

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра материаловедения, нанотехнологии и инженерной физики

ӘБДИСАТТАР ӘЛІШЕР ӘУЕСБЕКҰЛЫ

«Исследование влияния пористой структуры электродов на  
электрохимические свойства электрохимических накопителей энергии»

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Специальность 7М05301 – Прикладная и инженерная физика

Алматы 2022

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К. И. Сатбаева

Горно-металлургический институт им. О. А. Байконурова  
Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

УДК 621.355.9

На правах рукописи

ӘБДІСАТТАР ӘЛШЕР ӘУЕСБЕКҰЛЫ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации: «Исследование влияния пористой структуры электродов на электрохимические свойства электрохимических накопителей энергии»  
Направление подготовки: 7М05301 – Прикладная и инженерная физика

Научный руководитель  
Доктор PhD, сениор-лектор  
(ученая степень, звание)

 Бейсенова Е. Е.  
подпись Ф.И.О.  
" 07 " 06 2022 г.

Рецензент  
Доктор PhD, зав. лаб. ЭПР-спектроскопии  
им. Ю. В. Горелкинского ТОО «Физико -  
технический институт»  
(ученая степень, звание)

 Мурзалинов Д. О.  
подпись Ф.И.О.  
" 06 " 06 2022 г.

Нормоконтроль  
Доктор PhD, лектор  
(ученая степень, звание)

 Телешева А. Б.  
подпись Ф.И.О.  
" 07 " 06 2022 г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой  
«Материаловедение,  
нанотехнологии и инженерная  
физика»  
(наименование кафедры)  
Кандидат технических наук  
(ученая степень, звание)

 Какимов У. К.  
подпись Ф.И.О.  
" 07 " 06 2022 г.

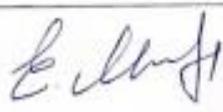
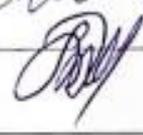


**ГРАФИК**  
подготовки магистерской диссертации

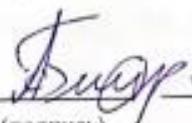
Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Сбор и изучение научной литературы по теме	09.11.2020	
Постановка и анализ экспериментов	10.01.2022	
Систематизация и обработка результатов исследования	03.05.2022	

**Подписи**

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Обзор литературы	Бейсенова Е. Е., сениор-лектор, доктор PhD	07.06.22	
Экспериментальная часть	Бейсенова Е. Е., сениор-лектор, доктор PhD	07.06.22	
Результаты и обсуждение	Бейсенова Е. Е., сениор-лектор, доктор PhD	07.06.22	
Нормоконтролер	Телешева А. Б., лектор, доктор PhD	07.06.22	

Научный руководитель  Бейсенова Е.Е.  
(подпись) (Ф.И.О.)

Задание принял к исполнению обучающийся  Эбдисаттар Э.Э.  
(подпись) (Ф.И.О.)

Дата " 07 " 06 20 22 г.

## АННОТАЦИЯ

Глобальные энергетические и экологические проблемы стимулируют продвижению современных достижений в области эффективных и экологически безопасных систем хранения энергии. Суперконденсаторы представляют собой современное устройство для хранения энергии с высокой удельной мощностью, длительным сроком службы и способностью преодолевать разрыв между мощностью и энергией между обычными конденсаторами и батареями/топливными элементами. В диссертационной работе рассматриваются электроды суперконденсаторов с пористой структурой для улучшения электрохимических свойств системы. Ввиду обозримой перспективы в усовершенствовании электрохимических систем хранения энергии цель данной диссертационной работы заключается в получении пористых токоємников и электродов и изучение свойств суперконденсаторов полученных на их основе.

Предмет исследования – электроды и токоємники, а также влияние их структуры на электрохимические свойства суперконденсатора. В работе анализируются электрохимические свойства полученных электродов суперконденсаторов. Следует ожидать, что полученные электроды покажут улучшенные электрохимические характеристики.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. подготовить токоємник на основе металлической фольги и пены;
2. подготовить токоємник со структурой пористый металл/металлическая фольга и пористый металл/металлическая пена;
3. подготовить токоємник со структурой графен/пористый металл/металлическая фольга/ и графен/пористый металл/металлическая пена;
4. подготовить электроды суперконденсатора на основе вышеописанных токоємников.
5. исследовать электрохимические свойства полученных электродов.

В процессе решения поставленных задач были сделаны следующие выводы:

1. наибольшую удельную емкость показал электрод на основе токоємника со структурой пористый металл/металлическая фольга;
2. наибольшую емкость на единицу площади показал электрод на основе токоємника со структурой никель-пена;
3. нанесенный слой графена ухудшила электрохимические свойства электрода суперконденсатора.

Новизна работы заключается в структуре полученных электродов и определении его электрохимических свойств.

## АНДАТПА

Жаһандық энергетика және қоршаған ортаны қорғау мәселелері тиімді және экологиялық таза энергия сақтау жүйелеріндегі заманауи жетістіктерді алға жылжытады. Суперконденсаторлар – жоғары қуат тығыздығы, ұзақ қызмет ету мерзімі және кәдімгі конденсаторлар мен батареялар арасындағы қуат/энергия алшақтығын жою мүмкіндігі бар заманауи энергия сақтау құрылғысы. Диссертациялық жұмыста жүйенің электрохимиялық қасиеттерін жақсарту үшін кеуекті құрылымы бар суперконденсаторлы электродтар қарастырылады. Электрохимиялық энергияны сақтау жүйелерін жетілдірудегі жақын болашақты ескере отырып, бұл диссертациялық жұмыстың мақсаты кеуекті тоқ коллекторлары мен электродтарын алу және олардың негізінде алынған суперконденсаторлардың қасиеттерін зерттеу болып табылады.

Зерттеу пәні – электродтар мен тоқ коллекторлары, сонымен қатар олардың құрылымының суперконденсатордың электрохимиялық қасиеттеріне әсері. Жұмыста алынған суперконденсаторлы электродтардың электрохимиялық қасиеттері талданады. Алынған электродтар жақсартылған электрохимиялық сипаттамаларға ие болады деп күтілуде.

