

УДК 541.64+ 544.6+546.26+621.35

ХАРАКТЕРИСТИКИ СИЛОВОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ КОМПОЗИТНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОБУМАГИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО КСЕРОГЕЛЯ

© 2024 г. А. В. Крестинин^{а, *}, А. Б. Тарасенко^б, С. А. Кочанова^б, С. А. Кисленко^{б, **}

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^бОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*e-mail: kresti@icp.ac.ru

**e-mail: kislenko@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 29.09.2023 г.

После доработки 18.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Нанокompозит резорцин-формальдегидного ксерогеля и углеродных нанотрубок после карбонизации получен в виде композитной углеродной нанобумаги (**КУНБ**) толщиной 100–300 мкм, плотностью от 0.1 г/см³ до 0.5 г/см³ и электронной проводимостью более 10 См/см. Микропористую структуру нанобумаги формирует карбонизованный резорцин-формальдегидный ксерогель (**RF-ксерогель**), а мезопористую структуру образует каркас нанотрубок. Ранее были измерены характеристики электродов из нанобумаги в водном электролите 1 М Н₂SO₄, где была достигнута максимальная емкость 155 Ф/г (56 Ф/см³). Для работы с органическим электролитом разработана методика активации КУНБ гидроокисью калия. В настоящей работе измерены характеристики электродов из активированной нанобумаги (а-КУНБ) в органическом электролите – 1 М растворе в ацетонитриле тетрафторбората диметилпирролидиния (**DMPBF₄**). Достигнута емкость в этом электролите – 70 Ф/г (27 Ф/см³). По измерениям на лабораторной сборке симметричного суперконденсатора (**СК**) с электродами из КУНБ рассчитаны характеристики при работе СК в режиме импульсных переключений с эффективностью EF = 95%. В водном электролите 1 М Н₂SO₄ ($U_0 = 1.0$ В) удельная энергия составила $E_{0.95,SC} = 0.9$ Вт ч/л и удельная мощность $P_{0.95,SC} = 2.1$ кВт/л. В органическом электролите 1 М DMPBF₄/ацетонитрил ($U_0 = 2.7$ В) расчетные характеристики конденсатора составили: удельная энергия $E_{0.95,SC} = 3.8$ Вт ч/л и удельная мощность $P_{0.95,SC} = 2.0$ кВт/л. Проведено сравнение удельных характеристик силовых СК с электродами из активированной КУНБ и с наилучшими по своим показателям электродами из других углеродных материалов. При массовом производстве электроды из нанокompозита, по оценке, будут дешевле активированных углеродных микроволокон и существенно дешевле электродов из графена.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, углеродный ксерогель, нанокompозит, двойной электрический слой, силовой электрохимический конденсатор

DOI: 10.31857/S0424857024070021, **EDN:** PQMAEQ

CHARACTERISTICS OF POWER SUPERCAPACITOR WITH ELECTRODES MADE OF COMPOSITE CARBON NANOPAPER BASED ON CARBON NANOTUBES AND RESORCINOL-FORMALDEHYDE XEROGEL

© 2024 г. A. V. Krestinin^{a, *}, A. B. Tarasenko^b, S. A. Kochanova^b, S. A. Kislenko^{b, **}

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, RAS (FRC PCPMC RAS), Moscow oblast, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b*United Institute of High Temperatures Russian Academy of Sciences (UIHT RAS) Moscow, Russia*

*e-mail: kresti@icp.ac.ru

**e-mail: kislenko@ihed.ras.ru

Received September 29, 2023; revised December 18, 2023; accepted December 26, 2023

The nanocomposite of a resorcinol-formaldehyde xerogel and carbon nanotubes after carbonation was obtained in the form of a composite carbon nanopaper (CCNP) with the thickness of 100–300 microns, the density from 0.1 g/cm³ to 0.5 g/cm³ and the electronic conductivity of more than 10 S/cm. The microporous structure of the nanopaper is formed by carbonized resorcinol-formaldehyde xerogel, and the mesoporous structure is formed by the nanotube framework. Previously, the characteristics of nanopaper electrodes in an aqueous electrolyte of 1 M H₂SO₄ were measured, where the maximum capacitance was 155 F/g (56 F/cm³). To work with an organic electrolyte, a method for activating CCNP with potassium hydroxide has been developed. In this paper the characteristics of electrodes made of activated nanopaper (a-CCNP) in an organic electrolyte 1 M 1,1-Dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate (DMPBF₄)/acetonitrile solution were measured. The capacitance in this electrolyte has been reached 70 F/g (27 F/cm³). According to measurements on a laboratory assembly of a symmetrical supercapacitor (SC) with electrodes made of CCNP, the characteristics are calculated when the SC operates in the mode of short pulse switching with an efficiency of EF = 95%. In an aqueous electrolyte of 1 M H₂SO₄ ($U_0 = 1.0$ V), the volumetric energy density was $E_{0.95,SC} = 0.9$ Wh/L and the volumetric power density was $P_{0.95,SC} = 2.1$ kW/L. In 1 M DMPBF₄/acetonitrile electrolyte ($U_0 = 2.7$ V), the design characteristics of the capacitor were: volumetric energy density $E_{0.95,SC} = 3.8$ Wh/L and volumetric power density $P_{0.95,SC} = 2.0$ kW/L. The specific characteristics of power SCs are compared with electrodes made of activated CCNP and of other carbon materials. In mass production, nanocomposite electrodes are estimated to be cheaper than activated carbon microfibers and significantly cheaper than graphene electrodes.

Keywords: carbon nanotubes, carbon xerogel, nanocomposite, double electric layer, power electrochemical capacitor

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические конденсаторы — или суперконденсаторы (СК) с двойным электрическим слоем (ДЭС) [1–8] — имеют наивысшие характеристики среди других электрохимических устройств запасаения электрической энергии по удельной мощности и количеству циклов заряда/разряда без потери емкости — до миллиона. В настоящее время 80% всех производимых в мире суперконденсаторов относится к этому типу [5]. Большое число современных исследований посвящено конструированию высокоэффективных углеродных электродов для этого типа устройств [9–15].

Из углеродных материалов наиболее широкое применение в коммерческих силовых СК получили порошки активированных углей (АУ). Однако электроды из АУ, изготовленные

методом прессования порошка, имеют два недостатка: (1) низкую электронную проводимость — $\sigma \sim 0.025\text{--}0.5$ См/см [9, 17] и (2) извилистую и очень неоднородную структуру мезопор, которая существенно ухудшает условия диффузии электролита к поверхности микропор в теле электрода. Следующий шаг в развитии технологии СК, как можно ожидать, состоит в переходе к изготовлению монолитного углеродного электрода с высокой удельной поверхностью и низким внутренним сопротивлением. Именно к такому типу электродов относятся электроды нового поколения [10–12, 14, 15, 18–20].

В настоящее время известно несколько способов изготовления монолитных углеродных электродов с высокой емкостью ДЭС: (i) активированные ткани или маты из углеродного микроволокна [4], (ii) пленки из массивов

ориентированных однослойных углеродных нанотрубок высокой чистоты [14], (iii) нанокомпозиты из углеродных нанотрубок (УНТ) и полимера после карбонизации [18, 19], (iv) пленки, приготовленные из восстановленного оксида графена [10, 11, 15, 20], (v) углеродные аэрогели [9].

Электроды из восстановленного оксида графена показали в настоящее время наилучшие характеристики по эффективности в СК. В общепринятой технологии способ изготовления электродов состоит из двух стадий. Вначале формируется сухой электрод и только потом он пропитывается электролитом. При изготовлении электрода из восстановленного оксида графена стадия сушки исключается. Дисперсия восстановленного оксида графена в водном растворе уплотняется фильтрацией до образования осадка на фильтре в виде гидрогеля с малой концентрацией графена, например 12 мг/см³ [11]. Далее жидкость в гидрогеле заменяют электролитом или его смесью с легколетучим компонентом. Затем электрод формируется прессованием [11] или вакуумным испарением летучего компонента [10]. В результате получают электрод, в котором листы графена частично наложены друг на друга и разделены слоями электролита. Такая технология позволяет подгонять размер микропор в электроде под размер ионов электролита, что и обеспечило достижение исключительно высоких показателей таких электродов по удельной емкости ДЭС до ~240 Ф/г (170 Ф/см³) в органическом электролите [10, 11]. Единственным препятствием использования электродов, изготовленных по такой технологии, является их цена (см. Заключение), которая пока существенно выше стоимости порошков активированных углей и активированной ткани из углеродных микроволокон.

