

УДК 544.6;621.355

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С НАНОКОМПОЗИТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КСЕРОГЕЛЯ¹

© 2022 г. Ю. М. Вольфович^а, *, А. Ю. Рычагов^а, В. Е. Сосенкин^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: yuvolf40@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 09.03.2022 г.

Было исследовано влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсаторов (СК) с нанокompозитными бумажными электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. Методом эталонной контактной порометрии была исследована пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства электродов на основе углеродной бумаги в диапазоне радиусов пор от ~ 1 до 10^5 нм. Величины площади удельной поверхности находились в пределах от 780 до 960 м²/г. Образцы содержали как гидрофильные, так и гидрофобные поры. Циклические вольт-фарадные кривые и спектры импеданса в 1 М Н₂SO₄ показали практически только заряджение двойного электрического слоя (ДЭС) без заметного влияния псевдоемкости фарадеевских реакций. При изменении скорости развертки напряжения в 100 раз величины равновесной удельной емкости изменялись незначительно от 1.25 до 1.36 раза, что свидетельствует об оптимальности пористой структуры и о доминирующем вкладе емкости ДЭС в суммарную емкость СК. Зависимости удельной объемной емкости электрода от логарифма скорости развертки напряжения носят падающий линейный характер для всех исследованных электродов. Была установлена пропорциональная зависимость удельной емкости от площади удельной поверхности электродов. Это обусловлено высокой пористостью электродов (~ 80 об. %) и регулярностью их пористой структуры. Кроме того, по оценкам от 87 до 89% доли поверхности приходились на гидрофильные, т.е. на функционирующие поры, и только от 13 до 11% — на гидрофобные поры. Была достигнута очень высокая величина удельной мощности СК 45.8 кВт/кг. Это показывает перспективность использованной данной нанокompозитной бумаги для СК.

Ключевые слова: углеродная бумага, углеродные нанотрубки, ксерогель, суперконденсатор, метод эталонной контактной порометрии, гидрофильно-гидрофобные свойства, двойной электрический слой

DOI: 10.31857/S0424857022090158

1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно общепринятому определению, сформулированному Конвеем, электрохимическими суперконденсаторами (СК) называются электрохимические устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические процессы, и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к форме соответствующих кривых для обычных электростатических конденсаторов [1]. СК подразделяются на двойнослойные кон-

денсаторы (ДСК) [1, 2], псевдоконденсаторы (ПсК) и гибридные суперконденсаторы (ГСК) [1, 2]. ДСК, основанные на заряджении двойного электрического слоя (ДЭС), содержат электроды на основе высокодисперсных углеродных материалов (ВДУМ). General Electric Company в 1957 г. впервые запатентовала ДСК. Ряд компаний начали производство СК в 1980-х гг. Первые ДСК в СССР были разработаны во ВНИИТ Н.С. Лидоренко в 1970-х гг. [3]. В настоящее время СК применяются в различных устройствах и подразделяются на два основных типа — мощностные (или импульсные), обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. Соответственно для

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

каждого типа СК существуют свои области применения. СК применяются в электромобилях, автомобилях, тепловозах — для стартерного запуска двигателей внутреннего сгорания, и в различных электронных устройствах. В электромобилях СК может применяться в комбинации с топливными элементами для форсажных режимов. Из новых областей применения нужно выделить хранение и выдачу энергии для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей, рекуперацию энергии торможения двигателей внутреннего сгорания (тепловозы, автомобили, самолеты, суда), для резервирования энергии в железнодорожном транспорте, метро и других видах общественного электротранспорта, для создания больших буферных накопителей энергии в электроэнергетике, телекоммуникационных системах, системах бесперебойного питания особо ответственных объектов, в альтернативной электроэнергетике, для замены аккумуляторных батарей на подстанциях.

В СК в качестве основы электродов используются различные высокодисперсные углеродные материалы: активированные угли (АУ), углеродные нанотрубки (УНТ), графены, аэрогели, ксерогели, сажи, шаблонные пористые угли, карбидные угли и т.д. [1, 2, 4]. Поскольку в данной работе был использован новый тип углеродных электродов, то опишем здесь кратко использованные ранее основные типы высокодисперсных углеродных электродов (ВДУЭ).

АУ являются одними из наиболее распространенных электродных материалов для СК [1, 2, 5–13]. Обычно АУ получают в процессе карбонизации и последующей активации целого ряда природных и синтетических углеродсодержащих материалов. Для приготовления АУ могут быть использованы растительное и животное сырье (древесина, сахар, кокос, скорлупа орехов, фруктовые косточки, кофе, кости и др.), минеральное сырье (торф, угли, пек, смола, кокс), синтетические смолы и полимеры. В ходе карбонизации происходит разложение исходных веществ (прекурсоров) и удаление неуглеродных элементов. В процессе газовой активации водяным паром, диоксидом углерода и кислородом при температурах 500–900°C происходит окисление, выгорание части углерода и формирование развитой пористой структуры частиц АУ. Применяют также жидкофазную активацию с применением щелочи и азотной кислоты. Измеренная методом БЭТ удельная площадь поверхности АУ находится в очень широком диапазоне от ~500 до 2500 м²/г. Методом шаблонов изготавливают как микропористые, так и мезопористые угли [14, 15]. Метод заключается в пропитке мелкопористых прекурсоров органическим растворителем (например, фурфуроловым спиртом), карбонизации его в мелких порах и в растворении прекурсора. Карбидные микропористые угли из-

готавливаются из различных карбидов (TiC, B₄C, SiC и др.) путем термообработки при температуре от 400 до 1200°C в потоке Cl₂, который растворяет металлы и кремний [16]. Углеродные аэрогели — это материалы, представляющие собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Они обладают рекордно низкой плотностью и демонстрируют ряд уникальных свойств: твердость, прозрачность, жаропрочность, чрезвычайно низкая теплопроводность [2].

УНТ являются перспективными для применения в качестве электродных материалов СК [17–35]. Их отличительными чертами являются не только большая площадь открытой поверхности и разные пространства для хранения ионов электролита, но также их высокая электропроводность. В [18] для ДСК на основе одностенных УНТ (ОСУНТ) в сернокислотном электролите были получены высокие мощностные характеристики — более 20 кВт/кг при очень высоких плотностях тока, до нескольких сотен А/г. Такие высокие мощностные характеристики объясняются регулярной структурой пор.