Мақсатқа жету үшін келесі тапсырмалар қойылды:

1. металл фольга мен көбікке негізделген тоқ коллекторын дайындау;
2. кеуекті металл/металл фольга және кеуекті металл/металл көбік құрылымдары бар тоқ коллекторын әзірлеу;
3. графен/кеуекті металл/металл фольга/ және графен/кеуекті металл/металл көбік құрылымы бар тоқ коллекторын әзірлеу;
4. жоғарыда сипатталған тоқ коллекторлары негізінде суперконденсаторлы электродтарды әзірлеу.
5. алынған электродтардың электрохимиялық қасиеттерін зерттеу.

Қойылған тапсырмаларды шешу барысында келесі қорытындылар жасалды:

1. кеуекті металл/металл фольга құрылымы бар тоқ коллекторы негізіндегі электрод ең жоғары меншікті сыйымдылықты көрсетті;
2. никель-көбік құрылымы бар тоқ коллекторы негізіндегі электрод аудан бірлігіне ең жоғары сыйымдылықты көрсетті;
3. қолданылған графен қабаты суперконденсаторлы электродтың электрохимиялық қасиеттерін нашарлатты.

Жұмыстың жаңалығы алынған электродтардың құрылымында және оның электрохимиялық қасиеттерін анықтауда жатыр.

## ABSTRACT

Global energy and environmental problems stimulate the promotion of modern achievements in the field of efficient and environmentally friendly energy storage systems. Supercapacitors are a state-of-the-art energy storage device with high power density, long service life, and the ability to bridge the power-energy gap between conventional capacitors and batteries/fuel cells. In the dissertation work, the electrodes of supercapacitors with a porous structure are considered to improve the electrochemical properties of the system. In view of the foreseeable prospects for improving electrochemical energy storage systems, the purpose of this dissertation is to obtain porous current collectors and electrodes and study the properties of supercapacitors obtained on their basis.

The subject of the study is electrodes and current collectors, as well as the influence of their structure on the electrochemical properties of the supercapacitor. The paper analyzes the electrochemical properties of the obtained electrodes of supercapacitors. It should be expected that the resulting electrodes will show improved electrochemical characteristics.

To achieve the goal, the following tasks are set:

1. to prepare a current collector based on metal foil and foam;
2. to prepare a current collector with a structure of porous metal/metal foil and porous metal/metal foam;
3. to prepare a current collector with a graphene/porous metal/metal foil/ and graphene/porous metal/metal foam structure;
4. to prepare the electrodes of the supercapacitor based on the current collectors described above.
5. to investigate the electrochemical properties of the obtained electrodes.

In the process of solving the tasks, the following conclusions were made:

1. the greatest specific capacity was shown by an electrode based on current collector with a porous metal/metal foil structure;
2. the largest capacity per unit area was shown by an electrode based on nickel-foam current collector;
3. the applied graphene layer worsened the electrochemical properties of the supercapacitor electrode.

The novelty of the work lies in the structure of the obtained electrodes and the determination of its electrochemical properties.

## СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	9
1	Обзор литературы	14
1.1	Принцип работы суперконденсаторов	11
1.2	Электрическая емкость двойного слоя	12
1.3	Псевдоемкость	14
1.4	Гибридные системы хранения энергии	18
1.5	Измерение основных параметров	18
	Постановка задач исследований	27
2	Экспериментальная часть	29
2.1	Получение пористого токоъемника	29
2.2	Осаждение графена	31
2.3	Осаждение оксида переходного металла на токоъемник	33
3	Результаты и обсуждения	36
3.1	Структура токоъемника	36
3.2	Физические свойства электрода	40
3.3	Электрохимические свойства электродов	43
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	47
	ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ	48
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	49

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время быстрый темп развития мировой экономики и глобальные экологические проблемы требуют развития новых революционных стратегий решения энергетических проблем [1–3]. Наряду с ограниченным запасом ископаемых видов топлива наблюдается рост количества электронных устройств, который приводит к увеличению спроса на энергию. Одним из решений этих проблем является применение альтернативных источников энергии таких как, солнечная и ветровая, которые представляют собой экологически чистый источник энергии и находят все большее и большее практическое применение [4]. Между тем, их существенным недостатком является зависимость производства энергии от внешних факторов (наличие или отсутствие солнечной погоды и ветра). Это все приводит к тому, что альтернативные источники энергии должны быть использованы в совокупности с современными технологиями эффективного хранения энергии [5]. Современные достижения в области коммерческого производства батарей и суперконденсаторов используются не только для решения проблемы хранения энергии, полученной альтернативными источниками, но и в повседневной человеческой жизнедеятельности. Однако, различного рода батареи такие как литий-ионные имеют низкую плотность мощности, что ограничивает их применение в различных интегрированных модулях питания. В отличие от батарей, которые имеют высокую плотность энергии, суперконденсаторы представляют особый интерес с точки зрения их высокой плотности мощности и длительного срока службы [6,7]. В то же время, суперконденсаторы не имеют широкой области применения, в виду двух ограничивающих факторов, которые связаны с низкой плотностью энергии и их высокой стоимостью [8,9]. Одним из возможных решений для увеличения плотности энергии является разработка новых или усовершенствование существующих типов токоємников, используемых для суперконденсаторов.

Суперконденсаторы с двойным электрическим слоем (EDL) накапливают энергию за счет физической адсорбции носителей зарядов на поверхности активного материала на границе электрод/электролит, благодаря чему они имеют высокую удельную мощность и очень стабильный и длительный срок службы по сравнению с псевдоконденсаторами. Однако суперконденсаторы EDL имеют очень низкую удельную емкость. В то время как псевдоконденсаторы накапливают энергию за счет обратимых фарадеевских реакций (за счет обратимых поверхностных окислительно-восстановительных электрохимических реакций), используя множественные степени окисления оксидов переходных металлов. Для сравнения они обладают большей псевдоемкостью.

Чтобы комбинировать преимущества EDL и псевдосуперконденсатора, был получен электрод гибридного суперконденсатора со структурой оксид переходных металлов (ОПМ)/графен/пористый металлический токоємник.

