так і на міжнародному рівні для запобігання явища інтерференції для промислових, наукових, медичних та побутових застосувань. Наприклад, у промисловості використовують частоти 0,92; 2,45; 5,8 і 24,12 ГГц. У побуті, для нагрівання та приготування їжі, використовують електромагнітне випромінювання на частоті 2,45 ГГц, хоча в деяких країнах мікрохвильові печі генерують випромінювання частотою 0,92 ГГц [6, 7].

Нагрівання вихідного матеріалу методом МХО відбувається внаслідок взаємодії заряджених частинок з електромагнітним полем. Є два механізми нагрівання речовини, що піддається МХО. Перший і найпоширеніший механізм полягає в тому, що змінне електромагнітне поле змушує постійні і наведені диполі, які знаходяться в опромінюваному матеріалі, обертатися та «змінювати» напрямок відповідно до напрямку поля з частотою, наприклад, 2,45 ГГц. Це так звана *дипольна поляризація*. Під час такого «обертання» виникає тертя, що спричиняє розсіяння енергії у вигляді тепла. Так нагріваються речовини, які містять воду або інші полярні молекули. Другий механізм, притаманний твердим діелектричним матеріалам із зарядженими частинками, що можуть рухатися в певній області матеріалу, ґрунтується на ефекті *максвел-вагнерівської поляризації*: змінне електромагнітне поле індукує струм, який у різних областях матеріалу не може перебувати в фазі з полем, що приводить до розсіяння енергії у вигляді тепла. Зокрема, завдяки цьому ефекту нагріваються вуглецеві матеріали з великою кількістю рухливих  $\pi$ -електронів [8, 9].

МХО матеріалу характеризується тангенсом кута діелектричних втрат:

$$\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon', \quad (1)$$

де  $\varepsilon'$  — дійсна частина (відповідає за поглинання і розсіяння електромагнітної енергії) і  $\varepsilon''$  — уявна частина діелектричної проникності матеріалу (відповідає за дисипацію енергії в тепло). Тому, для того щоб матеріал під час МХО нагрівався, він повинен мати при помірних значеннях  $\varepsilon'$  високі значення  $\varepsilon''$ , що зумовлює перехід енергії мікрохвиль в теплову енергію.

Неорганічні оксиди та більшість вуглецевих матеріалів мають високі значення тангенса кута діелектричних втрат. Так, тангенс кута діелектричних втрат для сажі становить 0,35—0,83 [10], для активованого вугілля — 0,22—2,95 [11, 12], для нанотрубок — 0,25—1,14 [13, 14]. Найнижчу здатність до нагрівання серед вуглецевих матеріалів має графіт з тангенсом кута діелектричних втрат 0,02—0,08 [15]. Як бачимо, більшість вуглецевих матеріалів мають здатність абсорбувати мікрохвильову енергію краще, ніж дистильована вода ( $\operatorname{tg}\delta = 0,118$ ), що робить їх чудовим об'єктом дослідження методом МХО. Однак електропровідні матеріали ефективно відбивають

мікрохвилі, тому графіт та графітізовані матеріали розсіюють значну частину електромагнітного випромінювання і, як результат, не нагріваються. У випадку вугілля, в якому велика кількість  $\pi$ -електронів здатна вільно переміщуватися вуглецевою матрицею, виникає ситуація, коли деякі електрони набувають значень кінетичної енергії, достатніх для виходу за «межі» матеріалу і таким чином іонізують навколишню атмосферу. Експериментатор у такому випадку спостерігає іскри та спалахи електричних дуг. На мікроскопічному рівні ці гарячі точки фактично є низькотемпературною плазмою тривалістю менше секунди. Інтенсивність таких спалахів має суттєвий вплив на вихідний матеріал, що піддається МХО.

Що стосується некарбонізованих органічних прекурсорів, з яких виготовляють активоване вугілля, то вони є поганими поглиначами мікрохвиль, оскільки мають низький тангенс кута діелектричних втрат. Тому при МХО цих матеріалів їх просочують активуючими агентами [16], що дозволяє нагрівати суміш до високих температур. Отже, природне вугілля чи біомаса в процесі МХО нагріваються внаслідок дипольної поляризації активуючого агента, як правило, з низьким внеском від ефекту максвел-вагнерівської поляризації. При досягненні температур, за яких відбувається карбонізація, спостерігається посилене виділення летких газів, зокрема  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  тощо, і вугілля стає більш «чистим», з великою кількістю бензолних кілець, що утворюють графенову ґратку з мінімальною кількістю функціональних груп, а отже, збільшується область, в якій уже можуть локалізуватися  $\pi$ -електрони. Тому під час МХО нагрівання може відбуватися також завдяки максвел-вагнерівській поляризації [8].