В последнее время в качестве перспективных электродных материалов для СК стали использовать графены и их производные [25–30]. Были обнаружены замечательные свойства графенов, которые открывают широкие возможности их применения в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в СК. Единичный слой графенового листа обеспечивает удельную внешнюю поверхность вплоть до 2675 м²/г, доступную для жидкого электролита. Графеновые слои образуют пластинки из нескольких единичных графеновых слоев, в результате чего доступная для электролита поверхность уменьшается. Тем не менее, в последнее время были получены хорошие результаты для СК с графеновыми электродами. Восстановленный оксид графена (ВОГ) = (rGO), обладающий электропроводными свойствами, был получен по модифицированному методу Хаммерса [27].

В настоящее время основным материалом для изготовления электродов СК являются АУ. Отличительной характеристикой АУ является их высокая удельная поверхность, которая достигает в пределе ~2600 м²/г, что позволяет получать при низких скоростях развертки потенциала (w) равновесную удельную емкость ДЭС до 260 Ф/г. Одним из больших недостатков электродов на основе АУ является то, что они не прессуются. Поэтому для изготовления электродов используют порошок АУ, в который добавляют в качестве связующего непроводящие и гидрофобные полимеры: ~10% порошка или суспензии политетрафторэтилена, затем перемешивают, прессуют и спекают. Однако полученные таким образом электроды имеют ряд недостатков: низкую элект-

тронную проводимость и увеличение гидрофобности электродов. Все эти факторы и определяют значительное падение мощности электрода с увеличением скорости зарядно-разрядного процесса; причем последний фактор проявляется для водных электролитов. Другим вариантом АУ-электродов является использование АУ-тканей, например CN900 (Kuraray Co.) [31]. Недостатками таких тканей являются дороговизна, а также большая толщина (>0.6 мм), которая снижает емкостные характеристики этих электродов при больших скоростях зарядно-разрядных процессов. Для того чтобы преодолеть недостатки пресованных электродов из АУ, необходимо было уметь изготовить электроды из него в виде монолитного образца. Такая возможность появилась после открытия технологии получения углеродных аэрогелей в [32], которая использует АУ, полученные из полимеров. По этой технологии вначале готовится аквагель полимеризацией резорцин-формальдегидной смолы в водном растворе, и далее его высушивают до органического аэрогеля. В [33] был приготовлен нанокompозит из резорцин-формальдегидной смолы с добавлением 2.5% оксида графита. Затем нанокompозит карбонизовали и активировали водяным паром.

Важно, что углеродные материалы, в отличие от всех других материалов, имеют гидрофильные и гидрофобные поры [2, 34–36]. Исследовать гидрофильно-гидрофобные свойства ВДУМ, существенно влияющие на электрохимические характеристики СК с водными электролитами, дает возможность метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [34, 35], который позволяет измерять кривые распределения пор по радиусам в максимальном по сравнению с другими методами диапазоне от ~ 1 нм до 100 мкм, т.е. в интервале 5 порядков величины. МЭКП признан IUPAC [37].

Одной из важнейших задач в области суперконденсаторов является установление влияния пористой структуры углеродных электродов на их электрохимические, прежде всего емкостные, характеристики. Для ДСК емкость двойного электрического слоя в идеале должна быть пропорциональна удельной площади поверхности (УП). Однако, сложность ситуации состоит в том, что ВДУМ имеют очень широкий диапазон размеров пор, включающий микропоры, мезопоры и макропоры, и каждый из этих видов пор по-разному влияет на величину емкости. Чаще всего основной вклад в УП вносят микропоры, однако при достаточно высоких скоростях заряда и разряда эти процессы в них, в отличие от мезопор, не успевают произойти вследствие малых скоростей диффузии ионов. Макропоры же практически не вносят вклад в УП, однако они вносят существенный вклад в эффективную электропроводность электролита вследствие того, что объемная доля

этих пор в электродах обычно достаточно велика [34, 35]. Ситуация для СК с водными электролитами еще более усложняется вследствие наличия в АУ гидрофобных пор. По всем указанным ранее причинам, не смотря на многочисленные попытки, не была установлена однозначная связь между емкостными характеристиками и пористой структурой [2, 7–9, 13, 15]. Кроме вышеперечисленных факторов, мешавших ранее решению данной проблемы, важно было использовать для исследований достаточно тонкие электроды с высокой объемной пористостью и без гидрофобного связующего.

Целью данной работы было установление влияния на электрохимические характеристики СК пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств электродов нового типа из углеродной бумаги из нанокompозита на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. Для облегчения выполнения данной задачи были взяты достаточно тонкие электроды на основе углеродной бумаги с высокой пористостью и без гидрофобного связующего.

2. МАТЕРИАЛЫ

Бумагу из нанокompозита УНТ/резорцин-формальдегидный ксерогель изготовили в ИПХФ РАН, Черноголовка, под руководством А.В. Крестинина. В качестве исходных материалов использовали продукт TUBALL[®] производства компании OCSiAl, который являлся исходным продуктом синтеза углеродных нанотрубок [38, 39]. Кроме того, использовали раствор резорцина (R) и формальдегида (F) в воде, так что концентрация УНТ в растворе оставалась приблизительно равной 1 мг/мл. При этом выдерживалось мольное отношение $R/F = 0.5$.

Основные данные электродов:

№ 247: Плотность 0.36 г/см³, толщина 0.26 мм, $(R + F)/CNT = 102$.

№ 251: Плотность 0.32 г/см³, толщина 0.175 мм, $(R + F)/CNT = 408$.

№ 269: Плотность 0.44 г/см³, толщина 0.17 мм, $(R + F)/CNT = 204$.

Намного меньшие толщины этих электродов на основе бумаги по сравнению с толщинами АУ-тканей (>0.6 мм) [31] являются их существенным преимуществом при использовании больших скоростей заряжения–разряжения СК. При больших скоростях согласно теории пористых электродов тонкие электроды прорабатываются на всю толщину в отличие от более толстых электродов [40, 41]. Кроме того, достоинствами данных бумажных электродов было отсутствие гидрофобного связующего (ПТФЭ), которое существенно повышает долю гидрофобных пор.