ОПМ по своей природе являются псевдоемкостными материалами и обладают высокими теоретическими значениями удельной емкости ( $\text{MnO}_2$  –  $1300 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ), широкой доступности в природе, экологической пригодности, низкой стоимости и простоты технологии изготовления. Плохая электронная проводимость и низкая удельная площадь ОПМ серьезно препятствуют псевдоемкостному поведению электродов, поскольку накопление и перенос заряда сильно зависят от площади поверхности и толщины слоя. Работы других авторов показывают существенную необходимость в связующих материалах для укрепления связи оксида металла с поверхностью электрода. Большинство исследованных связующих материалов не являются экологически совместимыми и уменьшают активную поверхность. Но электроды со структурой ОПМ/графен/пористый металлический токосъёмник позволяют избежать применение связующих материалов. Пористая структура металлической подложки улучшает контакт между активным материалом и токосъёмником, что приводит к улучшению проводящих свойств электрода. Полученная структура графен/пористый металлический токосъёмник обладает высокой удельной поверхностью, хорошей электропроводностью и механической прочностью, химической стойкостью вследствие чего вносит огромный вклад в удельную мощность и энергию устройства.

# 1 Обзор литературы

## 1.1 Принцип работы суперконденсаторов

Емкость представляет собой способность конденсатора накапливать электрический заряд на своих пластинах. Емкость конденсатора можно выразить как:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{d} \quad (1)$$

где:  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость или диэлектрическая проницаемость воздуха ( $8,84 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ );

$\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость диэлектрической среды, используемой между двумя пластинами;

$S$  - площадь пластины в  $\text{m}^2$ ;

$d$  - расстояние между двумя пластинами в м.

Таким образом, чем больше и ближе пластины, тем выше количество заряда, накопленного на конденсаторе при одинаковом напряжении. Несмотря на то, что он демонстрирует высокую мощность, общая энергия, которую хранит физический конденсатор, очень мала. Крайне желательно увеличить энергоемкость устройства накопления энергии без ущерба для его мощности. Нанотехнология обеспечивает популярный способ достижения очень большой площади поверхности. Уменьшение критических размеров материалов для накопления энергии до наномасштаба уменьшает длину диффузионного пути для ионов и, следовательно, значительно увеличивает площадь поверхности, доступную для хранения емкостного заряда. Использование электролита с сепаратором значительно уменьшает расстояние между пластинами. Таким образом, при поляризации ячейки ионы электролита движутся к поверхности электрода с противоположным зарядом, что приводит к быстрому (от доли секунды до нескольких секунд) и обратимому разделению заряда на границе раздела электрод-электролит. При таком интригующем подходе пластины конденсатора разделены чрезвычайно тонким сепаратором (толщиной примерно в одну молекулу по сравнению с диэлектрическими материалами в обычных конденсаторах, толщина которых может варьироваться от нескольких микрон до миллиметра и более). Полученный конденсатор, который часто называют суперконденсатором, отличается от обычных конденсаторов двумя важными моментами: пластины суперконденсатора имеют гораздо большую площадь поверхности и расстояние между пластинами намного меньше. В результате заряд, который может хранить суперконденсатор, в тысячи, миллионы и даже миллиарды раз выше, чем у обычного конденсатора. Типичные конденсаторы обычно имеют номинал в пФ, нФ и мФ, в то время как коммерческие суперконденсаторы,

такие как изготовленные Maxwell Technologies, имеют номинальную емкость до нескольких тысяч фарад [10].

## 1.2 Электрическая емкость двойного слоя (EDLC)

Механизм накопления энергии в EDLC основан на электростатической адсорбции ионов электролита на поверхности активных материалов электрода. Таким образом, ключом к высокой емкости EDLC является использование легкодоступной площади поверхности и электродных материалов с электронной проводимостью. Наноструктурированные материалы на основе углерода с высокой удельной площадью поверхности и хорошей электропроводностью являются предпочтительными материалами для EDLC. Емкость двойного слоя углеродсодержащих материалов определяется их структурой, особенно пористостью и удельной поверхностью.

Саймон и Гогоци экспериментально исследовали взаимосвязь между емкостью и размером пор в ионных жидких электролитах, не содержащих растворителей [11]. Их исследования показывают, что максимальная емкость может быть достигнута, когда размер пор оптимально соответствует размеру иона. *Джи и др.* проанализировали взаимосвязь между емкостью и удельной поверхностью для различных углеродных электродов [12]. Гравиметрическая емкость (Ф/г) увеличивается с увеличением удельной поверхности угольного электрода, но истинная нормированная емкость, представляющая собой отношение удельной емкости к удельной поверхности, постепенно уменьшается и, наконец, стабилизируется. примерно при  $5 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$ , когда удельная поверхность превышает  $1500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Как правило, EDLC обеспечивают отличные энергетические характеристики и срок службы и характеризуются почти прямоугольным CV и треугольным профилем GCD. CV прямоугольной формы для EDLC проистекает из фундаментальной природы двухслойного механизма накопления заряда. В EDLC адсорбция и десорбция ионов на границе электрод–электролит при отсутствии диффузионных ограничений является почти мгновенным, так что  $dV/dt$  является константой [13]. Первой и самой простой моделью EDL является модель Гельмгольца. Согласно этой модели, под действием приложенного к ячейке напряжения электрод, погруженный в электролит, притягивает противоположные ионы и отталкивает одноименные ионы. Таким образом, на границах раздела электрод–электролит образуются два компактных слоя зарядов, называемых «двойным электрическим слоем». Емкость двойного слоя,  $C_{dl}$ , на каждой границе электрод–электролит похожа на емкость обычного плоского конденсатора, уравнение (1). В отличие от предположения Гельмгольца заряженные ионы в растворах электролитов подвижны и находятся под действием как диффузионных, так и электростатических сил. Следовательно, была разработана модель Гуи -

Чапмана, в которой ионы рассматриваются как точечные заряды, а концентрация ионов в растворе вблизи поверхности подчиняется распределению Больцмана. Хотя это позволяет лучше приблизиться к реальности, модель Гуи – Чапмана не работает для сильно заряженных двойных слоев [14]. Наиболее сложной моделью EDL после Гельмгольца является модель Гуи -Чапмана-Штерна, которая сочетает в себе идеи Гельмгольца и Гуи -Чапмана (Рисунок 1).

В связи с этим модель Гуи – Чапмана – Штерна более точно описывает детальную структуру двойного электрического слоя [15]. Исходя из модели Гуи – Чапмана – Штерна, EDL имеет, по сути, многослойную структуру, включающую внутреннюю плоскость Гельмгольца (ИНР), внешнюю плоскость Гельмгольца (ОНР) и диффузный слой, примыкающий к электролиту. В слое Штерна, включающем ИНР и ОНР, противоионы несольватированы или частично сольватированы из-за сильных взаимодействий с ионами и поверхностями электродов и порами. Стоит отметить, что потенциал падает линейно от поверхностного потенциала как к внутреннему, так и к внешнему компактному слою, но с разными градиентами или наклонами.