Коммерческие силовые СК с электродами из активированной углеродной ткани в настоящее время производятся компанией MAXWELL Technologies Co. (<https://maxwell.com/>) и являются одними из лучших по удельным характеристикам на мировом рынке [7].

Возможной альтернативой монолитных электродов из активированной углеродной ткани является относительно дешевая композитная углеродная нанобумага (КУНБ), полученная карбонизацией нанокомпозита из коммерческих углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля (RF-ксерогеля). Технология ее изготовления, состав

и характеристики пористой структуры подробно описаны в работе [21]. В работе [22] были изучены электрохимические свойства этой бумаги и измерена ее емкость и эквивалентное последовательное сопротивление в водном электролите 1М Н₂SO₄. Приведенные в цитируемой работе циклические вольт-фарадные кривые показывают, что вклад редокс-реакций в электрохимическую емкость КУНБ пренебрежимо мал, что и было отмечено авторами работы. На основе этих данных, полученных на лабораторном прототипе симметричного СК, были рассчитаны характеристики силового СК. Как оказалось, по удельным характеристикам электроды из КУНБ в водном электролите незначительно уступают электродам из активированного восстановленного оксида графена. Однако в водном электролите из-за низкого рабочего напряжения даже электроды из графена проигрывают по удельным показателям коммерческим силовым суперконденсаторам с органическим электролитом. Чтобы преодолеть этот недостаток, была разработана технология активации КУНБ [21].

В настоящей работе в лабораторной сборке симметричного СК измерены характеристики электродов из активированной КУНБ (а-КУНБ) в органическом электролите. На основе этих измерений и опубликованных в литературе данных проведено сравнение удельных характеристик силовых СК с электродами из активированной КУНБ с наилучшими по своим показателям электродами из других углеродных материалов.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В работе использовались композитная углеродная нанобумага и активированная композитная углеродная нанобумага. Способы их изготовления были подробно описаны в [21] и вкратце состоят из следующего. Коммерческий продукт TUBALL[®] производства российской компании OCSiAl [23] был использован в качестве волокнистого каркаса композитной углеродной нанобумаги [24]. Этот продукт является первичным продуктом синтеза УНТ в газовой фазе с использованием плавающего катализатора. Продукт TUBALL[®] состоит из углеродных нанотрубок (~ 75 мас. %), в основном однослойных, диаметром 1–3 нм и длиной 1–5 мкм с небольшой примесью тонких многослойных УНТ. В дополнение к УНТ продукт



Рис. 1. Типичный образец нанобумаги для электрохимических измерений.

TUBALL® содержит металлический катализатор до ~ 17 мас. % в виде наночастиц размером от единиц до десятков нанометров. Перед использованием продукт TUBALL® очищался от катализатора до остаточной зольности менее 2%. После очистки небольшое количество металла оставалось в продукте в виде твердого раствора металл/углерод в форме наночастиц, инкапсулированных в углеродную оболочку. По этой причине остаточный металл недоступен для воздействия электролита.

Для приготовления нанокompозита в водный раствор резорцина и формальдегида с добавкой катализатора Na_2CO_3 вводили некоторое количество УНТ и обрабатывали ультразвуковым концентратором. Далее конденсированную фазу осаждали на фильтре и осадок желировали для получения аквагеля. После этого пленку нанокompозита с аквагелем сушили под прессом до постоянного веса в сушильном шкафу. Карбонизацию УНТ/RF-ксерогель нанокompозита проводили в вакууме при 800°C в течение 1 ч. На рис. 1 показано фото типичного образца композитной углеродной нанобумаги. В зависимости от толщины и плотности механические свойства нанобумаги варьируются от эластичных и мягких, подобно бумаге, до жестко-упругих, подобно мембране.

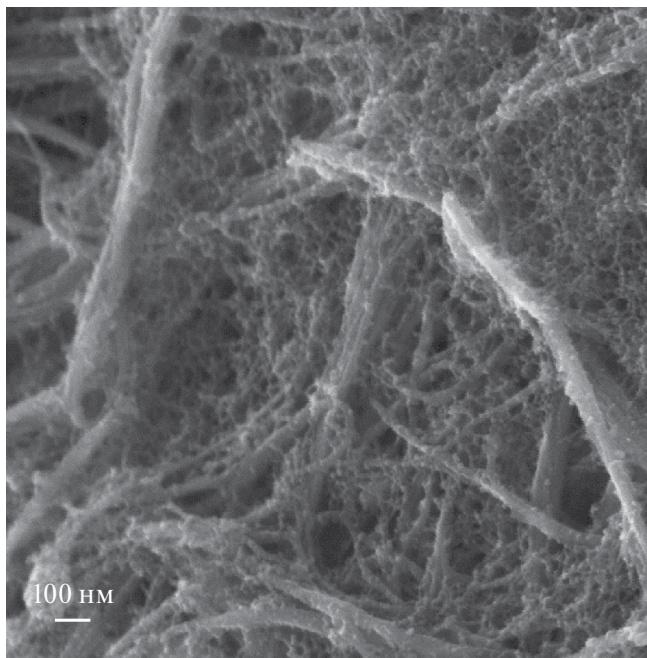


Рис. 2. Вид нанокompозита после карбонизации (СЭМ).

На рис. 2 показан вид нанокompозитной бумаги после карбонизации в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Углеродные нанотрубки покрыты сферическими глобулами карбонизованного резорцин-формальдегидного ксерогеля (С-ксерогеля). Межтрубное пространство также заполнено сеткой С-ксерогеля.

К сожалению, с электродами из КУНБ невозможно изготовить эффективный суперконденсатор с органическим электролитом. Причина состоит в том, что в КУНБ преобладают ультрамикропоры шириной 0.3–0.5 нм [25], которые доступны для образования ДЭС только в водных электролитах H_2SO_4 и KOH [26]. В органических электролитах более крупные по размеру ионы не проникают в ультрамикропоры КУНБ. В результате емкость ДЭС композитной нанобумаги оказывается недостаточно высокой, что было подтверждено в наших предварительных измерениях.

Для применения КУНБ в СК с органическими электролитами необходимо разработать способ расширения ультрамикропор в материале до 1 нм и более. Это было сделано путем активации КУНБ гидроокисью калия. Активация бумаги проводилась пропиткой углеродной нанобумаги в растворе KOH заданной концентрации и нагревом пропитанного образца нанобумаги в вакуумной печи до 800°C с выдержкой при этой температуре в течение часа. Подробно эта

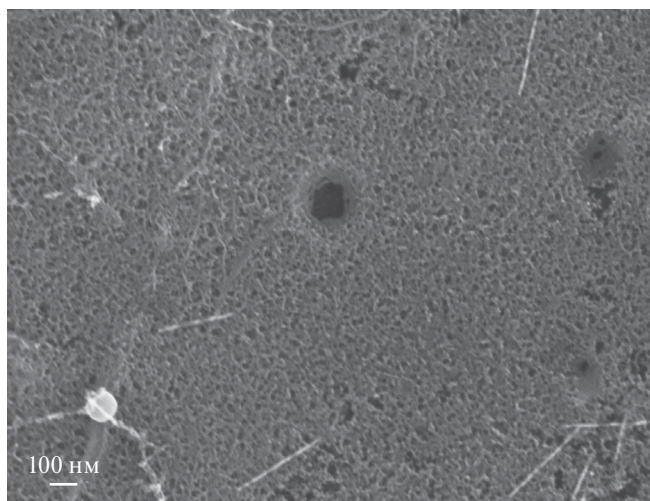


Рис. 3. СЭМ а-КУНБ. Обр. # 595–1. Степень активации $\Delta_{\text{СХ}} = 15\%$.

методика описана в [21]. На рис. 3, 4 показаны снимки СЭМ-образцов активированной нанобумаги с различной степенью активации. Количественно степень активации оценивалась по величине потери массы С-ксерогеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление лабораторного прототипа симметричного СК и измерение электрохимических характеристик

Для изготовления лабораторного прототипа СК из нанобумаги вырезали два квадрата размером $2.5 \times 2.5 \text{ см}^2$. В качестве сепаратора использовали целлюлозную бумагу толщиной 80 мкм и токосъемники из алюминиевой фольги, покрытые смесью сажи и связующего для улучшения электрического контакта. Сборка лабораторной ячейки проводилась в атмосфере аргона. Образцы а-КУНБ перемещали в бокс через воздушный шлюз с вакуумным подогревом, в котором их выдерживали при температуре 250°C в течение 2 ч для удаления влаги.