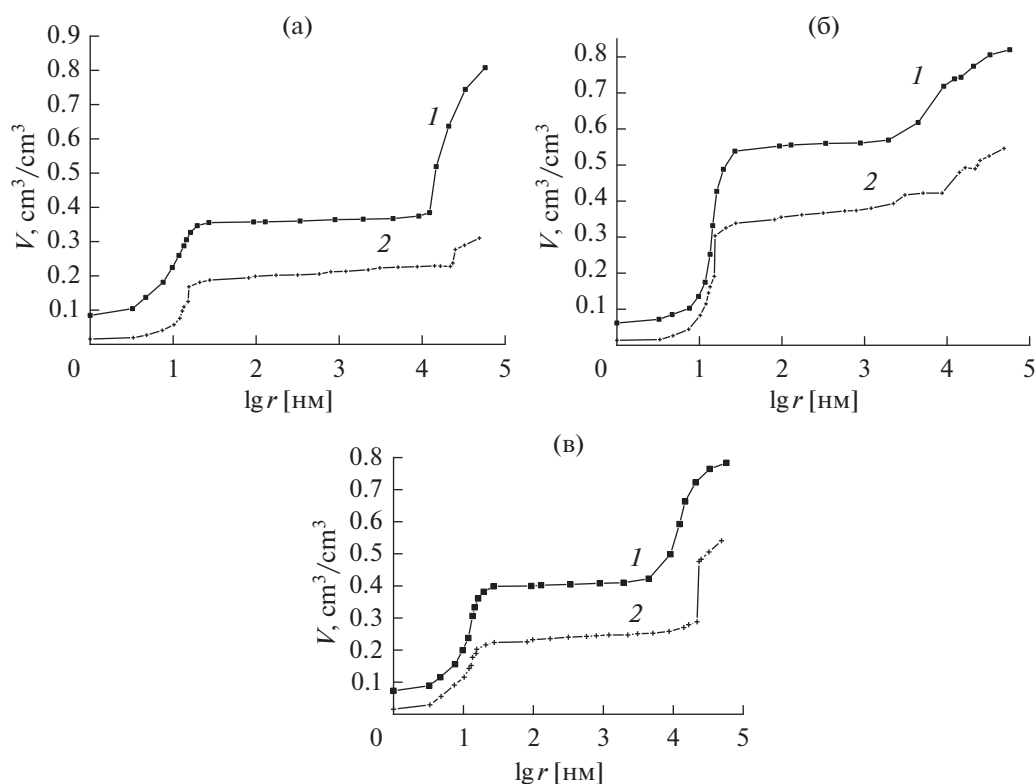


Рис. 1. (а) Интегральные кривые распределения пор по радиусам для электрода № 247, измеренные октаном (1) и водой (2). (б) Интегральные кривые распределения пор по радиусам для электрода № 251, измеренные октаном (1) и водой (2). (в) Интегральные кривые распределения пор по радиусам для электрода № 269.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств был использован метод эталонной контактной порометрии [34, 35], который позволяет измерять кривые распределения объема и поверхности пор по радиусам в максимальном по сравнению с другими методами диапазоне от ~ 1 нм до 100 мкм, т.е. в интервале 5 порядков величины. Для исследования всех пор в качестве измерительной жидкости использовался октан, который практически идеально смачивает все материалы, а для исследования гидрофильных пор использовалась вода. Погрешность МЭКП около 1% [34].

Электрохимические исследования проводились во фторопластовой ячейке фильтр-прессной конструкции по трехэлектродной схеме [31]. В качестве электрода сравнения использовался ртутно-сульфатный электрод в рабочем растворе серной кислоты. Электролит — водный раствор 1 М H_2SO_4 . Все потенциалы пересчитывали относительно обратимого водородного электрода в том же растворе (о. в. э.). Исследования суперконденсаторов (измерения циклических вольт-фарадных (ЦВФ) кривых и импедансные измерения) проводились в симметричной ячейке, собранной из двух одинаковых электродов (диаметром

16.5 мм), разделенных сепаратором (толщиной 160 мкм) из нетканого полипропилена. Токосъемниками являлась графитовая фольга из терморасширенного графита, пропитанная церезином. Электрохимическая группа сжималась между силовыми пластинами из полированной меди. Давление сжатия около $2 \text{ кг}/\text{см}^2$ (площади электродов). Перед емкостными и импедансными измерениями проводилось предварительное циклирование. Для расчета емкости в фарадах (C) величина тока (I) делилась на скорость развертки потенциала или напряжения (w); $C = I/w$. Приведенные в статье циклические вольт-фарадные кривые получены путем усреднения из трех измерений.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Порометрические результаты

На рис. 1а–1в приведены интегральные кривые распределения пор по радиусам по отдельности для электродов №№ 247, 251 и 269, измеренные октаном (кривая 1) и водой (кривая 2), а на рис. 2а и 2б — дифференциальные (рис. 2а) и интегральные (рис. 2б) кривые распределения пор по радиусам для электродов №№ 247, 251 и 269.

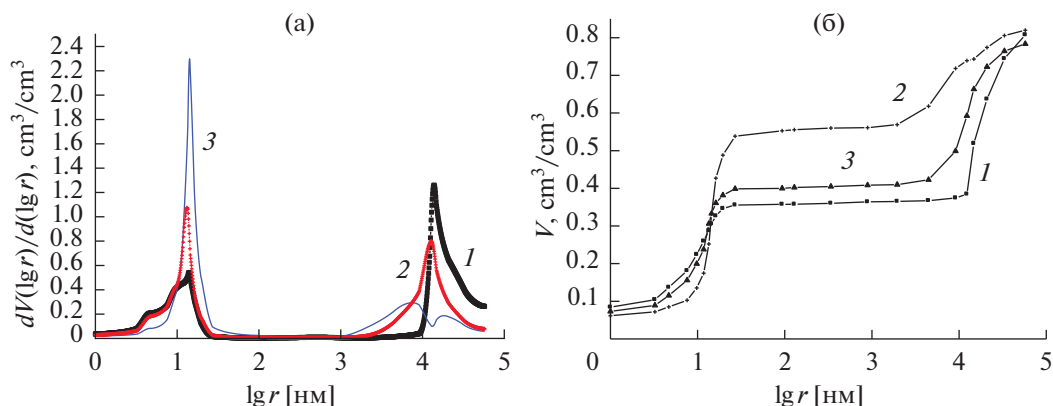


Рис. 2. (а) Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам, измеренные по октану для электродов 247 (1), 251 (2) и 269 (3). (б) Интегральные кривые распределения пор по радиусам, измеренные по октану для электродов 247 (1), 251 (2) и 269 (3).

Из этих рисунков можно сделать следующие выводы:

1. Все исследуемые электроды имеют очень широкий спектр радиусов пор (r) от $r < 1$ нм до $r = 100$ мкм, т.е. в диапазоне более 5 порядков, и содержат микропоры с $r < 1$ нм, мезопоры с $1 < r < 20$ нм и макропоры с интервалом r от 100 нм до 100 000 нм. Поэтому на всех порометрических рисунках радиусы приведены в логарифмической шкале.

2. Все электроды имеют бипористый характер структуры со ступеньками (максимумами на дифференциальных порометрических кривых (см. рис. 2а) при $r \sim 15$ нм и при $r \sim 20000$ нм.

3. Все исследованные электроды имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры (см. табл. 1).