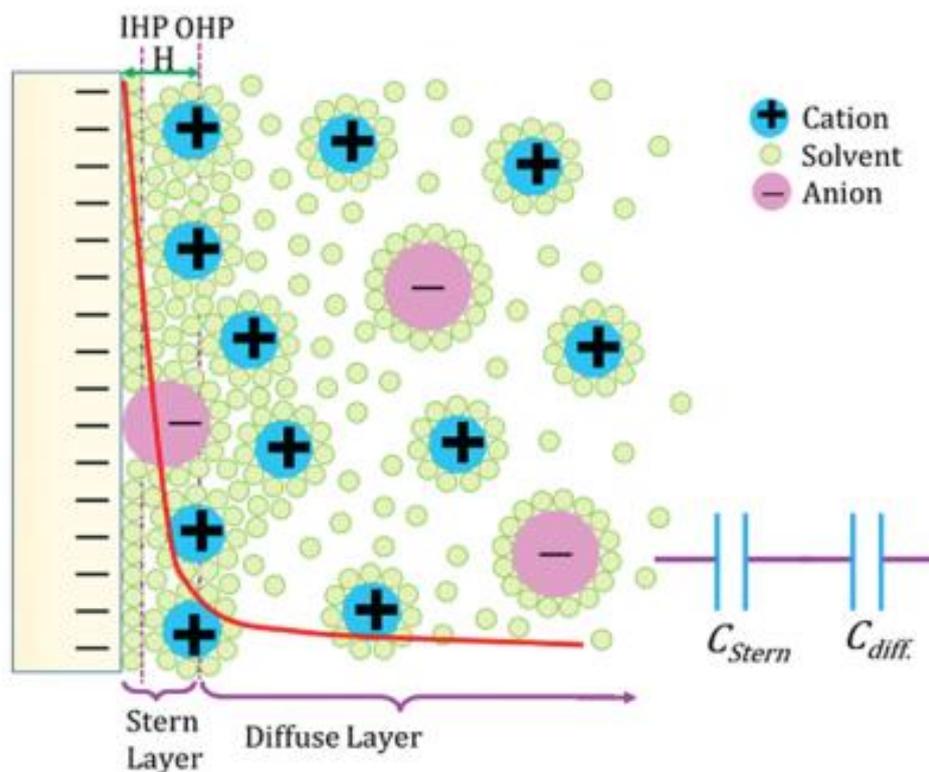


Рисунок 1 – Модель двойного слоя. Двухслойная электрическая модель Гуи-Чапмана-Штерна плоской поверхности

При приближении к диффузному слою изменение потенциала отклоняется от линейности, выходит на плато и остается практически постоянным по всему объему электролита. Таким образом, общая емкость двойного слоя электрода  $C_{dl}$  может быть выражена как:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_{Diff}}, \quad (2)$$

где:  $C_{Stern}$  — емкость двойного слоя Штерна;

$C_{Diff}$  — емкость двойного слоя диффузной области.

EDLC образуется одновременно как на положительном, так и на отрицательном электродах. Таким образом, каждая граница раздела электрод–электролит представляет собой конденсатор, а всю ячейку можно рассматривать как два последовательно соединенных конденсатора:

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_n} \quad (3)$$

где:  $C_p$  и  $C_n$  — емкости положительного и отрицательного электродов соответственно.

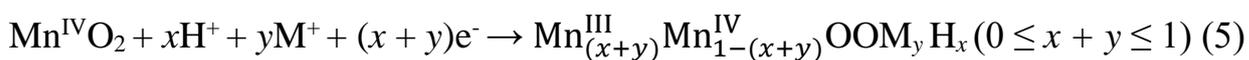
### 1.3 Псевдоемкость

Несмотря на выдающиеся улучшения свойств материалов на основе углерода, их ограниченная энергия обычно ограничивает суперконденсаторы на основе EDLC применениями, требующими подачи энергии больше нескольких секунд за раз. Следовательно, многие исследовательские усилия сосредоточены на разработке других электродных активных материалов для преодоления проблемы низкой энергии суперконденсаторов. Суперконденсаторы с более высокой плотностью энергии могут быть получены с использованием псевдоемкостных материалов.  $\text{RuO}_2$  был первым материалом, продемонстрировавшим псевдоемкость [16].  $\text{RuO}_2$  имеет широкое потенциальное окно (1,2 В), высокую протонную проводимость, хорошую термическую стабильность и проводимость металлического типа. В кислой среде высокообратимое окислительно-восстановительное поведение  $\text{RuO}_2$  выглядит следующим образом:

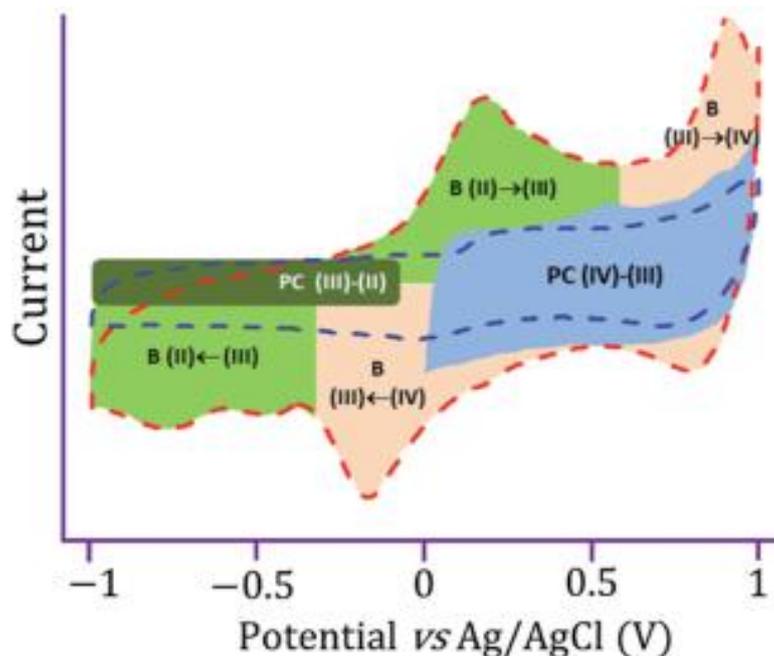


где: степени окисления Ru могут изменяться от (II) до (IV) ( $0 \leq \delta \leq 2$ ). Однако высокая стоимость материалов на основе рутения ограничивает их применение несколькими дорогостоящими электронными устройствами.