Отже, МХО має низку переваг порівняно з фізичною чи хімічною активацією, які відбуваються під час нагрівання прекурсорів в трубчастих печах або вертикальних чи обертових шахтових печах. Серед цих переваг можна назвати: а) безконтактне швидке нагрівання; б) перенос енергії, а не тепла; в) однорідність нагріву; г) низький ступінь «обгару» (низькі втрати) вугільного матеріалу; д) швидкий запуск і зупинка процесу, е) високий рівень безпеки і автоматизації.

## Вибір матеріалів та експериментальна частина

Як прекурсор для МХО в цій роботі ми обрали недороге вугілля (ціна близько \$1 за 1 кг), що використовують у системах водоочищення та в медицині, — Chemviron Carbon 607C компанії Calgon Carbon, яке одержують з лущиння кокосу (далі — 607C), та вугілля ZL302 китайської компанії A.T.Chemical. Ці вугільні матеріали мають досить високу питому поверхню і великий об'єм пор. Так, вугілля 607C має питому поверхню 1115  $\text{m}^2/\text{г}$  за методом BET та 1510  $\text{m}^2/\text{г}$  за методом DFT з об'ємом пор 0,46  $\text{cm}^3/\text{г}$ , а вугілля ZL302 — 1291  $\text{m}^2/\text{г}$  за методом BET та 1240  $\text{m}^2/\text{г}$  за методом DFT з об'ємом

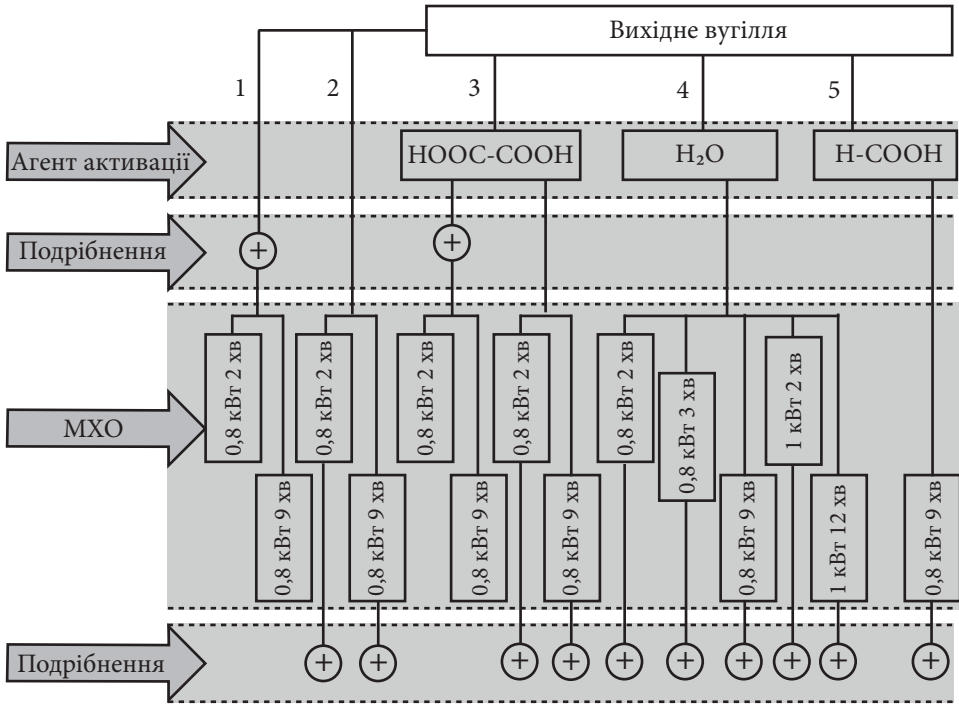


Рис. 1. Варіанти МХО, які були реалізовані в цьому дослідженні

пор  $0,97 \text{ см}^3/\text{г}$ . Ці прекурсори мають також розвинену мікропорувату і мезопорувату структури, а тому можуть бути перспективними для використання як основний матеріал електродів СК.