4. Все электроды имеют сходную пористую структуру. В частности, оба соответствующих пика на рис. 2а для всех электродов расположены при одинаковых радиусах.

В табл. 1 приведены полученные методом эталонной контактной порометрии основные характеристики пористой структуры исследованных электродов, где $S_{\text{полн}}$ — полная площадь удельной поверхности, $V_{\text{сум}}$ — суммарная пористость, $V_{\text{фил}}$ — относительный объем гидрофильных пор, $V_{\text{фоб}}$ — относительный объем гидрофобных пор, $V_{\text{фоб}} =$

$V_{\text{сум}} - V_{\text{фил}}$, θ^* — средний краевой угол смачивания водой (рассчитывались из рис. 1а–1в, согласно [34]).

Из табл. 1 можно сделать следующие выводы:

1. Величины полной площади удельной поверхности довольно велики и находятся в интервале от 778 до 958 $\text{м}^2/\text{г}$.

2. Величины суммарной пористости очень близки между собой (от 0.78 до 0.82 $\text{см}^3/\text{см}^3$) и довольно велики, что является одним из достоинств этих электродов, поскольку обеспечивает высокую эффективную ионную проводимость.

3. Несмотря на довольно большую гидрофобную пористость, следует учесть, что большинство объема гидрофобных пор приходится на макропоры, которые не дают никакого вклада в суммарную площадь удельной поверхности.

4. Величины краевых углов смачивания водой θ^* близки между собой: от 71° до 77° .

3.4. Электрохимические характеристики симметричного суперконденсатора с электродами из углеродной бумаги

На рис. 3а–3в приведены циклические вольтамперные кривые (полная емкость конденсатора, приведенная на площадь видимой поверхности) в электролите 1 М H_2SO_4 для симметричных СК с

Таблица 1. Характеристики пористой структуры исследованных электродов

№ электрода	$S_{\text{полн}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{сум}}$, $\text{см}^3/\text{см}^3$	$V_{\text{фил}}$, $\text{см}^3/\text{см}^3$	$V_{\text{фоб}}$, $\text{см}^3/\text{см}^3$	θ^* , град
247	958	0.81	0.31	0.50	77
251	812	0.82	0.55	0.27	71
269	778	0.78	0.54	0.24	76

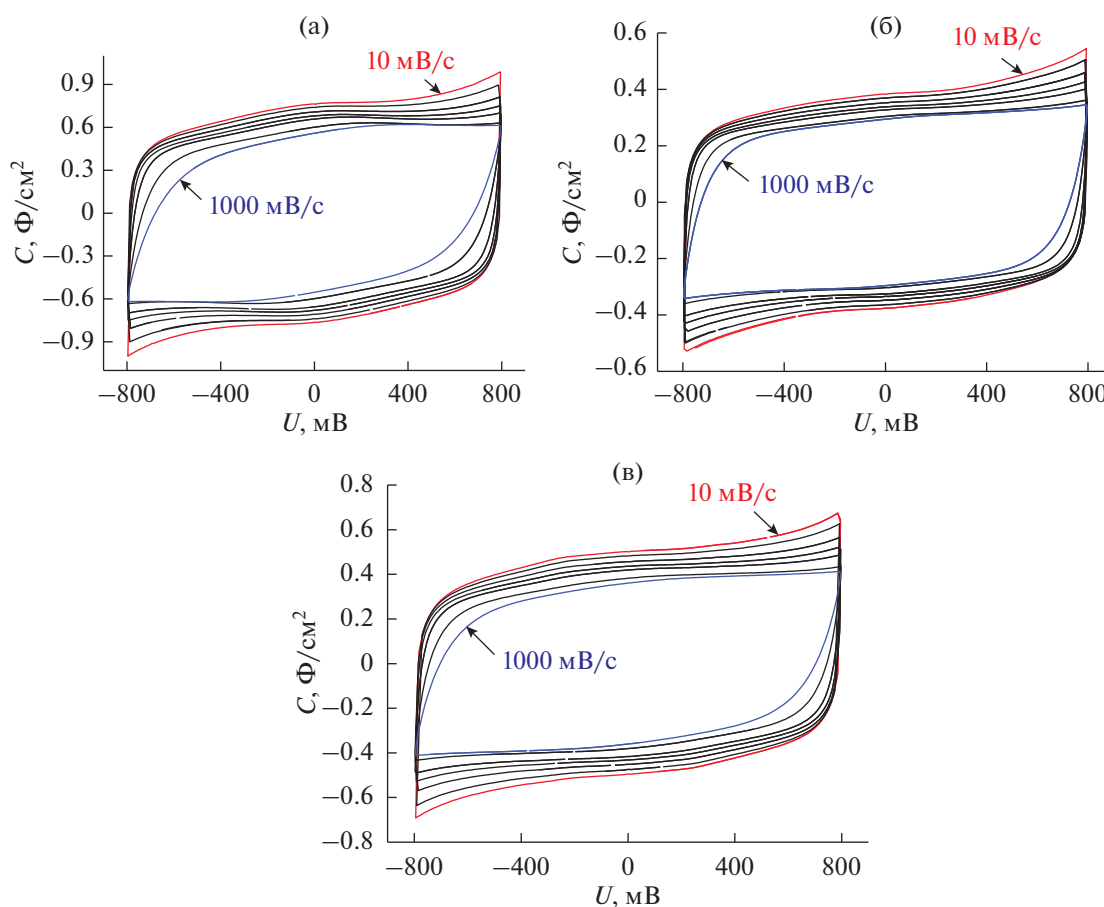


Рис. 3. (а) ЦВФ-кривые для симметричного конденсатора с электродами 247. (б) ЦВФ-кривые для симметричного конденсатора с электродами 251. (в) ЦВФ-кривые для симметричного конденсатора с электродами 269.

разными электродами, измеренные в широком диапазоне величин развертки напряжения от $w = 10$ до 1000 мВ/с. Как видим, во всех случаях кривые имеют близкую к прямоугольной форму, что указывает на практическое отсутствие вклада pseudоемкости в емкость ДСК.

На рис. 4а и 4б приведены зависимости удельной емкости на вес одного электрода (рис. 4а) и на объем одного электрода (рис. 4б) от десятичного логарифма скорости развертки напряжения для разных электродов. Следует отметить, что использование удельной емкости на вес электрода и на объем электрода важно для различных практических применений суперконденсаторов.