Оксиды марганца с относительно низкой стоимостью, малой токсичностью, экологической безопасностью и теоретической высокой емкостью до  $1300 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$  представляются подходящей альтернативой  $\text{RuO}_2$ . Общий вид реакции Фарадея оксидов марганца имеет вид (Рисунок 2) [3]:



где:  $\text{M}^+$  может быть  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$  и окислительно-восстановительная реакция включает переходы между различными состояниями окисления.



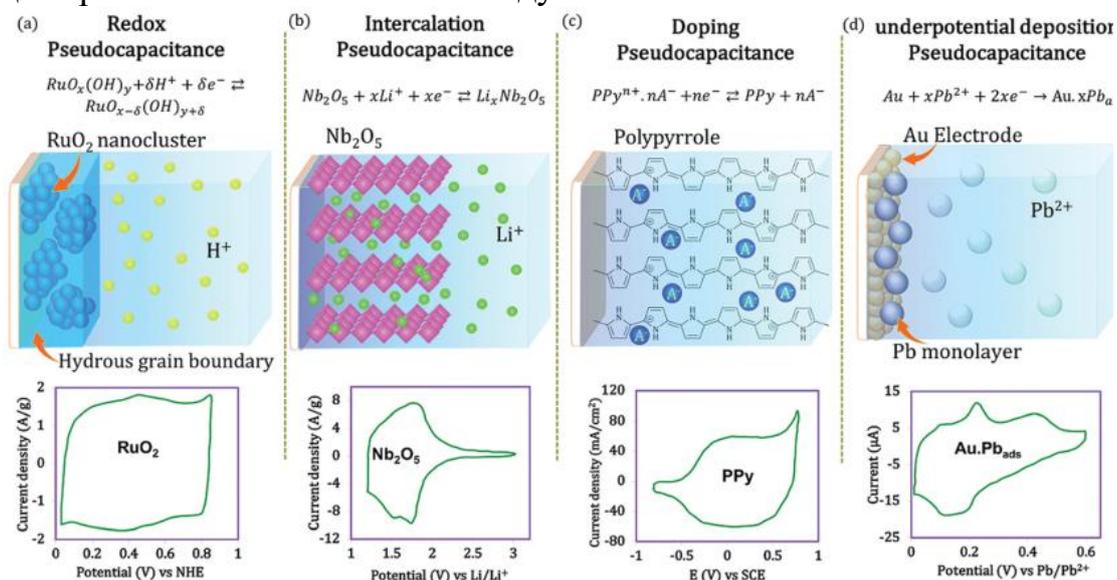
В: поведение батареи; PC: псевдоемкость; (IV), (III) и (II): ионы Mn в степенях окисления 4, 3 и 2 соответственно. Красная и синяя линии представляют собой графики  $dq/dV$  для композитного электрода Mn-Si-O, полученные при скоростях сканирования 2 и  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно [17]

Рисунок 2 – Схематическое представление различных механизмов накопления заряда  $\text{MnO}_2$  в зависимости от окна рабочего потенциала

Следует отметить, что, хотя  $\text{RuO}_2$  и  $\text{MnO}_2$  рассматриваются как псевдоемкостные оксиды металлов, при изменении условий эксперимента на их ЦВА могут появляться окислительно-восстановительные пики. Например, ЦВА  $\text{MnO}_2$ , зарегистрированная в диапазоне потенциалов от -1,0 до 1,0 В (относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), демонстрирует четкий набор окислительно-восстановительных пиков (рис. 2), тогда как вольтамперограмма в диапазоне потенциалов от 0 до 0,9В вполне прямоугольная. Это наблюдение подразумевает, что псевдоемкость, вероятно, возникает из-за уникального состояния оксидов металлов. Из рисунка 2 также можно сделать вывод, что общие псевдоемкостные характеристики  $\text{MnO}_2$  во всем диапазоне 2В оцениваются как  $0,65e^-$  на  $\text{MnO}_2$ , что составляет почти 40% от общей емкости накопления заряда  $\text{MnO}_2$  при частоте сканирования  $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Материалы, используемые для создания псевдоконденсаторов, включают различные оксиды/нитриды/фосфиды/сульфиды переходных металлов, а также проводящие полимеры. Помимо оксидов металлов и

проводящих полимеров, которые долгое время изучаются для псевдоемкостного накопления энергии, 2D-карбиды и нитриды, металлоорганические каркасы и двойные слоистые гидроксиды являются недавними многообещающими псевдоемкостными материалами, и в настоящее время они интенсивно исследуются.



(а) Окислительно-восстановительная псевдоемкость, как в  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (б) Интеркаляционная псевдоемкость, как в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . (с) Псевдоемкость легирования, как в полипирроле, и (d) псевдоемкость, основанная на пониженном потенциале, как при осаждении свинца на поверхности золотого электрода [18]

Рисунок 3 – Различные типы окислительно-восстановительных механизмов, которые приводят к возникновению псевдоемкости

Механизмы накопления заряда в псевдоемкостном электроде можно классифицировать как окислительно-восстановительную псевдоемкость, интеркаляционную псевдоемкость, легирующую псевдоемкость и псевдоемкость на основе пониженного потенциала (рис. 3). Хранение заряда в псевдоемкостных материалах включает окислительно-восстановительные реакции, поэтому по своей природе является фарадеевским, но емкостным по поведению. Однако не все фарадеевские процессы способствуют накоплению псевдоемкостного заряда [18]. Хотя и аккумуляторные, и псевдоемкостные электроды включают фарадеевские окислительно-восстановительные реакции, кинетика и электрохимические профили этих двух процессов совершенно различны. Соотношение между текущей и потенциальной скоростью сканирования может быть просто выражено как [19]:

$$i = av^{0.5}. \quad (6)$$

Таким образом, кинетика псевдоемкости напоминает электрохимический процесс, контролируемый адсорбцией (*m. e. i ~ v*), который противоположен окислительно-восстановительному процессу,

контролируемому диффузией ( $m.e.i \sim v^{0.5}$ ), управляющему электрохимическим откликом электродов батарейного типа. Таким образом, кинетическая информация, полученная из CV, может использоваться для различения батарей и псевдоконденсаторов. Мощность скорости развертки в вышеупомянутом соотношении для гибридных систем находится между ними ( $m.e.i \sim v^{0.5 < k < 1}$ ).