На рис. 1 представлено варіанти МХО активованого вугілля, реалізовані в цій роботі. Параметри, що варіювалися, були такі:

- потужність опромінювання — від 300 до 800 Вт;
- час МХО — від 2 до 15 хв;
- розтравлюючий агент — вода, оксалатна та форміатна кислоти;
- розмір часток прекурсору.

Слід зазначити, що вже впродовж першої хвилини обробки спостерігалось сильне розігрівання вугілля, аж до його почервоніння. Температуру не фіксували, оскільки з роботи [16] відомо, що при потужності 400 Вт за одну хвилину вугілля розігрівається до температури  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , за якої вже відбувається процес активації, і можемо вважати, що в нашому випадку, коли найменший час обробки становив 2 хв, температура була не нижчою, ніж  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Після обробки продукт охолоджували в інертній атмосфері.

Подрібнення вихідного матеріалу, розмір частинок якого становив  $\sim 2 \text{ мм}$ , проводили в механічній агатовій ступці СМБМ перед або ж після обробки мікрохвильовим випромінюванням. Поглинута прекурсором

енергія мікрохвиль змінювалася залежно як від часу обробки, так і від потужності печі. МХО вибраних вугільних матеріалів проводили за такою загальною схемою.

Наважку вуглецевого матеріалу масою 10 г просочували концентрованим водним розчином оксалатної чи форміатної кислоти або дистильованою водою і витримували протягом 30 хв. Потім вуглецевий матеріал фільтрували через паперовий фільтр, поміщали у стакан з кварцу, заповнювали посудину аргонном, закривали порцеляною кришкою та переносили в мікрохвильову інверторну піч Panasonic NN-SD38HS, також заповнену аргонном. Обробку проводили при потужності випромінювання від 300 до 1000 Вт, змінюючи час обробки від 2 до 12 хв. Вихід продукту становив від 9,2 до 9,5 г (92—95 %) [17]. Для порівняння проводили також обробку самого вугілля, без реагенту травлення.

В окремих експериментах, крім реагенту травлення, порошок вугільного матеріалу змішували також з мелаїном, при терморозкладанні якого відбувається модифікація поверхні пор вугільного матеріалу гетероатомами азоту [18]. Склад вихідної суміші був такий: 90 % вугілля і 10 % мелаїну. Найкращі результати щодо виходу модифікованого вугілля було отримано при поступовому нагріванні при потужності 300, 600 та 800 Вт протягом 3 хв для кожного значення потужності [19]. Мета цих експериментів полягала в досягненні комбінованого ефекту збільшення розміру мікропор і модифікування їх поверхні, зокрема в межах одного циклу обробки.

Аналіз поруватої структури проводили методом сорбції-десорбції азоту при 77 К за допомогою аналізатора Nova 2200e Surface Area & Pore Size Analyzer (Quantachrome Instrument, Quantachrome® ASiQwin™-Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction, 1994—2012, Quantachrome Instruments version 3.0).

Синтезовані вугільні матеріали використовували для виготовлення електродів за допомогою вальцювання суміші порошку вугілля (93 мас.%) зі зв'язуючим (7 мас.%). Як зв'язуюче брали суспензію політетрафторетилену (PTFE) у воді. Товщина електродів становила 100 мкм. Стрічку вугільного електрода ламінували на колектор струму — алюмінієву фольгу товщиною 20 мкм. Видима робоча поверхня електрода становила 15 см<sup>2</sup>. Електроди сушили у вакуумі при 150 °С протягом 8 год, після чого їх переміщали в сухий анаеробний бокс і в подальшому використовували для виготовлення лабораторних макетів СК.

Кожен макет складався з двох вугільних електродів, розділених сепаратором (паперовий сепаратор TF4530 від компанії Nippon Kodoshi, Японія), які поміщали в корпус з ламінованої алюмінієвої фольги. Корпус заповняли електролітом і герметизували. Як електроліт використовували 1 М розчин тетрафтороборату тетраетиламонію в ацетонітрилі, вміст вологи в якому не перевищував 20 ppm.