Из рис. 4а и 4б можно сделать следующие выводы:

1. При изменении скорости развертки напряжения w в 100 раз величины удельной емкости изменяются незначительно, всего лишь в 1.25–1.36 раз. Это свидетельствует об оптимальности пористой структуры, что обусловлено следующими причинами: (а) оптимальностью и регулярностью пористой структуры композитных электро-

дов из нанобумаги, прежде всего высокой объемной пористостью от 78 до 81 об. % (см. табл. 2) и четким бипористым характером структуры (см. два острых пика на рис. 2а), а также (рис. 2б) малыми толщинами электродной бумаги.

2. Для зависимостей удельной емкости на вес электрода наиболее высокие характеристики во всем диапазоне величин w с большим отрывом демонстрирует электрод № 247, а для зависимостей удельной емкости на объем электрода электрод № 247 также и показывает существенное преимущество по сравнению с электродом № 251 и незначительное преимущество по сравнению с электродом № 269.

3. Из рис. 4б видно, что зависимости удельной емкости на объем одного электрода от десятичного логарифма скорости развертки напряжения носят падающий линейный характер для всех электродов, что согласуется с теорией пористых электродов [41]. Этот тип зависимости можно в дальнейшем учитывать для практических целей при создании новых СК.

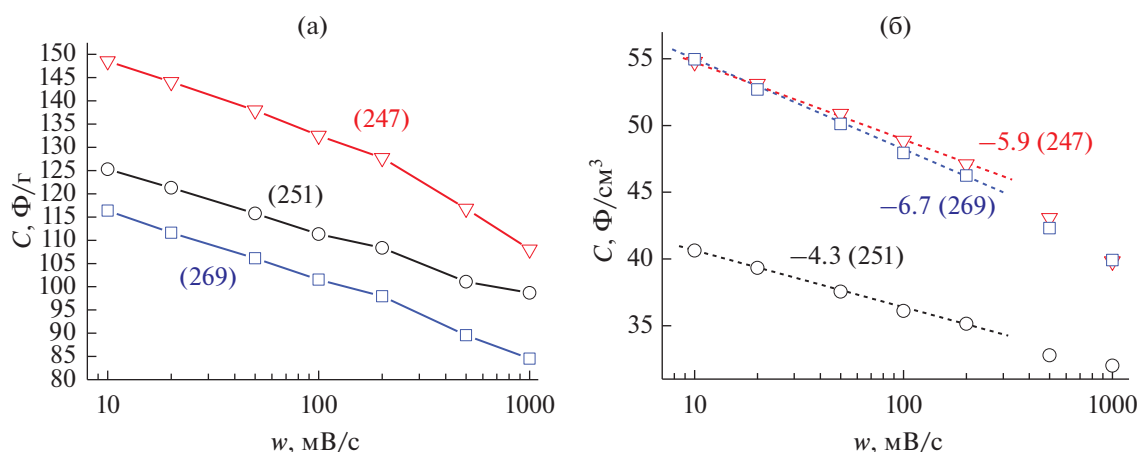


Рис. 4. (а) Зависимости удельной емкости (на вес одного электрода) от десятичного логарифма скорости развертки напряжения для электродов 247, 251 и 269. (б) Зависимости удельной емкости (на объем одного электрода) от десятичного логарифма скорости развертки напряжения для электродов 247, 251 и 269. На графике показаны коэффициенты, характеризующие наклон линейных участков.

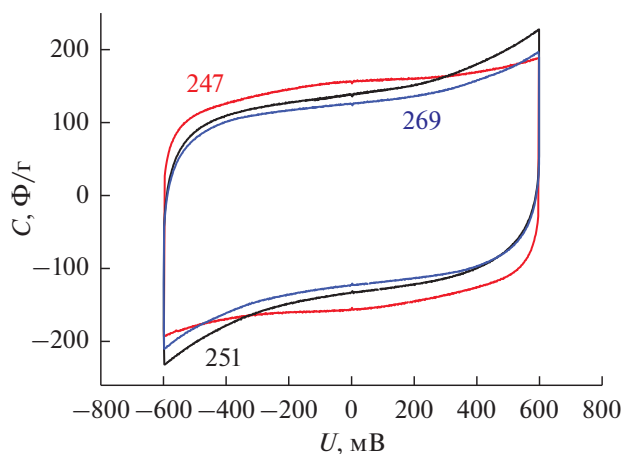


Рис. 5. ЦВФ-кривые для симметричного конденсатора для электродов №№ 247, 251 и 269 в электролите 1 М H_2SO_4 , при скорости развертки напряжения 1 мВ/с.

На рис. 5 приведены циклические вольт-фарадные кривые для симметричного конденсатора (удельная емкость одного электрода, приведенная на массу) для различных композитных электродов в электролите 1 М H_2SO_4 , при скорости развертки напряжения $w = 1$ мВ/с. При такой ми-

нимальной величине w эти кривые носят равновесный характер.

Из формы ЦВФ-кривых на рис. 5 видно, что в отрицательной и положительной (по напряжению) областях этих кривых имеет место небольшой вклад pseudocapacitance, а в области, близкой к $U = 0$, имеет место идеальная емкость двойного электрического слоя. Поэтому мы измерили величины удельной емкости ДЭС при $U = 0$. Эти величины (C) были помещены в табл. 2. Далее величины удельной емкости для электродов №№ 251 и 269 (C_i) были поделены на величину удельной емкости для электрода № 247 и получены соотношения (C_i/C_{247}). Кроме того, были получены соответствующие соотношения для площади удельной поверхности (S_{oct}), измеренной по октану (S_i/S_{247}). Здесь следует объяснить использование величин S_{oct} , которые получены для всей поверхности, в то время, как электрохимические зарядно-разрядные процессы протекают на гидрофильной поверхности. Однако, учитывая близость между собой величин среднего краевого угла смачивания водой для всех использованных электродов (см. табл. 1), мы посчитали, что в первом приближении у всех исследованных электродов в водных электролитах смачивается оди-

Таблица 2. Основные емкостные и структурные характеристики электродов

№ электрода	C , Ф/г	C_i/C_{247}	S_{oct} , м ² /г	S_i/S_{247}	C_i/S_i , мкФ/см ²
247	155	1	958	1	16.0
251	131	0.85	812	0.85	16.1
269	121	0.78	778	0.81	15.6

наковая доля поверхности. И действительно, оказалось, что соотношения C_i/C_{247} близки к соотношениям S_i/S_{247} . Это подтверждает известный факт, что равновесная емкость ДЭС при очень малых величинах w (в нашем случае при $w = 1$ мВ/с) пропорциональна функционирующей площади удельной поверхности [1].