Схематически конструкция ячейки суперконденсатора выглядела следующим образом. Между двумя электродами был помещен сепаратор, который имел больший размер, чтобы исключить короткое замыкание. Для герметизации ячейки использовалась ламинирующая пленка. Герметизация конструкции производилась с трех сторон.

Полученный карман заполняли избытком электролита из раствора 1 М DMPBF4 (тетрафторборат 1,1-диметилпирролидиния) в

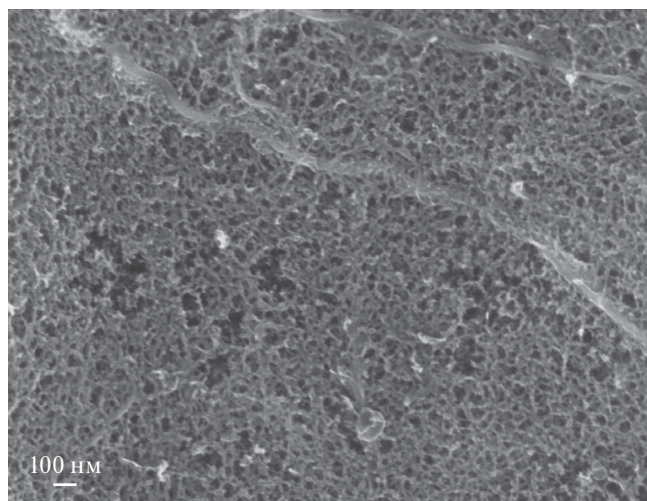


Рис. 4. СЭМ а-КУНБ. Обр. # 651–1. Степень активации $\Delta_{\text{СХ}} = 41\%$.

ацетонитриле. Ячейка выдерживалась в закрытом виде в течение 1 ч для заполнения электролитом всего объема пор. После избыток электролита удалялся, и конструкция вакуумировалась и запаивалась с четвертой стороны. Все манипуляции проводились в сухом перчаточном боксе с системой газоочистки при влажности 0.1 ppm. Заявленное производителем содержание влаги в электролите — 5 ppm. Вскрытие заводской упаковки, хранение и дальнейшее применение электролита осуществляли в сухом боксе при влажности 0.1 ppm.

Во время измерений ячейку сжимали с помощью ручного гидравлического пресса между двумя металлическими пластинами до давления 3 атм. Для измерения емкости и внутреннего сопротивления использовался анализатор ХИТ АСК 2.5.10.2 (ООО «ЯРОСТАНМАШ»).

Емкость конденсатора измерялась гальваностатическим разрядом при постоянном токе, что наиболее близко соответствует условиям практического применения силовых суперконденсаторов [7], и рассчитывалась по следующей формуле:

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta U}, \quad (1)$$

где C — электрическая емкость конденсатора (Ф), ΔU — изменение напряжения на конденсаторе (В) за время Δt (с) от U_0 до $U_0/2$ без учета скачка напряжения в начале разряда [6], $I\Delta t$ — заряд, ушедший с конденсатора за время Δt при постоянном токе разряда I (А). Максимальное напряжение U_0 при разомкнутой цепи конденсатора для ионной жидкости принято равным $U_0 = 2.7 \text{ В}$.

Для стабилизации характеристик ячеек выполнялось три цикла заряда-разряда в диапазоне от 0 до U_0 при токе 10 мА (1.6 мА/см²); затем три цикла при токе 100 мА (16 мА/см²). Измерения производились в седьмом и восьмом циклах. Значения усреднялись.

По измеренной емкости симметричного конденсатора C рассчитывались массовая и объемная удельные емкости материала электрода:

$$C_{\text{wt}} = \frac{2C}{(m_C/2)}, \quad (2)$$

$$C_{\text{vol}} = C_{\text{wt}} \rho_{\text{el}}. \quad (3)$$

Где C_{wt} , C_{vol} — удельная массовая (Ф/г) и удельная объемная (Ф/см³) электрические емкости электродного материала, C — емкость симметричного конденсатора из двух электродов равной массы (Ф), m_C — масса двух электродов (г), ρ_{el} — плотность материала электрода (г/см³).

Эквивалентное последовательное сопротивление конденсатора R_C определялось измерением скачка напряжения при обрыве цепи на время 10 мс. Такие замеры проводились не менее 5 раз в течение цикла заряда-разряда. За измеренное значение сопротивления принималось среднее значение в цикле.

Для расчета характеристик конденсатора при работе в режиме многократного заряд/разрядного процесса с короткими импульсами и

с эффективностью более 95%, что требуется от коммерческих образцов СК [7], емкость конденсатора измерялась при токе разряда $I_C = I_{\text{short}}/40$, $I_{\text{short}} = U_0/R_C$ — ток короткого замыкания СК. Такое значение тока рекомендует IEC (International Electrotechnical Commission) [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Емкость электродов из активированной композитной углеродной нанобумаги в органическом электролите

На рис. 5 показана типичная заряд/разрядная кривая симметричного СК. Форма заряд/разрядной кривой указывают на постоянство емкости конденсатора.

На рис. 6 показана зависимость емкости ячеек от тока разряда для разных образцов исследуемой а-КУНБ. Наблюдается характерное падение емкости с ростом тока. При токе разряда $I_{\text{short}}/40$ (~40 мА/см²) емкость конденсатора уменьшается от предельно достижимой при малых токах разряда на 10–15% в зависимости от степени активации бумаги. В табл. 1 представлены результаты измерений характеристик электродов из а-КУНБ с разной степенью активации по измерениям в составе симметричного СК при токе заряд/разряда $I_{\text{short}}/40 \sim 40$ мА/см² (~6 А/г). На рис. 7 эти данные представлены в графической форме.

Обзор данных в табл. 1 показывает, что в тех случаях, когда измерялись характеристики

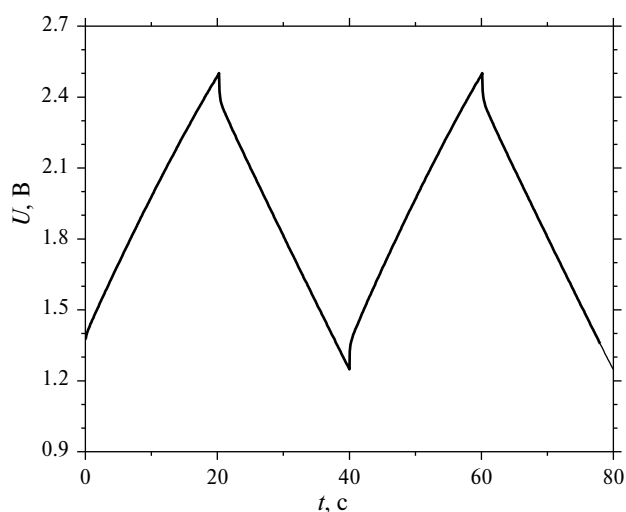


Рис. 5. Изменение напряжения на ячейке СК в цикле гальваностатического заряда-разряда при плотности тока $I = 24$ мА/см². Электроды изготовлены из КУНБ со степенью активации 13–16%.

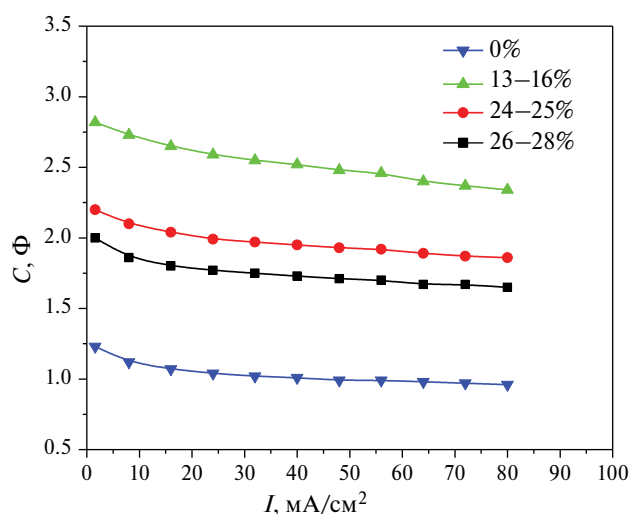


Рис. 6. Зависимость емкости конденсатора от силы тока для КУНБ с разной степенью активации. Обозначения в легенде на рисунке.