Ємність ( $C$ ) СК визначали з кривих розряду, одержаних при циклуванні постійним струмом від максимальної напруги  $U_{\max}$  до мінімальної  $U_{\min} = U_{\max} / 2$ . Зазвичай обирали 6 значень струму в діапазоні 0,2—3,0 А. Заряд-розрядні криві реєстрували за допомогою тестового обладнання Arbin, SCTS5-25.

Величину ємності (у фарадах, Ф) розраховували за рівнянням:

$$C = \frac{I \Delta t}{\Delta U}, \quad (2)$$

де  $I$  — струм циклування (А),  $\Delta t$  — час розряду (с),  $\Delta U$  — зміна напруги (В).

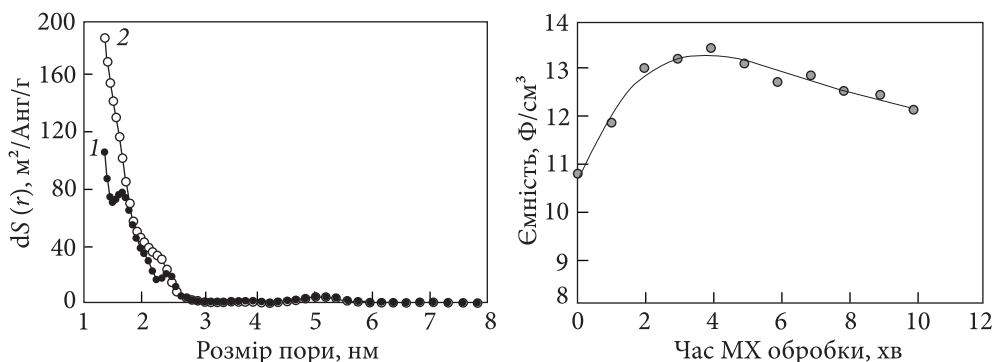
З експериментальної залежності ємності від струму  $C = f(I)$  визначали максимальне значення ємності  $C_0$  (величина ємності при безкінечно малому струмі) та  $-dC/dI$  (тангенс кута нахилу залежності). Ці величини можна використовувати для оцінки максимальної енергії, яку може накопичувати система. Слід зазначити, що параметр  $-dC/dI$  є дуже важливим, оскільки характеризує поведінку системи при збільшенні струму чи потужності навантаження.

## Результати та обговорення

На рис. 2 наведено розподіл питомої поверхні пор залежно від їх розміру для вихідного вугілля 607С (крива 1) і після його насичення водою та обробки в мікрохвильовій печі (крива 2). Як можна бачити, МХО з реагентом травлення приводить до збільшення в загальну поверхню внеску від пор з розмірами між 1 і 3 нм, які за нашими даними [20] є найбільш ефективними для функціонування СК, оскільки забезпечують вільний доступ для електроду при збереженні високої питомої поверхні.

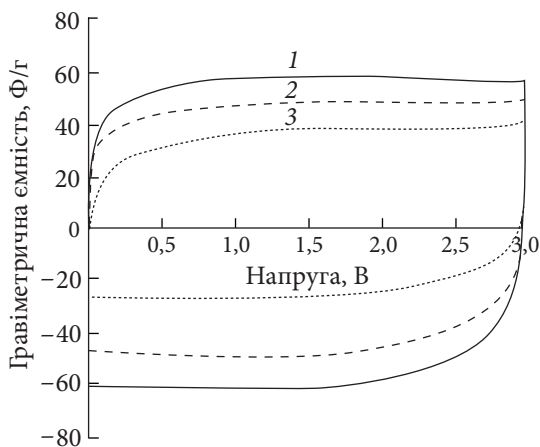
Збільшення питомої поверхні пор з оптимальним розміром узгоджується зі збільшенням електростатичної ємності вугільного матеріалу в результаті МХО, що можна бачити з даних, наведених на рис. 3. З цього рисунка також видно, що оптимальна тривалість МХО при потужності 800 Вт лежить в області 4—7 хв і приводить до збільшення ємності СК приблизно на 20 %. Зниження ємності у разі більш тривалої обробки, ймовірно, зумовлене завершенням процесу травлення і виходом реагентів з пор, з одного боку, а також небажаним ефектом максвел-вагнерівської поляризації вугільного матеріалу (див. вище), який може призводити до «зшивання» пор і зменшення поверхні.