Далее были рассчитаны величины удельной емкости на единицу площади поверхности (C_i/S_i). Оказалось, что эти величины довольно близки между собой (от 15.6 до 16.1 мкФ/см²). Эти величины можно сравнить с классической удельной емкостью ДЭС в концентрированных водных растворах для гладкой платины (которая, как известно, является гидрофильной), равной 18 мкФ/см² [42]. Практически такая же величина приводится в [43] и для висмутового электрода. Разделив величины (C_i/S_i) на 18 мкФ/см², получаем для исследованных электродов величины от 87 до 89%, что можно считать приблизительно оценками функционирующих долей поверхности, приходящихся на гидрофильные поры. Остальные от 13 до 11% долей приходится на гидрофобные поры.

На рис. 6 приведены рассчитанные из электрохимических данных диаграммы Рагона в координатах удельная мощность—удельная энергия на единицу объема для исследованных электродов.

Из этой диаграммы видно, что для области токов (от 0.1 до 1 А/см²), в которой проводились гальваностатические испытания ячеек, зависимость удельной мощности от удельной энергии могут быть описаны прямыми линиями. Лучшими электрическими характеристиками обладает симметричный СК с электродами № 247, с наклоном зависимости -7.1 и предельной мощностью (полученной экстраполяцией на нулевую энергию) 25.8 Вт/см³. Экспериментально достигнутая максимальная удельная мощность для электрода № 247 равна 16.5 Вт/см³. С учетом величины плотности этих электродов 0.36 г/см³, получаем очень высокую величину 45.8 кВт/кг. Несмотря на то, что средние характеристики электрода № 251 ниже характеристик электрода № 247, наклон зависимости (рис. 6) для № 251 оказывается -8.7 , что приводит к равенству предельных мощностей, для электродов № 251 и № 247. Различия в поведении этих электродов могут быть объяснены, в первую очередь, более высокой пористостью электрода № 251 (см. табл. 1), что может говорить о преимуществах этого электрода для импульсных режимов разряда.

Характер спектра импеданса всех изученных образцов оказался очень близок между собой в пределах погрешности, связанной со сборкой ячеек. По этой причине особенности импедансного поведения композитных материалов (R + F)/CNT (см. раздел 2) исследовались на образце 247, показав-

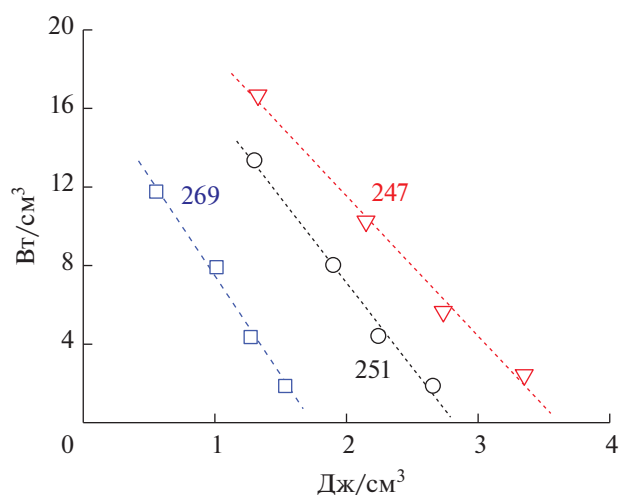


Рис. 6. Диаграмма Рагона для удельных характеристик, рассчитанных на объем двух электродов симметричного конденсатора с электролитом 1 М Н₂SO₄.

шем наилучшие характеристики на стадии потенциодинамических и гальваностатических испытаний.

Собственный импеданс ячейки (без электрохимической группы) не превышал 20 мОм. Перед сборкой ячейки электроды и сепаратор выдерживались в электролите (1 М Н₂SO₄) в течение недели. Снятия спектров импеданса проводились после длительной (не менее 1 ч) стабилизации напряжения ячейки.

На рис. 7 показана диаграмма Найквиста при двух напряжениях ячейки с амплитудой импеданса 10 мВ. Анализ формы спектров импеданса показывает емкостной тип поведения электродов с небольшим отклонением от вертикальной линии, характерной для импеданса идеальной емкости. Это полностью согласуется с формой приведенных выше ЦВФ-кривых. Как правило, такие небольшие отклонения от вертикальной линии связаны с медленными процессами перераспределения заряда на труднодоступных внутренних поверхностях. Эффект неравномерности заряжения поверхностей наиболее ярко проявляет себя в области низких частот, усиливаясь с ростом заполнения двойного электрического слоя, что хорошо проявляется на рис. 7. Интерес представляет то, что при сравнении высоко- и среднечастотных областей спектра (вкладка на рис. 7) проявляет себя обратный эффект, приводящий к снижению действительной составляющей импеданса.

Сравнение действительных составляющих импеданса в координатах диаграммы Боде позволяет выделить характерную частоту, для которой наблюдается переход от положительных к отри-

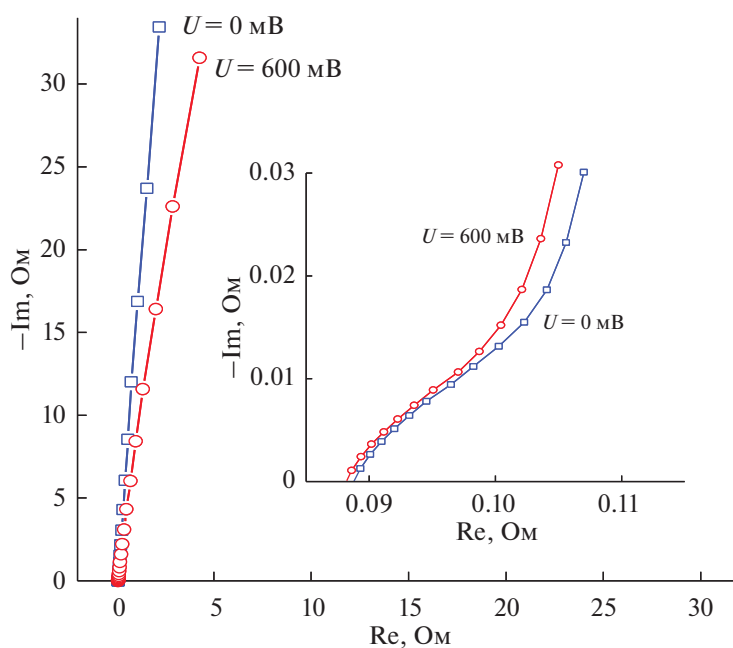


Рис. 7. Сравнение диаграмм Найквиста, полученных для: разряженного ($U = 0$) и частично заряженного ($U = 600 \text{ мВ}$) состояний ячейки СК. На вкладке показан увеличенный фрагмент высокочастотной области спектра.