электродов из двух разных образцов, незначительно различающихся степенью активации в 2–3% (№ 2 и 3), их удельные величины емкости отличались в малых пределах. Это означает, что характеристика степени активации образца по убыли массы С-ксерогеля хорошо отражает изменение микроструктуры материала и емкость его ДЭС. При этом удельная массовая емкость ДЭС, C_{wt} увеличивалась при уменьшении плотности электрода. Это особенно заметно для электрода из неактивированной КУНБ (№ 1 табл. 1): величина C_{wt} для $\rho_{el} = 0.29$ г/см³ равна 57 Ф/г и для $\rho_{el} = 0.34$ г/см³ она уменьшается до 44 Ф/г. Влияние плотности образца на величину удельной массовой емкости ДЭС объясняется тем, что с увеличением концентрации ксерогеля падает площадь его поверхности, доступная для органического электролита. Это влияние плотности электрода на емкость ДЭС сохраняется и при малой степени активации образцов (№ 2, 3 табл. 1).

В работах [22, 21] выяснено, что емкость в водном электролите ДЭС электродов из КУНБ определяется вкладом С-ксерогеля, т.е. емкость ДЭС в отношении к массе С-ксерогеля $C_{CX,wt}$ остается приблизительно постоянной и

увеличивается с уменьшением плотности нанокompозита. В случае а-КУНБ видно, что емкость ДЭС, отнесенная к массе ксерогеля $C_{CX,wt}$, также возрастает при увеличении степени активации вплоть до $\Delta_{CX} \sim 20\%$ и при одинаковой степени активации она тем больше, чем меньше плотность нанокompозита, как уже отмечалось выше (см. № 1, 2 и 3 табл. 1). С дальнейшим ростом степени активации происходит падение величины $C_{CX,wt}$. Последующее ее увеличение до $C_{CX,wt} = 105$ Ф/г при большой потере массы ксерогеля $\Delta_{CX} \sim 42\%$ объясняется тем, что емкость а-КУНБ не уменьшается до нуля при полном удалении ксерогеля, $\Delta_{CX} = 100\%$, а стремится к достаточно большой емкости ДЭС, сформированного на каркасе из углеродных нанотрубок.

Из измерений удельной поверхности образцов а-КУНБ с разной степенью активации, выполненной в работе [21], следует, что наибольшее значение удельной емкости двойного электрического слоя C_{wt} можно ожидать для нанокompозита со степенью активации $\Delta_{CX} \sim 23\text{--}25\%$ и с высоким содержанием ксерогеля смолы $C_{CX} \sim 80\%$. Действительно, величина емкости C_{wt} остается

Таблица 1. Характеристики электродов а-КУНБ в электролите 1М DMPBF₄/ацетонитрил (Δ_{CX} – потеря массы С-ксерогеля на стадии активации, C_{CX} – процентное содержание С-ксерогеля в нанокompозите, h_{el} – толщина электродов)

№	Материал электрода	Δ_{CX} , %	h_{el} , мкм	ρ_{el} , г/см ³	C_{wt} , Ф/г	$C_{CX,wt}$ ^{a)} , Ф/г	C_{vol} , Ф/см ³	R_A ^{b)} , Ом см ²
1.	#539–1, $C_{CX} = 78\%$	0	280	0.29	57	73	16.5	1.44
	#759–1, $C_{CX} = 79\%$		210	0.34	44	55	14.8	1.64
2.	#643–2, $C_{CX} = 80\%$	13–16	300	0.37	69.6	87	25.7	1.31
	#783–1, $C_{CX} = 80\%$		270	0.41	65.9	82	27.0	1.51
3.	#659–1, $C_{CX} = 78\%$	23–25	290	0.37	66	84	24.4	1.44
	#779–1, $C_{CX} = 80\%$		190	0.39	66.0	82	25.7	1.71
4.	#751–1, $C_{CX} = 80\%$	26–28	280	0.29	62	77	18.0	1.84
5.	#315–2, $C_{CX} = 56\%$	42	240	0.2	59	105	11.8	1.22
6.	MAXWELL, активированные углеродные микроволокна [7]	—	300	0.35	100	—	35	1.85
7.	Активированные углеродные нановолокна [26]	—	1000	0.19	87	—	16.5	9.1
8.	Holey graphene frameworks [11]	—	14	0.71	240	—	170	2.6
9.	Активированный уголь (порошок) BS7 [28]	—	120	0.56	84	—	47	1.44

^{a)} Емкость ДЭС на единицу массы С-ксерогеля.

^{b)} Эквивалентное последовательное сопротивление конденсатора.

близкой к максимальному значению 70 Ф/г в пределах изменения $\Delta_{\text{СХ}} = 16\text{--}25\%$.

Для высокой эффективности электрода в силовом СК с ДЭС более важной величиной, чем удельная массовая емкость, является удельная объемная емкость C_{vol} . Эта величина для образцов а-КУНБ достигает максимума в 26–27 Ф/см³ при степени активации $\Delta_{\text{СХ}} = 16\text{--}25\%$ и плотности электрода $\rho_{\text{el}} = 0.39\text{--}0.41$ г/см³. При дальнейшем увеличении степени активации удельная объемная емкость а-КУНБ резко падает из-за уменьшения удельной массовой емкости ДЭС и уменьшения плотности материала.

В области максимума $C_{\text{vol}} = 26\text{--}27$ Ф/см³ последовательное эквивалентное сопротивление СК с электродами из а-КУНБ R_{A} остается достаточно малым, не более 1.5 Ом см². При одинаковой степени активации образцов их эквивалентные последовательные сопротивления R_{A} увеличиваются с увеличением плотности материала (№ 1, 2, 3 табл. 1). Это означает, что вклад ионной составляющей в сопротивление электродов является определяющим, и дальнейшее увеличение плотности электрода с целью увеличения удельной объемной емкости C_{vol} неизбежно приведет к увеличению эквивалентного последовательного сопротивления и падению мощности суперконденсатора.

Для сравнения в табл. 1 (№ 6) приведены данные для монолитного электрода из активированных углеродных микроволокон компании MAXWELL. Как видим, электрод из а-КУНБ лишь слегка уступает электроду компании MAXWELL по достигнутой к настоящему времени удельной объемной емкости и имеет практически такое же эквивалентное последовательное сопротивление.

В работе [26] была предпринята попытка заменить углеродные микроволокна углеродными нановолокнами в монолитном электроде для СК. Углеродные нановолокна были получены путем прядения из полимерной смеси новолачной фенольной смолы и полиэтилена высокой плотности с последующей карбонизацией при температуре 800°C в течение 1 ч в атмосфере азота. Дополнительно нановолокна активировали щелочью КОН при температуре 750°C в течение 1 ч. Активированные нановолокна имели средний диаметр 142 нм и высокую удельную поверхность за счет образования микропор. Электроды формовали в виде цилиндрических гранул диаметром

13 мм и толщиной 1 мм путем прессования при комнатной температуре смеси нановолокон с добавлением 10% поливинилиденфторида (PVDF) при давлении 2 т/см² в течение 2 мин. Удельная массовая емкость такого электрода в электролите 1 М Et₄NBF₄/ацетонитрил слегка больше емкости а-КУНБ (табл. 1). Однако электрод, изготовленный из активированных нановолокон, имеет очень низкую плотность — 0.19 г/см³, несмотря на высокое прикладываемое давление прессования. В результате удельная объемная емкость C_{vol} электрода, изготовленного из нановолокон, составила всего 16.5 Ф/см³ и остается значительно ниже, чем у активированных углеродных микроволокон и у а-КУНБ. Другим недостатком такого электрода является низкая электронная проводимость $\sigma = 0.4\text{--}0.7$ См/см.

Для сравнения в табл. 1 (№ 8) приведены характеристики электрода, изготовленного из активированного восстановленного оксида графена [11], который показал наилучшие удельные характеристики в силовом СК. Однако стоит отметить, что приемлемое значение эквивалентного последовательного сопротивления СК с такими электродами в 2.6 Ом см² может быть достигнуто только при использовании очень тонких электродов толщиной всего 14 мкм.

Для сравнения в табл. 1 (№ 9) также приведены характеристики СК с электродами, изготовленными из коммерческого порошка активированного угля BS7 [28]. Компания не раскрывает технологию производства этого материала. Данный пример интересен тем, что он показывает возможность достижения низкого значения эквивалентного последовательного сопротивления $R_{\text{A}} \sim 1.5$ Ом см² и одновременно высокого значения удельной объемной емкости $C_{\text{vol}} = 47$ Ф/см³ для прессованного электрода толщиной 120 мкм, изготовленного из порошка активированного угля. Это означает, что данный тип активированного угля, произведенный из оболочек кокосового ореха, кроме наличия микропор имеет структуру сквозных мезопор, что и обеспечивает низкое ионное сопротивление электрода. К сожалению, технология производства такого активированного угля делает его недостаточно устойчивым к циклированию, как будет показано ниже. По этой причине такие активированные угли не подходят для использования в силовых СК с ДЭС.