В окислительно-восстановительных псевдоконденсаторах заряд сохраняется в результате фарадеевских реакций переноса заряда, когда ионы электрохимически адсорбируются на поверхности или вблизи поверхности материала. Интеркаляционная псевдоемкость возникает, когда ионы (например,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  или  $H^+$ ) обратимо внедряются в туннели или слои жесткого и слоистого материала-носителя и извлекаются из них, что сопровождается фарадеевским переносом заряда, но не фазовые превращения. В этом механизме накопления заряда используются преимущества аккумуляторов, заключающиеся в хранении заряда в объеме активного материала, при этом процесс не ограничивается диффузией катионов в кристаллической решетке электродных активных материалов. Однако интеркаляционная псевдоемкость наблюдается редко, и большинство этих материалов демонстрируют гибридный механизм накопления заряда.

Легирование псевдоемкости связано с обратимым электрохимическим легированием и дедопингом в проводящих полимерах. Отложение при пониженном потенциале обычно имеет место, когда ионы металла или водород образуют адсорбированный монослой на поверхности благородного металла, значительно превышающий их окислительно-восстановительный потенциал. При недопотенциальном осаждении водорода на платину (7) монослой атомов H покрывает поверхность Pt, в которой процессы электросорбции/электросорбции связаны с накоплением заряда.



Псевдоемкостные материалы обычно обладают более высокой емкостью и энергией по сравнению с EDLC. В целом удельная емкость псевдоемкостного материала на 1–2 порядка больше, чем у EDLC. Однако псевдоемкостные процессы часто демонстрируют низкую мощностные характеристики и страдают отсутствием длительного срока службы и механической стабильности. Это связано с тем, что в псевдоемкостных процессах обычно участвуют оксиды металлов с плохой электропроводностью и медленной диффузией ионов или проводящие полимеры, которые набухают, сжимаются и трескаются во время легирования/делегирования заряженными ионами и разрушаются при относительно высоких перенапряжениях. Таким образом, хотя отдельные EDLC и псевдоемкостные материалы обладают некоторыми необходимыми свойствами, ни один из них не может предоставить все необходимые

свойства для достижения желаемого содержания энергии, высокой мощности и длительного срока службы.

Объединение лучших свойств каждого из компонентов в составную конструкцию или гибридную архитектуру открывает возможности для разработки электродных активных материалов, которые обладают преимуществами отдельных строительных блоков, устраняя при этом связанные с ними недостатки. Этот привлекательный подход может также обеспечить синергетическую активность между компонентами, недостижимую для отдельных компонентов [20]. Таким образом, исследователи во всем мире приложили огромные усилия для изготовления композитных электродных материалов с улучшенными характеристиками накопления энергии.

#### **1.4 Гибридные системы хранения энергии**

Идеальным накопителем энергии является тот, который демонстрирует как высокую энергию, так и большую мощность. Несмотря на значительные улучшения в повышении энергоемкости суперконденсаторов, их энергоемкость остается низкой. Гибридные системы хранения энергии нацелены на достижение производительности, сравнимой с батареями, по содержанию энергии, а также на поддержание характеристик высокой мощности и хорошего срока службы суперконденсаторов. Гибридная система накопления энергии может быть достигнута за счет гибридизации либо на уровне устройства, либо на уровне материалов, что также известно, как внешние и внутренние гибриды соответственно [21]. На уровне устройства EDLC и аккумулятор могут быть объединены в тандемные модули. В дополнение к EDLC и аккумулятору гибридная система накопления энергии на уровне устройства требует электроники преобразования энергии для независимого управления двумя устройствами накопления энергии. Из-за этих требований гибридные системы на уровне устройств являются многокомпонентными и обычно страдают сложностью производства, более высокой стоимостью и большим весом или объемом. Текущие исследования в области накопления энергии направлены на получение энергии на уровне батареи, мощности и цикличности на уровне суперконденсатора в одном устройстве. Гибридизация на уровне материалов — это шаг вперед к достижению чего-то большего, чем системы с внешней гибридизацией. При гибридизации на уровне материалов гибридная система включает в себя один процесс накопления заряда, подобный аккумулятору, и один процесс накопления заряда (типа EDLC или псевдоемкости).

#### **1.5 Измерение основных параметров**

Электрохимические характеристики накопителей энергии обычно исследуются методами циклической вольтамперометрией, гальваностатическим зарядом/разрядом и спектроскопией электрохимического импеданса. Эти методы в основном используются для измерения трех основных параметров: тока, напряжения и времени. Из них можно получить все остальные параметры, включая энергию, мощность, емкость, внутреннее сопротивление (ESR) и окно рабочих потенциалов. Помимо вышеупомянутых параметров, есть некоторые другие тесты, а именно циклическая стабильность, кулоновская эффективность, саморазряд и постоянная времени, которые дают представление о производительности системы накопления энергии. Кроме того, тестирование суперконденсаторного материала (т. е. трехэлектродной ячейки) отличается от испытания суперконденсаторного устройства (т. е. двухэлектродная ячейка). Следует также отметить, что, хотя почти все три основных электрохимических метода могут быть использованы для измерения каждого из ключевых параметров, каждый из этих методов имеет особое преимущество при определении некоторых из этих параметров. Например, EIS лучше подходит для измерения ESR, профили GCD для определения емкости, энергии и мощности и CV для различения характеристик типа конденсатора и типа батареи.

Окно рабочих потенциалов представляет собой максимальный диапазон потенциалов, гарантирующий химическую устойчивость электролита к анодным и катодным реакциям, а также устойчивость активных материалов электродов к разложению. Окно потенциала обычно используется для электродов, а окно напряжения обычно используется для устройств [22]. Концепция окна потенциала/напряжения для аккумуляторов и суперконденсаторов немного отличается. В батареях окно потенциала/напряжения определяется как диапазон потенциалов, в котором изменения электрода/устройства во время процессов зарядки и разрядки обратимы, тогда как в суперконденсаторах, помимо обратимости во время процессов зарядки и разрядки, поведение электрод/ячейка должен быть емкостным (с прямоугольным CV или треугольным профилем GCD) [22]. В отличие от аккумуляторов, которые демонстрируют горизонтальные участки напряжения разряда до тех пор, пока батарея почти полностью не разрядится, напряжение суперконденсатора пропорционально количеству накопленного электрического заряда. Максимальное напряжение суперконденсатора обеспечивается, когда суперконденсатор находится в полностью заряженном состоянии. Разложение растворителя и необратимые реакции на одном из электродов (т. е. чрезмерное окисление или чрезмерное восстановление активных материалов электрода) входят в число параметров, которые ограничивают рабочее окно потенциала системы накопления энергии.