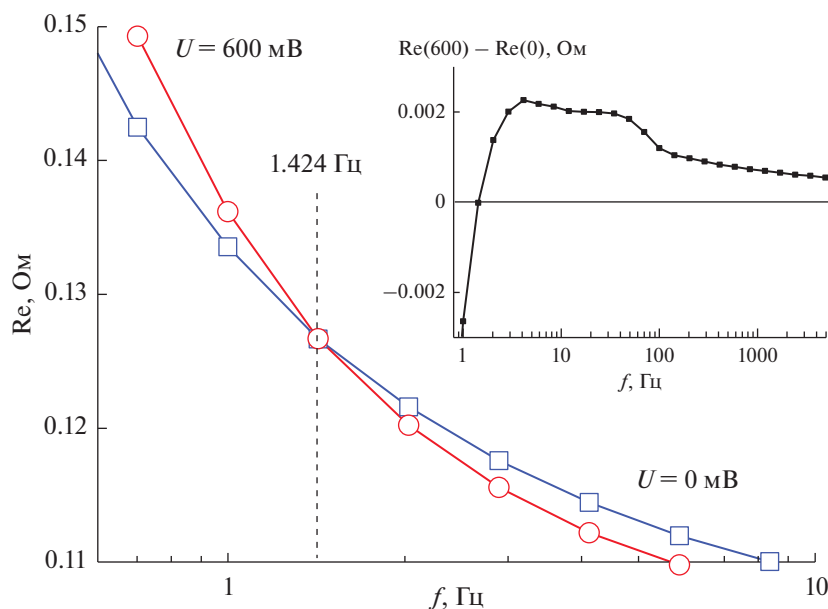


Рис. 8. Сравнение зависимостей действительных составляющих импеданса от логарифма частоты, полученных для разряженного и частично заряженного состояний ячейки конденсатора. На вкладке показана разностная кривая для более широкого интервала частот.

цательным отклонениям действительной составляющей импеданса при зарядке ячейки (рис. 8). В данном случае за положительные отклонения принято снижение сопротивления для одинаковых частот. Величина положительных от-

клонений в области средних частот имеет достаточно сложный характер (вкладка на рис. 8). На вкладке в рис. 8 показана зависимость разности действительных составляющих импеданса от логарифма частоты для двух напряжений ячейки,

позволяющая выделить область частот с максимальными положительными отклонениями.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было исследовано влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсаторов с тремя нанокompозитными бумажными электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. Для облегчения выполнения данной задачи были взяты достаточно тонкие электроды на основе углеродной бумаги с высокой пористостью и без гидрофобного связующего типа ПТФЭ. Методом эталонной контактной порометрии была исследована пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства электродов на основе углеродной бумаги в диапазоне радиусов пор от ~ 1 до 10^5 нм. Величины площади удельной поверхности находились в пределах от 780 до 960 м²/г. Образцы содержали как гидрофильные, так и гидрофобные поры.

Циклические вольт-фарадные кривые и спектры импеданса в 1 М Н₂SO₄ показали практически только заряджение двойного электрического слоя без заметного влияния псевдоёмкости фарадеевских реакций. При изменении скорости развертки напряжения в 100 раз величины равновесной удельной ёмкости изменялись незначительно, всего лишь в 1.25–1.36 раза. Это свидетельствует об оптимальности пористой структуры и о доминирующем вкладе ёмкости ДЭС в суммарную ёмкость СК. Зависимости удельной объёмной ёмкости электрода от логарифма скорости развертки напряжения носят падающий линейный характер для всех исследованных электродов. Было также установлено, что зависимости удельной мощности от удельной энергии носят падающий линейный характер.

Была установлена связь между удельной ёмкостью электродов и их пористой структурой, а именно была установлена пропорциональная зависимость удельной ёмкости от площади удельной поверхности электродов. Это обусловлено высокой пористостью электродов (~ 80 об. %) и регулярностью их пористой структуры. Кроме того, по нашим оценкам от 87 до 89% доли поверхности приходились на гидрофильные, т.е. на функционирующие сернокислотном электролите поры, и только от 13 до 11% – на гидрофобные поры. Была достигнута очень высокая величина удельной мощности СК 45.8 кВт/кг. Это показывает перспективность использованной данной нанокompозитной бумаги для суперконденсаторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.В. Крестинина за предоставленные образцы углеродной бумаги из нанокompозита

на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway, B., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Berlin: Springer Science & Business Media, Germany, 2013.
2. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors*, N.Y.: Jhon Wiley & Sons Inc. Publisher, 2015.
3. Лидоренко, Н.С. Аномальная электрическая ёмкость и экспериментальные модели гиперпроводимости. *Докл. АН СССР*. 1974. Т. 216. С. 1261.
4. Вольфович, Ю.М. Электрохимические суперконденсаторы (обзор). *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 197.
5. Miller, J.R., Engineering electrochemical capacitor applications, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 726.
6. Park, S.J. and Kim, B.J., Carbon materials for electrochemical capacitors, *Carbon Science*, 2005, vol. 6, p. 257.
7. Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P.L., Gogotsi, Y., and Simon, P., Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 2730.
8. Gryglewicz, G., Machnikowski, J., Lorenc-Grabowska, E., Lota, G., and Frackowiak, E., Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 1197.
9. Wang, L., Fujita, M., and Inagaki, M., Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 1197.
10. Тарасевич, М.Р. *Электрохимия углеродных материалов*. М.: Наука, 1984.
11. Тарковская, И.А. *Окисленный уголь*. 1981. Киев: Наукова думка, 1981. 198 с.
12. Ермакова, А.С., Попова, А.В., Чайка, М.Ю., Кравченко Т.А. Окислительно-восстановительная функционализация углеродных электродов электрохимических конденсаторов. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 687. [Ermakova, A.S., Popova, A.V., Chayka, M.Yu., and Kravchenko, T.A., Redox Functionalization of Carbon Electrodes of Electrochemical Capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 608.]
13. Соляникова, А.С. (Ермакова, А.С.), Чайка, М.Ю., Парфенов, В.А., Кирик, С.Д., Кравченко, Т.А. Активация мезоструктурированных электродных ма-