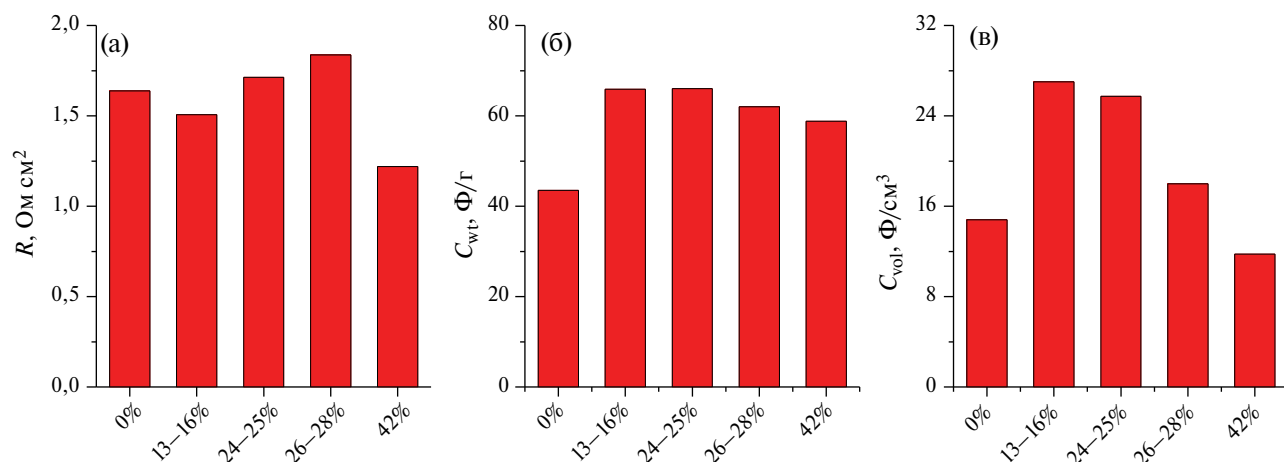


Рис. 7. Удельное сопротивление ячейки при токе разряда 80 мА/см² ($I_{short}/40 = 41$ мА [27]) (а), гравиметрическая (б) и объемная (в) емкость образцов электродов в зависимости от потери массы при активации.

*Внутреннее сопротивление электродов
из активированной композитной углеродной
нанобумаги в органическом электролите*

На рис. 7а показаны значения эквивалентного последовательно сопротивления СК с электродами из а-КУНБ, измеренные при токе разряда 80 мА/см². Выбранная величина тока соответствует с превышением рекомендованному в [27] значению величины тока для измерений параметров суперконденсатора при его использовании с эффективностью 95% в режиме заряд/разряда короткими импульсами. Чтобы оценить вклад контактов в общее сопротивление лабораторной ячейки, выполнено измерение сопротивления сухого электрода, зажатого между двумя токо-съемниками (рис. 8).

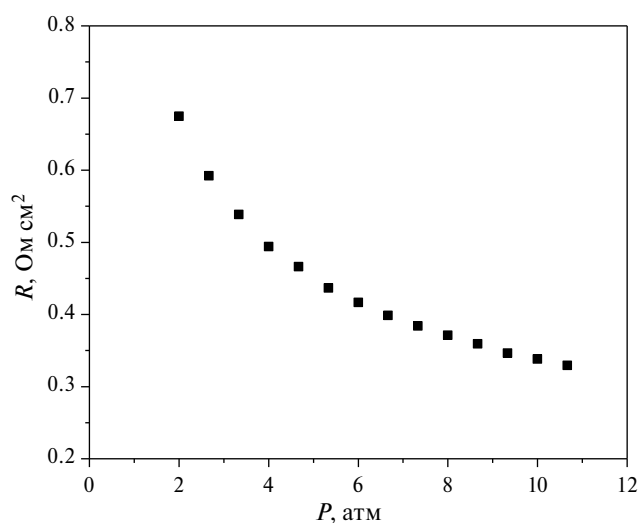


Рис. 8. Удельное сопротивление сухого электрода, зажатого между двумя токо-съемниками, в зависимости от давления сжатия.

При давлении сжатия $P \sim 3$ атм, при котором проводились измерения емкости СК, сопротивление сухого электрода и двух контактов с токо-съемником составило 0.54 Ом см². По измерениям четырехточечным методом удельное сопротивление образцов а-КУНБ было менее 0.1 Ом см². Другими словами, электрическое сопротивление двух электродов толщиной по 0.03 см в сборке СК не превышает 0.006 Ом см², и вкладом этой величины в полное сопротивление ячейки можно пренебречь. Таким образом, сопротивление контактов электродов с токо-съемниками составило ~ 0.54 Ом см², т. е. равно $\sim 35\%$ от полного эквивалентного последовательного сопротивления ячейки $R_A \sim 1.5$ Ом см². В коммерческих суперконденсаторах приемлемым значением для контактного сопротивления является величина 0.1 Ом см² [4].

*Стабильность работы электродов
из активированной композитной углеродной
нанобумаги в органическом электролите*

На рис. 9 представлены ресурсные испытания циклическим разрядом при токе $I_{short}/40$ [27] электродов из а-КУНБ и активированного угля BS7. Основное падение емкости электродов из а-КУНБ наблюдается в течение первых 1000 циклов (на $\sim 20\%$), и далее емкость остается почти постоянной. Напротив, у активированного угля BS7 электрохимическая емкость после резкого спада в течение первых 1000 циклов и далее продолжает линейно уменьшаться с увеличением количества циклов испытания, что делает этот уголь непригодным для применения в СК с ДЭС.

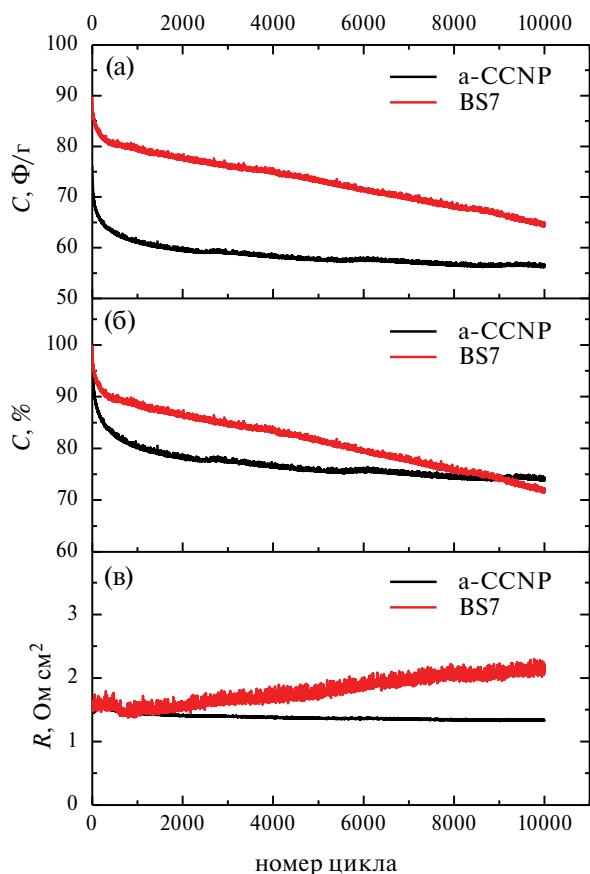


Рис. 9. (а) Изменение удельной емкости в Ф/г активированного угля BS7 и а-КУНБ ($\Delta_{\text{сх}} = 23\text{--}25\%$) в процессе циклирования. (б) Изменение удельной емкости в процентах от начального значения в процессе циклирования. (в) Изменение эквивалентного последовательного сопротивления ячейки в процессе циклирования.

Анализ процесса “старения” углеродных электродов в органических электролитах показал [29, 30], что падение электрохимической емкости связано с наличием на электроде поверхностных функциональных групп кислотного типа. Стабильность работы электрода существенно возрастает только при содержании таких групп менее 5%.

*Эффективность электродов
из активированной композитной углеродной
нанобумаги в силовых суперконденсаторах*

Коммерческие суперконденсаторы большой емкости ($\sim 2000\text{--}5000$ Ф), работающие с эффективностью 95% в режиме многократных коротких импульсов заряда/разряда, сравнивают по двум основным характеристикам: (i) по запасу энергии на единицу объема, которую они могут отдавать в нагрузку, $E_{0.95}$ (Вт ч/л) и (ii)

по мощности на единицу объема $P_{0.95}$ (кВт/л). Удобство применения объемных удельных показателей состоит в том, что их легко рассчитать для лабораторного прототипа конденсатора. Кроме этого, удельный вес коммерческих суперконденсаторов с ДЭС лежит в узком диапазоне значений $1.3\text{--}1.4$ г/см³ [7]. Это позволяет легко пересчитать объемные удельные характеристики в весовые и обратно.