Внутреннее сопротивление (ESR) часто определяют как сумму сопротивлений объемного электролита, контактного сопротивления между электродом и токосъемником, а также сопротивления самого электрода [23].

ESR является важным параметром, который ограничивает скорость, с которой суперконденсатор может заряжаться или разряжаться, поэтому высокое ESR приводит к низкой мощности суперконденсатора.

Энергия и мощность являются двумя наиболее важными параметрами для характеристики электрохимических накопителей энергии. Удельная энергия ( $\text{Втч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) или плотность энергии ( $\text{Втч}\cdot\text{см}^{-2}$ ) представляет собой количество энергии, хранящейся в устройстве накопления энергии на единицу массы или объема/площади активных материалов электрода или всего устройства соответственно. Удельная мощность ( $\text{Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) или мощность на единицу площади ( $\text{Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ ) — это количество мощности, которое устройство накопления энергии может отдать на единицу массы или объема/площади электродных активных материалов или всего устройства соответственно. Взаимосвязь между этими двумя важными параметрами может быть выражена так называемым графиком Рагона (рис. 4), который является очень важным графиком для сравнения производительности различных устройств накопления энергии.

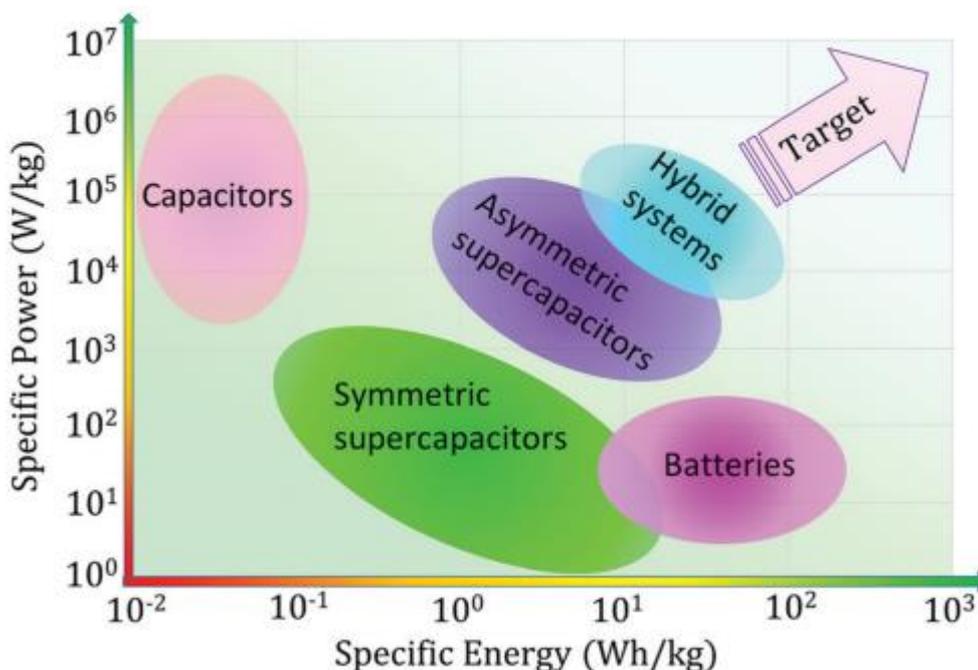


Рисунок 4 – График Рагона, показывающий зависимость удельной мощности от удельной энергии различных накопителей энергии

Данный параметр определяется как способность накопителя энергии сохранять емкость/емкость при увеличении плотности тока или удельного тока. Система с быстрой кинетикой электродных процессов (т. е. короткий путь диффузии и быстрый перенос электронов/ионов) обладает высокой скоростью и демонстрирует высокую мощность. Адекватный контроль над удельной площадью поверхности и распределением размеров пор электродных активных материалов имеет решающее значение для

достижения высокой производительности. В иерархически структурированном пористом материале макропоры сокращают расстояние диффузии ионов до внутренних поверхностей, мезопоры обеспечивают низкоомные пути для диффузии ионов через пористые частицы, а микропоры весьма желательны для усиления емкости двойного электрического слоя. В результате трехмерный иерархический пористый углерод демонстрирует более высокую скорость наряду с улучшенными электрохимическими характеристиками по сравнению с материалами на основе углерода с порами одного размера или плоскими листами графена из-за эффективности процессов, происходящих в пористой структуре.

Как правило, емкость накопителя энергии уменьшается по мере того, как он продолжает заряжаться и разряжаться. Не существует общепринятого определения срока службы устройства, и он сильно зависит от области применения. В некоторых случаях срок службы определяется как количество полных циклов заряда-разряда до того, как емкость/емкость устройства упадет ниже 80% от начального значения. Состояние смерти батареи для электрического или гибридного электромобиля также определяется как 80% ее начальной емкости. В обычных приложениях мы обычно перезаряжаем батарею после использования 70–80% полной зарядной емкости, что увеличивает срок службы батареи в несколько раз. Срок службы батарей обычно ограничен от нескольких сотен до нескольких тысяч циклов из-за отсутствия стабильности материалов и обратимости окислительно-восстановительных реакций во время последовательных циклов разрядки-зарядки, тогда как суперконденсаторы могут выдерживать миллионы циклов, что делает их экспериментально обременительно (если не невозможно) непосредственное измерение [24]. В качестве эквивалента срока службы цикла стабильность цикла является мерой того, насколько хорошо устройство хранения энергии справляется с последовательной зарядкой и разрядкой. Циклическая стабильность обычно определяется как определенный процент от начальной емкости, который устройство сохраняет после определенного количества циклов. Несмотря на то, что в псевдоемкостном накоплении заряда участвуют окислительно-восстановительные реакции, срок службы псевдоконденсаторов намного превышает срок службы аккумуляторных батарей. Это связано с тем, что батареи накапливают энергию на основе окислительно-восстановительных реакций в объеме или за счет внедрения ионов в слоистую структуру активных материалов посредством объемных реакций электродов. Однако процесс интеркаляции и массовые окислительно-восстановительные реакции сильно ограничиваются кинетикой диффузии ионов. Фазовые превращения, вызванные окислительно-восстановительной реакцией, могут разрушить слоистую структуру активного материала электрода при циклировании, особенно при высоких скоростях. Неидеальная обратимость окислительно-восстановительных реакций в электродных активных материалах связана с медленной кинетикой реакции, особенно если реакции протекают с высокой