Ймовірно, той самий максвел-вагнерівський ефект відповідає за дивний, на перший погляд, вплив розміру зерен вугільного матеріалу на результат МХО. Початковий розмір зерен 607С приблизно 2 мм, і при обробці цього матеріалу спостерігаються наведені вище ефекти збільшення питомої поверхні та електростатичної ємності. Однак, якщо до обробки змолоти порошок до розміру зерен порядку 2—10 мкм (саме такий розмір необхід-



**Рис. 2.** Розподіл питомої поверхні пор залежно від їх розміру для вихідного вугілля 607С (1) та для вугілля, просоченого водою і обробленого в мікрохвильовій печі, 800 Вт, 7 хв (2)

**Рис. 3.** Залежність об'ємної питомої ємності макетів СК від часу мікрохвильової обробки просоченого водою вугілля 607С



**Рис. 4.** Циклічні вольтамперні характеристики макетів СК з різними вугільними матеріалами при швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с: 1 — вихідне вугілля 607С; 2 — помел з наступною МХО, 800 Вт, 2 хв; 3 — помел з наступною МХО, 800 Вт, 9 хв

ний для виготовлення електродів СК), то вплив МХО виявляється негативним — ємність зменшується, як це показано на рис. 4.

Слід відзначити, що для вугілля ZL302, частинки якого мають розміри, зіставні з помеленим вугіллям 607С, при обробці мікрохвильовим опромінюванням потужністю 800 Вт протягом 9 хв також спостерігається падіння об'ємної ємності з 11,8 до 8,7  $\text{Ф}/\text{см}^3$ , а масової — з 90 до 65  $\text{Ф}/\text{г}$ .

На нашу думку, причиною зниження ємності в результаті МХО вугілля з малим розміром частинок і відсутність такого впливу в разі великих часточок полягає в механізмі нагріву. За наявності максвел-вагнерівської поляризації, що має місце при опроміненні вуглецевих твердих матеріалів, мікрохвильовий нагрів матеріалу відбувається внаслідок коливань  $\pi$ -електронів в провідній області.

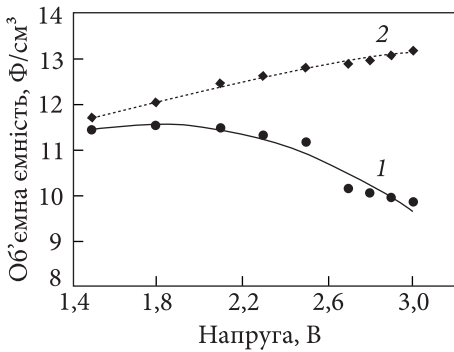


Рис. 5. Залежності об'ємної питомої ємності від напруги циклування для макетів СК з вихідним вугіллям (1) та модифікованим вугіллям (2)

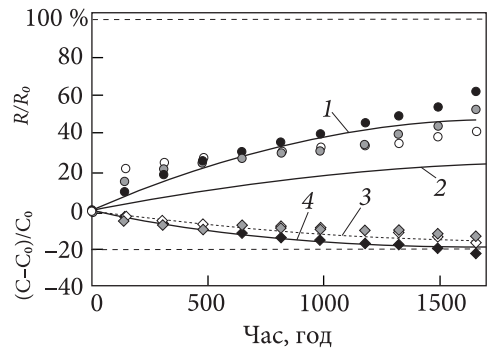


Рис. 6. Ресурсні випробування зразків СК: зростання опору для СК 607С-М (1) і для СК Maxwell Technologies (2); падіння ємності для СК 607С-М (3) і для СК Maxwell Technologies (4)

Однак, оскільки ці області є провідними, вони — хороші відбивачі мікрохвиль, і глибина проникнення мікрохвильового опромінювання в матеріал значно знижується. Глибина проникнення визначається як відстань від поверхні тіла до певної точки всередині тіла, при якій величина напруженості поля зменшується в  $e$  разів [6, 21], і виражається рівнянням (3):

$$d = 1 / \left\{ 2\pi f \left( \frac{\mu_0 \mu' \varepsilon_0 \varepsilon'}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ \left( (1 + (tg\delta)^2)^{\frac{1}{2}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}, \quad (3)$$

де  $f$  — частота мікрохвильового опромінювання,  $\varepsilon'$  — відносна діелектрична проникність,  $\mu'$  — відносна магнітна проникність,  $tg\delta$  — тангенс кута діелектричних втрат (див. рівняння (1)).