Надежный прогноз характеристик СК на ДЭС можно получить по измерениям на лабораторном образце симметричного конденсатора, максимально приближенном по конструкции к коммерческому СК. При этом необходимо использовать методики измерений, разработанные для коммерческих СК [2, 6, 7, 27]. В лучших научных публикациях по углеродным материалам для СК [10, 31, 16, 11, 20, 12, 15], как правило, испытания проводятся в соответствии с общепринятой методикой испытаний [2, 6, 7]. Расчет параметров ячейки симметричного СК можно провести по схеме, представленной в ПРИЛОЖЕНИИ.

Для целей сравнения электродов из различных материалов были проведены расчеты удельных характеристик силовых СК по единой методике на основе данных, представленных в публикациях и полученных для лабораторных образцов СК, если таких данных было достаточно для расчета. Эти результаты показаны в табл. 2. Принятые в расчете исходные параметры и детали вычислений представлены в **Дополнительных материалах** к статье. Для сравнения в табл. 2 (№ 1) даны также характеристики коммерческого СК фирмы MAXWELL с электродами из активированной углеткани и с органическим электролитом [7]. Для корректного сравнения углеродных материалов по удельной эффективности во всех случаях в органическом электролите принято номинальное напряжение $U_0 = 2.7$ В.

При расчете удельных показателей на единицу объема ячейки симметричного СК легко обнаруживается низкая эффективность электродов, имеющих высокую удельную емкость на единицу массы и одновременно очень низкую массовую плотность (такие примеры не включены в таблицу). Также становится очевидной низкая эффективность очень тонких электродов, которые приходится применять в случае высокого последовательного эквивалентного сопротивления ячейки. На оба этих факта неоднократно указывалось в литературе [2].

Как видно из табл. 2, даже лучшие образцы углеродных материалов в СК с водным электролитом (табл. 2, № 2–4) не могут достичь показателей по удельной емкости энергии, которые имеют коммерческие СК с органическим электролитом (табл. 2, № 1). Отметим, что характеристики СК с электродами из КУНБ в водном электролите (табл. 2, № 2): $E_{0.95,SC} = 0.9$ Вт час/л, $P_{0.95,SC} = 2.1$ кВт/л лишь слегка уступают по удельным показателям СК с электродами из восстановленного оксида графена [11]: $E_{0.95,SC} = 1.23$ Вт час/л, $P_{0.95,SC} = 4.8$ кВт/л.

Обзор данных в табл. 2 показывает также, что удельная электрическая емкость ДЭС электрода не является единственным параметром, определяющим эффективность силового СК.

Например, в [10] (табл. 2, № 5) в электролите 1М EMIMBF₄/ацетонитрил материал электрода имеет очень высокую удельную объемную электрическую емкость $C_{vol} = 175$ Ф/см³, но СК с такими электродами по своим удельным характеристикам: $P_{0.95,SC} = 2.3$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 6.1$ Вт ч/л уступает суперконденсатору из работы [12] (табл. 2, № 7): $P_{0.95,SC} = 2.1$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 8$ Вт ч/л, в котором использован материал с объемной емкостью почти в 3 раза ниже: $C_{vol} = 60$ Ф/см³. Причина этого факта состоит в том, что высокую объемную емкость материала можно получить только на микропористой структуре углерода с высокой плотностью, а такая структура электрода приводит к высокому ионному сопротивлению и значительному падению удельной мощности СК.

Таблица 2. Сравнение лучших образцов электродов из углеродных материалов в симметричных СК с ДЭС в органических ($U_0 = 2.7$ В) и водных электролитах ($U_0 = 1.0$ В) (измерения в лабораторных сборках СК, детали расчетов приведены в Supporting materials)

№	Материал электрода	U_0 , В	h_{el} , мм	ρ_{el} , г/см ³	$C_{vol}^{a)}$, Ф/см ³	R_A , Ом см ²	$\tau_C^{b)}$, с	$f_{el}^{b)}$	$P_{max,SC}^{r)}$, кВт/л	$P_{0.95,SC}^{a)}$, кВт/л	$E_{0.95,SC}^{c)}$, Вт ч/л
1.	Maxwell, activated carbon microfibers [7]	2.7	0.3	0.35	34	2.11	1.08	0.8	11.49	1.29	5.46
2.	Электрод из КУНБ, 1 М H ₂ SO ₄ , [22]	1.0	0.26	0.36	48	0.2	0.124	0.78	18.75	2.1	0.9
3.	6М KOH, Holey graphene frameworks, [11]	1.0	0.014	0.71	177	0.6	0.072	0.29	43.1	4.8	1.23
4.	1 М H ₂ SO ₄ /H ₂ O, Liquid electrolyte-mediated chemically converted graphene (EM-CCG), [10]	1.0	0.075	1.33	170	2.5	1.6	0.71	4.7	0.5	2.9
5.	1 М EMIMBF ₄ /AN, Liquid electrolyte-mediated chemically converted graphene (EM-CCG), [10]	2.7	0.008	1.25	175	11	0.77	0.2	20.7	2.3	6.1
6.	1 М EMIMBF ₄ /AN, Holey graphene frameworks, [11]	2.7	0.014	0.71	170	2.6	0.31	0.29	72.6	8.1	8.6
		2.7	0.14	0.71	177	3.6	4.46	0.8	14.5	1.6	24.8
7.	1 М BMIMBF ₄ /AN, a-MEGO, [12]	2.7	0.11	0.36	60	3.3	1.09	0.76	19	2.1	8
8.	a-КУНБ, 1 М DMPBF ₄ /AN, наша работа	2.7	0.27	0.41	27	1.51	0.55	0.8	18	2.0	3.8

a) Емкость материала электродов, измеренная при токе разряда, соответствующим мощности разряда $P_{0.95}$.

b) $\tau_C = R_C C = R_A C_A$ — постоянная времени конденсатора, R_A , C_A — сопротивление и емкость конденсатора на единицу площади сепаратора.

b) $f_{el} = \frac{2h_{el}}{2h_{el} + h_{sep} + 2h_{curr}}$ — относительная доля материала электродов в лабораторном образце симметричного СК, h_{el} , h_{sep} , h_{curr} — толщина электрода, сепаратора и токосъемника соответственно.

r) $P_{max,SC}$ — максимальная мощность конденсатора, приведенная на единицу объема сборки.

a) $P_{0.95,SC}$ — мощность конденсатора при работе в импульсном режиме с эффективностью >95%, приведенная на единицу объема сборки.

c) $E_{0.95,SC}$ — энергия, отдаваемая конденсатором при работе в импульсном режиме с эффективностью >95%, приведенная на единицу объема сборки.

В случае применения силовых СК для рекуперации энергии в электромобилях необходимо иметь постоянную времени конденсатора τ_C меньше 1 с [4]. Это требуется для того, чтобы обеспечить заряд/разряд конденсатора за короткое время торможения/разгона электромобиля, которое типично составляет менее 10 с. По этой причине, например, СК из работы [11] (табл. 2, № 6) с толстым электродом $h_{el} = 140$ мкм и $\tau_C = 4.46$ с оказывается не оптимальным для работы в таком режиме из-за большой постоянной времени, чтобы полностью реализовать за короткое время разряда очень высокий запас энергии конденсатора $E_{0.95,SC} = 24.8$ Вт ч/л.

Таким образом, наилучшими из известных в настоящее время электродов для силового СК, ориентированного на работу в электромобилях, можно считать электроды из перфорированного восстановленного оксида графена, предложенные в работе [11] (табл. 2, № 6, $h_{el} = 14$ мкм), с такими удельными характеристиками (при номинальном напряжении $U_0 = 2.7$ В): $P_{0.95,SC} = 8.1$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 8.6$ Вт ч/л. Эти характеристики заметно превышают характеристики суперконденсаторов с электродами из порошка активированных углей и активированной углеродной ткани. Единственным барьером для широкого применения электродов из восстановленного оксида графена является их цена. Этот материал стоит на рынке ~\$15/г (по результатам поиска в Интернете). При активации неизбежны потери материала, что дополнительно увеличивает стоимость конечного продукта. По этой причине в ближайшем будущем не стоит ожидать массового применения активированного восстановленного оксида графена в СК для рекуперации энергии в электромобилях.