- териалов электрохимических конденсаторов. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 863. [Solyanikova, A.S., Chayka, M.Yu., Parfenov, V.A., Kirik, S.D., and Kravchenko, T.A., Activation of Mesoporous Electrode Materials for Electrochemical Capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 764.]
14. Inagaki, M., Konno, H., and Tanaike, O., Carbon materials for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 7880.
 15. Nishihara, H., Itoi, H., Kogure, T., Hou, P., Touhara, H., Okino, F., and Kyotani, T., Chem., Investigation of the ion storage/transfer behavior in an electrical double layer capacitor by using ordered microporous carbons as model materials, *Cemistry Eu. J.*, 2009, vol. 15, p. 5355.
 16. Рычагов, А.Ю., Вольфович, Ю.М., Воротынцев, М.А., Квачева, Л.Д., Конев, Д.В., Крестинин, А.В., Кряжев, Ю.Г., Кузнецов, В.Л., Кукушкина, Ю.А., Мухин, В.М., Соколов, В.В., Червонобродов, С.П. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов. *Электрохим. энергетика*. 2012. Т. 12. С. 167.
 17. Yang, X., Fei, B., Ma, J., Liu, X., Yang, S., Tian, G., Jiang, Z., Yang, S., Tian, G., and Jiang, Z., Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogel by pyrolysis of regenerated bamboo cellulose aerogels as supercapacitor electrodes, *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 180, p. 385.
 18. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Крестинин, А.В. Силовой электрохимический суперконденсатор на основе углеродных нанотрубок. *Электрохим. энергетика*. 2008. Т. 8. С. 106.
 19. Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., and Wei, F., Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 467.
 20. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Ефимов, О.Н., Осмаков, М.И., Селиверстов, А.Ф. Измерение разными методами удельной поверхности углеродных наноматериалов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1222. [Volkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., Efimov, O.N., Os'makov, M.I., and Seliverstov, A.F., Measuring the Specific Surface Area of Carbon Nanomaterials by Different Methods, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 1099.]
 21. Dong, B., He, B.L., Xu, C.L., and Li, H.L., Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2007, vol. 143, p. 7.
 22. Wang, J., Xu, Y., Chen, X., and Sun, X., Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole composite films, *Composites Science and Technology*, 2007, vol. 67, p. 2981.
 23. Dong, B., He, B.L., Xu, C.L., and Li, H.L., Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2007, vol. 143, p. 7.
 24. Honda, Y., Takeshige, M., Shiozaki, H., Kitamura, T., Yoshikawa, K., Chakrabarti S., Suekane, O., Pan, L., Nakayama, Y., Yamagata, M., and Ishikawa, M., Vertically aligned double-walled carbon nanotube electrode prepared by transfer methodology for electric double layer capacitor, *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, p. 1580.
 25. Chee, W.K., Lim, W.K., Zainal, H.N., Huang, Z., Harrison, N.M., and Andou, Y., Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 4153.
 26. Eftekhari, A., Shulga, Y.M., Baskakov, S.A., and Gutsev, G.L., Graphene oxide membranes for electrochemical energy storage and conversion, *Intern. J. Hydrogen energy*, 2018, vol. 43, p. 2307.
 27. Shulga, Yu.M., Baskakova, S.A., Baskakova, Yu.V., Lobach, A.S., Kabachkov, Volkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N.Yu., Nefedkin, S.I., Kumar, Y., and Michtchenko, A., Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors, *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 730, p. 88.
 28. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Lobach, A.S., Volkovich, Yu.M., Sosenkin, N.Y., Shulga, Parkhomenko, Y.N., Michtchenko, A., and Kumar, Y., Hybrid porous carbon materials derived from composite of humic acid, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 245, p. 24.
 29. Кряжев, Ю.Г., Вольфович, Ю.М., Мельников, И.П., Рычагов, А.Ю., Тренихин, М.В., Солодовниченко, В.С., Лихолобов, В.А. Синтез и исследование электрохимических свойств нанокомпозита с графеноподобными частицами, встроенными в высокопористую углеродную матрицу. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. С. 422. [Kryazhev, Yu.G., Volkovich, Yu.M., Mel'nikov, V.P., Rychagov, A.Yu., Trenikhin, M.V., Solodovnichenko, V.S., and Likhilobov, V.A., Synthesis and study of electrochemical properties of nanocomposites with graphene-like particles integrated into a high-porosity carbon matrix, *Protection of Metals and Phys. Chem. Surfaces*, 2017, vol. 53, p. 422.]
 30. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Volkovich, Yu.M., Shulga, N.Yu., Skryleva, E.A., Parkhomenko, Y.N., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Rychagov, A.Y., Sosenkin, V.E., and Kovalev, I.D., Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, p. 722.
 31. Volkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhlin, A.A., and Bagotsky, V.S., Supercapacitor carbon electrodes with high capacitance, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 1351.
 32. Pekala, R.W., Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, 1989, vol. 24, p. 3221.
 33. Ramos-Fernandez, G., Canal-Rodriguez, M., Arenillas, A., Menendez, J.A., Rodriguez-Pastor, I., and Martin-Gullon, I., Determinant influence of the electrical conductivity versus surface area on the performance of graphene oxide-doped carbon xerogel supercapacitors, *Carbon*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.025>
 34. Volkovich, Yu.M., Filippov, A.N., and Bagotsky, V.S., *Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology*, London: Springer Publisher, 2014.

35. Volfkovich, Yu.M. and Sosenkin, V.E., Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics, *Russian Chem. Rev.*, 2012, vol. 81, p. 936.
36. Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Mayorova, N.A., Rychagov, A.Y., Baskakov, S.A., Kabachkov, E.N., Korepanov, V.I., Dremova, N.N., Baskakova, Y.V., and Shulga, Yu.M., PTFE/rGO Aerogels with Both Superhydrophobic and Superhydrophilic Properties for Electrorreduction of Molecular Oxygen, *ENERGY & FUELS*, 2020, vol. 34, p. 7573.
37. Rouquerol, J., Baron, G., Denoyel, R., Giesche, H., Groen, J., Klobes, P., Levitz, P., Neimark, A.V., Rigby, S., Skudas, R., Sing, K., Thommes, M., and Unger, K., Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2012, vol. 84, p. 107.
38. <https://ocsial.com>
39. Krestinin, A.V., Dremova, N.N., Knerel'man, E.I., Blinova, L.N., Zhigalina, V.G., and Kiselev, N.A., Characterization of SWCNT Products Manufactured in Russia and the Prospects for Their Industrial Application, *Nanotechnologies in Russia*, 2015, vol. 10, p. 537.
40. Чизмаджев, Ю.А., Маркин, В.С., Тарасевич, М.Р., Чирков, Ю.Г. *Макрокинетика процессов в пористых средах*. М.: Наука, 1971.
41. Гуревич, И.Г., Вольфкович, Ю.М., Багоцкий, В.С. *Жидкостные пористые электроды*. Минск: Наука и техника, 1974.
42. Фрумкин, А.Н., Багоцкий, В.С., Кабанов, Б.Н., Иофа, З.А. *Кинетика электродных процессов*. М.: Наука, 1952.
43. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*. М.: Химия, 2001.