Оскільки частота електромагнітного поля стоїть у знаменнику, це пояснює використання в промисловості МХО з частотою 0,92 ГГц, що значно збільшує глибину проникнення поля в матеріал порівняно з 2,45 ГГц для побутових печей. Крім того, глибина проникнення залежить від температури.

Завдяки максвел-вагнерівській поляризації, виникненню електричних розрядів між областями локалізації  $\pi$ -електронів і нагріву до величезних температур (є літературні дані, згідно з якими температура піднімалася до 2000 °С [22]) в активованому вугіллі може відбуватися зварювання, зшивання, закривання пор. Наприклад, у роботі [22] наведено знімки, зроблені за допомогою електронного мікроскопа, де зафіксовано зварені, скручені і зліплені вуглецеві нанотрубки, яких не фіксували до мікрохвильового опромінювання. Ймовірно, в результаті подібних ефектів при МХО роздрібненого вугілля спостерігається зменшення поверхні і, відповідно, ємності електрода СК.



**Характеристики дослідних зразків СК  
з розробленого вугільного матеріалу та СК компанії Maxwell Technologies**

Характеристики	Зразки	
	607С-М виробництва ІСПЕ НАН України	BCAP0310 E270 T10 виробництва Maxwell Technologies (США)
Ємність, Ф	200	310
Опір, мОм	2,5	2,2
Енергія, Вт · год/кг	5	5
Потужність, кВт/кг	9	7
Маса, кг	0,04	0,06

Отже, при МХО вуглевмісних твердих матеріалів одним із важливих параметрів є глибина проникнення мікрохвиль. Варіювання розміру частинок та кількості самого матеріалу визначає механізм нагрівання і активації прекурсорю.

Крім розвинення поруватої структури і збільшення ємності СК завдяки МХО з реагентами травлення, було також проведено експерименти з модифікації поверхні пор гетероатомами азоту в результаті терморозкладу меламіну при МХО (див. вище). Висновок про ступінь модифікації поверхні вугілля атомами азоту робили з його високої каталітичної активності в реакції розкладання пероксиду водню [23]. При цьому встановлено, що найбільш ефективно модифікація відбувається в разі окисненого вугілля, а тому вугілля 607С попередньо окиснювали, обробляючи азотною кислотою. На рис. 5 наведено залежності об'ємної питомої ємності від напруги циклування для макетів СК з вихідним вугіллям та модифікованим вугіллям. Оскільки відомо, що ємність подвійного електричного шару збільшується зі зростанням потенціалу електрода, а її зменшення може свідчити про процеси деградації в СК, то з рис. 5 можна бачити, що МХО в присутності меламіну дозволяє розширити діапазон робочої напруги СК до 3 В.

**Випробування вугілля  
в дослідних зразках суперконденсаторів**

Синтезовані вугільні матеріали було використано для виготовлення дослідних зразків СК ємністю 200 Ф\*, для яких, згідно з міжнародними стандартами МЕК [24], було проведено повний цикл випробувань, у тому числі й ресурсні випробування. В таблиці наведено сумарні характеристики цих зразків, а також для порівняння характеристики комерційно доступного

\* Партію зразків було виготовлено на дослідному виробництві ТОВ «Юнаско-Україна».

СК виробництва компанії Maxwell Technologies (США) — лідера на ринку суперконденсаторів.

Ресурсні випробування проводили, витримуючи заряджені до 2,7 В зразки СК за температури 65 °С протягом 2000 год. На рис. 6 показано залежність величин ємності і внутрішнього опору від часу витримування досліджуваних і комерційних зразків при вказаній температурі.

Отже, нами було розроблено та оптимізовано метод розвинення поруватої структури і модифікації поверхні нанопор активованих вугільних матеріалів за допомогою мікрохвильової обробки (МХО), що дозволяє істотно скоротити час підготовки високоякісних матеріалів для електродів суперконденсаторів, а також зменшити енерговитрати і втрати вугілля при виробництві.