Самый дешевый из углеродных материалов для СК — активированный уголь (<\$10/кг) — в настоящее время широко используется и будет в дальнейшем применяться в силовых СК везде, где нет ограничений на объемные и массовые параметры устройства, например в стационарных установках для сглаживания пульсаций напряжения, в силовых СК для запуска тепловозов, грузовых машин большой грузоподъемности, для рекуперации энергии портовых кранов и пр. Однако из-за низкой удельной мощности СК с электродами из АУ (<1 кВт/л) установка рекуперации энергии в легковом электромобиле занимает слишком большой объем, что не соответствует потребительским качествам современного электромобиля и

требует замены на более компактные, пусть и более дорогие, СК.

Таким образом, можно считать, что практическим ориентиром при разработке новых материалов для силового СК в легковых электромобилях являются показатели суперконденсаторов компании MAXWELL (табл. 2, № 1): $P_{0.95,SC} = 1.29$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 5.46$ Вт ч/л. Электроды из а-КУНБ приближаются к этим величинам (табл. 2, № 8): $P_{0.95,SC} = 2.0$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 3.8$ Вт ч/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании углеродных материалов в силовых СК с ДЭС для достижения высоких удельных характеристик одновременно по мощности и емкости энергии конденсатора необходим баланс между удельной емкостью электрода C_{vol} (Ф/см³) и ионной электропроводностью электрода, которая, как правило, заметно ниже электронной проводимости углеродного материала. Первая характеристика требует увеличения плотности материала, вторая — уменьшения этой величины за счет введения мезопор.

Отсутствие дальнейшего прогресса в улучшении показателей коммерческих образцов суперконденсаторов с электродами из прессованных порошков АУ объясняется, прежде всего, низкой электронной и ионной проводимостью таких электродов.

В последнее десятилетие усилия исследователей были направлены на поиск технологии изготовления монолитного электрода с максимально возможной удельной объемной емкостью ДЭС и высокой ионной проводимостью. Наилучшие результаты были достигнуты путем сборки электрода из восстановленного оксида графена [10–12]. При этом достигнута предельно высокая удельная массовая и объемная емкости ДЭС на органическом электролите $C_{wt} = 240$ Ф/г, $C_{vol} = 170$ Ф/см³.

В результате на лабораторном образце СК с этими электродами достигнуты наилучшие на сегодня удельные показатели силового суперконденсатора: $P_{0.95,SC} = 8.1$ кВт/л и $E_{0.95,SC} = 8.6$ Вт ч/л (табл. 2). Однако из-за высокой стоимости этого материала его практическое применение в массовом количестве маловероятно в ближайшем будущем.

Одними из лучших коммерческих силовых суперконденсаторов большой емкости являются силовые СК компании MAXWELL [7] (табл. 2, № 1) с электродами, изготовленными из активированных углеродных мироволокон. Характеристики СК с электродами из а-КУНБ приблизительно соответствуют им по своим параметрам. Полезно сравнить эти материалы по стоимости.

Углеродная ткань является довольно дорогим продуктом. При ее активации потеря массы может составлять десятки процентов, что пропорционально увеличивает стоимость конечного продукта, которая составляет, по оценке, не менее \$500/кг. Поскольку технология производства такого продукта также хорошо отработана, то нет оснований ожидать заметного уменьшения его стоимости.

Основной вклад в стоимость КУНБ вносит цена углеродных нанотрубок (продукт TUBALL®, ~2–3 \$/г [23]), что дает определяющий вклад в цену конечного продукта – а-КУНБ – \$400–600/кг. С учетом дополнительной работы и потерь себестоимость электрода из КУНТ можно оценить в \$800/кг. В настоящее время производство продукта TUBALL® масштабируется компанией ОС-SiAl. Технология эта достаточно простая, а исходным сырьем служит дешевый природный газ. Поэтому есть основания ожидать, что цена продукта TUBALL® при массовом производстве в перспективе будет снижена в несколько раз, что сделает электрод из а-КУНБ вполне конкурентным по цене с активированной углеродной тканью.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Прогноз параметров суперконденсатора по результатам испытаний углеродного материала в лабораторной ячейке

В случае заряда/разряда конденсатора короткими импульсами с коэффициентом полезного действия 95% получено следующее выражение для эффективности его работы EF (pulse efficiency) [6]:

$$EF = 1 - \frac{4}{9} \frac{P}{P_{\max}} = 1 - 0.445 \frac{P}{P_{\max}}, \quad (A1)$$

где $P_{\max} = \frac{U_0^2}{4R_C}$ – максимальная полезная мощность,

которую конденсатор может выдать на нагрузку. Отсюда для мощности СК, $P_{0.95}$ при его работе с $EF = 0.95$ имеем:

$$P_{0.95} = (1 - EF)P_{\max}/0.445 = 0.112P_{\max}.$$

Для расчета удельных величин $E_{0.95}$ (Вт ч/л) и $P_{0.95}$ (кВт/л) по измерениям на лабораторном прототипе симметричного суперконденсатора необходимо определить следующие параметры:

– тип электролита и номинальное рабочее напряжение U_0 (В);

– эквивалентное последовательное сопротивление конденсатора, R_A (Ом см²), измеренное при разряде симметричного СК с постоянным током разряда $I_C = I_{\text{short}}/40$ [27];

I_{short} – ток короткого замыкания;

– толщину электродов h_{el} (см);

– плотность материала электродов ρ_{el} (г/см³), $m_A = \rho_{\text{el}}h_{\text{el}}$ (г/см²) – масса материала одного электрода на единицу площади сепаратора;

– толщину сепаратора h_{sep} (см);

– толщину токосъемников h_{curr} (см);

– объемную емкость ДЭС электродов $C_{\text{vol,el}}$ (Ф/см³), измеренную при разряде симметричного СК с постоянным током разряда $I_C = I_{\text{short}}/40$ [27].

Расчет целевых параметров: удельной емкости суперконденсатора $C_{0.95,SC}$ (Ф/см³), удельной мощности $P_{0.95,SC}$ (кВт/л) и удельной энергии $E_{0.95,SC}$ (Вт ч/л) проводим в следующем порядке:

1. Максимальная мощность разряда конденсатора с эффективностью $EF = 0.95$ (Вт/см²) равна

$$P_{0.95} = 0.112P_{\max} \text{ (Вт/см}^2\text{)}, P_{\max} = U_0^2/4R_A. \quad (A2)$$

2. Величина тока I_C (А/см²) для измерения емкости и эквивалентного последовательного сопротивления при разряде конденсатора с мощностью $P_{0.95}$ равна

$I_C \geq I_{\text{short}}/40$, $I_{\text{short}} = U_0/R_A$ (А/см²) – ток короткого замыкания.

3. Полезная энергия конденсатора $E_{0.95}$, отдаваемая при разряде конденсатора от номинального напряжения U_0 до $U_0/2$ с постоянной мощностью $P_{0.95}$, равна

$$E_{0.95} = \frac{C(U_0 - P_{0.95}R_C/U_0)^2}{2} - \frac{C(U_0/2)^2}{2} = 0.347CU_0^2. \quad (A3)$$

В (A3) учтен скачок напряжения в начале разряда, обусловленный потерями на внутреннем сопротивлении конденсатора. Точное значение переданной энергии ΔE при постоянной мощности разряда P определяется выражением: $\Delta E = P t_{1/2}$, где $t_{1/2}$ — время разряда конденсатора от U_0 до $U_0/2$ с постоянной мощностью. Расчет по схеме [6, Appendix A] показывает, что в этой формуле величина ΔE определяется выражением $\Delta E = (0.328 - 0.356)CU_0^2$, где величина коэффициента зависит от вклада времени переходного процесса в полное время разряда ($\sim 3-5 \tau_C$, τ_C — постоянная времени конденсатора). Как видно, формула (A3) является хорошим приближением для оценки переданной энергии и пригодна для сравнения электродов СК по эффективности.

4. Характеристики конденсатора, рассчитанные на единицу площади сепаратора, следующие:

$$C_A = C_{\text{vol,el}} h_{\text{el}}/2 \text{ (Ф/см}^2\text{)}, E_{0.95} = 0.347C_A U_0^2 \text{ (Дж/см}^2\text{)}, P_{\text{max}} = U_0^2/4R_A, P_{0.95} = 0.112P_{\text{max}}.$$

5. Характеристики конденсатора, рассчитанные на объем электродов (объем электродов на единицу площади сепаратора равен $V_A = 2h_{\text{el}}$ (см³/см²)): $P_{\text{max,el}} = U_0^2/4R_A/V_A$ (кВт/л), $P_{0.95,\text{el}} = P_{0.95}/V_A$ (кВт/л), $E_{0.95,\text{el}} = E_{0.95}/V_A/3.6 = 0.024C_{\text{vol,el}}U_0^2$ (Вт ч/л).

6. Объемная доля электродов f_{el} в составе лабораторной сборки СК равна

$$f_{\text{el}} = \frac{2h_{\text{el}}}{2h_{\text{el}} + h_{\text{sep}} + 2h_{\text{curr}}}. \quad (A4)$$

Удельные характеристики суперконденсатора, рассчитанные на объем сборки СК:

$$C_{0.95,\text{SC}} = f_{\text{el}}C_{\text{vol,el}}/4 \text{ — удельная емкость СК (Ф/см}^3\text{)},$$

$$P_{\text{max,SC}} = f_{\text{el}}P_{\text{max,el}} = f_{\text{el}}U_0^2/(4R_A V_A) \text{ — удельная максимальная мощность СК (кВт/л)},$$

$$P_{0.95,\text{SC}} = f_{\text{el}}P_{0.95,\text{el}} = 0.112P_{\text{max,SC}} \text{ — удельная мощность заряда/разряда с эффективностью >95\% (кВт/л)},$$

$E_{0.95,\text{SC}} = f_{\text{el}}E_{0.95,\text{el}} = 0.024f_{\text{el}}C_{\text{vol,el}}U_0^2$ — удельная энергия заряда/разряда с эффективностью >95% (Вт ч/л),

$\tau_C = C_A R_A$ — постоянная времени конденсатора (с).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН № 0089-2019-0012 (№ гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и в рамках государственного задания ОИВТ РАН № 075-01129-23-00 (№ гос. регистрации 122031400644-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.В. Крестинин разработал методику синтеза композитной углеродной нанобумаги, методику ее активации гидроокисью калия и синтезировал образцы, А.Б. Тарасенко и С.А. Кочанова изготовили лабораторные образцы симметричных СК и провели все электрохимические измерения на них. С.А.Кисленко и А.В. Крестинин провели анализ полученных результатов и написали и согласовали текст статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительная информация, включающая в себя выбор исходных данных из открытых источников для расчета параметров СК в табл. 2 и сами расчеты доступны по <https://doi.org/10.31857/S0424857024070021>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pandolfo, A.G. and Hollencamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 11.
2. Simon, P. and Gogotsi, Y., Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon_Electrolyte Systems, *Acc. Chem. Res.*, 2013, vol. 46, no. 5, p. 1094.
3. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel*

- Cells, Supercapacitors*. N.J. Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher, 2015.
4. Burke, A., Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, p. 37.
 5. Chen, X., Paul, R., and Dai, L., Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *National Sci. Rev.* 4: 453–489, 2017
<https://doi.org/10.1093/nsr/nwx009>
 6. Burke, A. and Miller, M., The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 514.
 7. Burke, A. and Miller, M., Testing of electrochemical capacitors: capacitance, resistance, energy density, and power capability, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7538.
 8. Gogotsy, Y. and Simon, P., True performance metrics in electrical energy storage, *Science*, 2011, vol. 334, p. 917.
 9. Mayer, S.T., Pekalo, R.W., and Kaschmitter, J.L., The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 42, no. 2, p. 446.
 10. Yang, X., Cheng, Ch., Wang, Y., Qiu, L., and Li, D., Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science*, 2013, vol. 341, p. 534.
 11. Xu, Y., Lin, Z., Zhong, X., Huang, X., Weiss, N.O., Huang, Y., and Duan, X., Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage, *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, p. 4554.
 12. Zhu, Y., Murali, Sh., Stoller, M.D., Ganesh, K.J., Cai, W., Ferreira, P.J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cychosz, K.A., Thommes, M., Su, D., Stach, E.A., and Ruoff, R.S., Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 2011, vol. 332, p. 1537.
 13. Probstle, H., Schmitt, C., and Fricke, J., Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels, *J. Power Sources*, 2000, vol. 105, p. 189.
 14. Futaba, D.N., Hata, K., Yamada, T., Hiraoka, T., Hayamizu, Y., Kakudate, Y., Tanaike, O., Hatori, H., Yumura, M., and Iijima, S., Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes, *Nature mater.*, 2006, vol. 51, p. 987.
 15. Yoon, Y., Lee, K., Kwon, S., Seo, S., Yoo, H., Kim, S., Shin, Y., Park, Y., Kim, D., Choi, J.-Y., and Lee, H., Sheets Spatially and Densely Piled for Fast Ion Diffusion in Compact Supercapacitors, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 436.
 16. Shi, H., Activated carbons and double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, no. 10, p. 1633.
 17. Stoller, M. D. and Ruoff, R.S., Best practice methods for determining an electrode materials performance for ultracapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2010, vol. 3, p. 1294.
 18. Bordjiba, M., Mohamedi, L., and Dao, H., Synthesis and electrochemical capacitance of binderless nanocomposite electrodes formed by dispersion of carbon nanotubes and carbon aerogels, *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, p. 991.
 19. An, K.H., Kim, W.S., Park, Y.S., Moon, J.-M., Bae, D.J., Lim, S.Ch., Lee, Y.S., and Lee, Y.H., Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, vol. 11, no. 5, p. 387.
 20. Izadi-Najafabadi, A., Yasuda, S., Kobashi, K., Yamada, T., Futaba, D.N., Hatori, H., Yumura, M., Iijima, S., and Hata, K., Extracting the Full Potential of Single-Walled Carbon Nanotubes as Durable Supercapacitor Electrodes Operable at 4 V with High Power and Energy Density”, *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 235.
 21. Крестинин, А.В., Кнерельман, Е.И., Дремова, Н.Н., Голодков, О.Н. Углеродная нанобумага из нанокompозита углеродные нанотрубки/резорцин-формальдегидный ксерогель для электрохимических суперконденсаторов. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 517. [Krestinin, A. V., Knerel'man, E. I., Dremova, N. N., and Golodkov, O. N., Carbon Nanopaper Produced from Carbon Nanotubes/Resorcinol-formaldehyde Xerogel Nanocomposite for Electrochemical Supercapacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 666.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193523090082>
 22. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е. Влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсатора с нанокompозитными электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 496. [Vol'fkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., and Sosenkin, V.E., Effect of the Porous Structure on the Electrochemical Characteristics of Supercapacitor with Nanocomposite Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Resorcinol-Formaldehyde Xerogel, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 730.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193522090142>
 23. <https://ocsial.com>
 24. Крестинин, А.В., Дремова, Н.Н., Кнерельман, Е.И., Блинова, Л.Н., Жигалина, В.Г., Киселев, Н.А. Характеризация ОСУНТ-продуктов Российского производства и перспективы их промышленного применения. *Рос. нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 30. [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, *Nanotech. Russ.*, 2015, vol. 10, no. 7–8, p. 537.]
 25. Saliger, R., Reichenauer, G., and Fricke, J., Evolution of microporosity upon CO₂-activation of carbon aro-

- gels, In: *Studies in Surface Science and Catalysis 128*. K.K. Unger et al. (Editors). 2000 Elsevier Science B.V.
26. Barranco, V., Lillo-Rodenas, M.A., Linares-Solano, A., Oya, A., Pico, F., Ibanez, J., Agullo-Rueda, F., Amarilla, J.M., and Rojo, J.M., Amorphous Carbon Nanofibers and Their Activated Carbon Nanofibers as Supercapacitor, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, vol. 114, p. 10302.
27. International Electrotechnical Commission (IEC), Electric Double-layer Capacitors for Use in Hybrid Electric Vehicles – Test Methods for Electrical Characteristics, finalized April 2008.
28. Power carbon Technology Co., Ltd.: <http://www.powercarbon.co.kr/english/edlc/>
29. Azais, Ph., Duclaux, L., Florian, P., Massiot, D., Lillo-Rodenas, M-A., Linares-Solano, A., Peres, J-P., Jehoulet, Ch., and Beguin, F., Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte, *J. Power Sources*, 2007, vol. 171, p. 1046.
30. Morimoto, T., Hiratsuka, K., Sanada, Y., and Kurihara, K., Electric double-layer capacitor using organic electrolyte, *J. Power Sources*, 1996, vol. 60, p. 239.
31. Khomenko, V., Frackowiak, E., and Beguin, F., Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 2499.