Розроблені методики апробовано на експериментальних лабораторних і дослідно-промислових зразках суперконденсаторів ємністю до 200 Ф і показано можливість збільшення їх питомої ємності і робочої напруги. Виготовлені зразки успішно пройшли також ресурсні випробування відповідно до міжнародних стандартів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ahmadpour A., Do D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*. 1996. Vol. 34. No. 4. P. 471—479.
2. Yuen F., Hameed B. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Adv Colloid Interface Sci*. 2009. Vol. 149, No. 1-2. P. 19—27.
3. Norman L., Cha C. Production of activated carbon from coal chars using microwave energy. *Chem Eng Comm*. 1996. Vol. 140, No. 1. P. 87—110.
4. Challa S., Little W., Cha C. Measurement of the dielectric properties of char at 2.45 GHz. *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*. 1994. Vol. 29, No. 3. P. 131—137.
5. Ma J., Fang M., Li P., Zhu B., Lu X., Lau N.T. Microwave-assisted catalytic combustion of diesel soot. *Appl. Catal. A: Gener*. 1997. Vol. 159, No. 1-2. P. 211—228.
6. Komarov V.V. *Handbook of Dielectric and Thermal Properties of Materials at Microwave Frequencies*. Artech House, 2012.
7. Meredith R. *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. The Institution of Engineering and Technology, 1998.
8. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B, Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E.G., Bermúdez J.M. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Proc. Tech*. 2010. Vol. 91, No. 1. P. 1—8.
9. Duan Y., Guan H. *Microwave Absorbing Materials*. Jenny Stanford Publishing, 2016.
10. Atwater J., Wheeler Jr. Temperature dependent complex permittivities of graphitized carbon blacks at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz. *J. Mater. Science*. 2004. Vol. 39. P. 151—157.
11. Atwater J., Wheeler Jr. Complex permittivities and dielectric relaxation of granular activated carbons at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz. *Carbon*. 2003. Vol. 41, No. 9. P. 1801—1807.

12. Atwater J., Wheeler Jr. Microwave permittivity and dielectric relaxation of a high surface area activated carbon. *Applied Physics A*. 2004. Vol. 79. P. 125—129.
13. Lin H., Zhu H., Guo H., Yu L. Microwave-absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes. *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43, No. 10. P. 2697—2702.
14. Zhang L., Zhu H. Dielectric, magnetic, and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63, No. 2. P. 272—274.
15. Marland S., Merchant A., Rowson N. Dielectric properties of coal. *Fuel*. 2001. Vol. 80, No. 13. P. 1839—1849.
16. Zhang L., Mi M., Li B., Dong Y. Modification of activated carbon by means of microwave heating and its effects on the pore texture and surface chemistry. *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2013. Vol. 5, No. 5. P. 1836—1840.
17. Патент України № КМ 141210. Гоженко О.В. та ін. Спосіб розвинення поруватої структури вуглецевого матеріалу для електродів конденсатора подвійного електричного шару. Опубл. 25.03.2020.
18. Патент Китаю № ZL 2012 8 0054802. Доповане азотом активоване вугілля і спосіб допування азотом активованого вугілля. Опубл. 29.06.2016.
19. Патент України № КМ 145165. Гоженко О.В., Гоба В.Є., Лисенко А.О., Малетін А.Ю., Зелінський С.О., Стрижакова Н.Г., Малетін Ю.А. Спосіб модифікації поверхні нанопоруватого вуглецю для електродів конденсатору подвійного електричного шару. Опубл. 25.11.2020.
20. Maletin Y., Strelko V., Stryzhakova N., Zelinsky S., Rozhenko A., Gromadsky D., Volkov V., Tychina S., Gozhenko O., Drobny D. Carbon based electrochemical double layer capacitors of low internal resistance. *Energy and Environment Research*. 2013. Vol. 3, No. 2. P. 156—165.
21. Gupta M., Wong W.L. *Microwaves and Metals*. John Wiley & Sons Hoboken, 2007. P. 256.
22. Imholt T., Dyke C., Hasslacher B., Perez J.M., Price D.W., Roberts J.A., Scott J.B., Wadhawan A., Ye Z., Tour J.M. Nanotubes in microwave fields: light emission, intense heat, outgassing, and reconstruction. *Chem Mater*. 2003. Vol. 15. P. 3969—3984.
23. Стрелко В.В. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. Киев: Наукова думка, 2008. 304 с.
24. IEC 62576 Edition 1.0 2009-08. Electric double layer capacitors for use in hybrid electric vehicle. Test methods for electrical characteristics.