скоростью, что усложняет достижение сверхдлительного срока службы и стабильной работы батарей. В окислительно-восстановительных суперконденсаторах электрохимические окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности или вблизи поверхности активных материалов электрода, но не через объемные материалы; таким образом, незначительное разрушение структуры активных материалов электродов обеспечивает долговечность окислительно-восстановительных суперконденсаторов. Однако, хотя научные исследования пролили некоторый свет на основные характеристики механизмов накопления энергии в различных системах, их молекулярные аспекты остаются в основном неизвестными. Поэтому существует явная необходимость проведения экспериментов и моделирования на месте, которые могут предоставить ценную механистическую информацию, хотя проведение этих экспериментов является проблематичной задачей из-за сложности получения четко определенных интерфейсов в окислительно-восстановительных суперконденсаторах. Во время циклического теста большую часть времени потребляется при напряжениях, не являющихся критическими для стабильности устройства. Следовательно, более требовательным тестом для оценки стабильности системы является постоянное напряжение, удерживаемое при максимальном напряжении ячейки, известное как тест удержания напряжения [25]. Как правило, тест удержания напряжения занимает меньше времени, чем циклический тест, прежде чем можно будет получить четкий результат. В этом испытании к ячейке прикладывают критическое напряжение и периодически (например, каждые 10 ч во время процедуры удержания напряжения) задействуя ячейку в безвредном для нее потенциальном окне, измеряют емкость ячейки. Выполнение этого теста на устройствах накопления энергии, особенно на гибридных системах, в которых используются окислительно-восстановительные соединения в растворенной фазе, дает больше информации о долговременной стабильности системы, поскольку тест удержания напряжения выделяет больше времени для диффузии заряженных окислительно-восстановительных зондов от поверхности электрода и взаимодействуют с другими окислительно-восстановительными соединениями в растворенной фазе или с противоположным электродом.

Кулоновская эффективность (также называемая эффективностью заряда) определяется как отношение заряда, извлеченного из устройства накопления энергии/электрода во время этапа разрядки, к количеству заряда, накопленного в устройстве/электроде во время этапа зарядки. Для системы со 100% кулоновским КПД время заряда и разряда в профиле GCD одинаково (если, конечно, скорости заряда и разряда одинаковы). Энергоэффективность является критическим параметром для оценки производительности накопителей энергии. В то время как кулоновская эффективность выводится из данных вдоль оси  $x$  кривой  $i - V$ , энергетическая эффективность использует информацию как по осям  $x$ , так и

по осям у. Энергоэффективность определяется как отношение электрической энергии, извлекаемой из устройства, к электрической энергии, необходимой для возврата накопителя энергии в прежнее состояние заряда. КПД по напряжению определяется как отношение напряжения разряда к напряжению заряда системы накопления энергии. На рис. 5 схематически показано время заряда/разряда и напряжение различных систем накопления энергии, а также их восстановленная и сохраненная энергия.

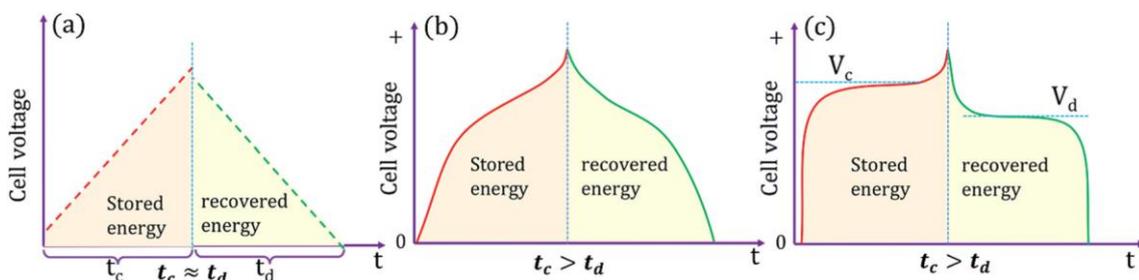


Рисунок 5 – Схематическая иллюстрация кулоновской, энергетической и потенциальной эффективности электрохимических систем накопления энергии [26]

В идеальном накопителе энергии электроны просто перетекают от отрицательного полюса к положительному, когда цепь замкнута. Однако на самом деле в условиях разомкнутой цепи происходит медленный разряд, известный как саморазряд. Это происходит из-за эффективной термодинамической движущей силы, которая стремится вернуть заряды в состояние равновесия. Часто скорость саморазряда в суперконденсаторах выше, чем в батареях, поэтому это может оказать серьезное неблагоприятное влияние на производительность суперконденсатора. С практической точки зрения это означает, что замена, например, свинцово-кислотной батареи автомобиля суперконденсатором в настоящее время нецелесообразна, поскольку саморазряд может привести к тому, что суперконденсатор будет иметь недостаточное напряжение для запуска автомобиля. Химические и физические процессы, ответственные за саморазряд, часто бывают сложными. Однако процессы саморазряда обычно классифицируют по трем основным категориям: перераспределение заряда, паразитные фарадеевские реакции и омическая утечка тока между электродами. Если доступен один из механизмов саморазряда или их комбинация, происходит саморазряд.

Циклическая вольтамперометрия является одним из наиболее часто используемых электрохимических методов и основана на приложении к электроду треугольной формы сигнала «потенциал-время» при контроле тока, возникающего в электрохимической ячейке. В двухэлектродной ячейке напряжение прикладывается между положительным и отрицательным электродами, тогда как в трехэлектродной потенциал прикладывается между рабочим электродом и электродом сравнения. Скорость изменения напряжения/потенциала во времени называется скоростью сканирования. В

CV ток, протекающий через гальванический элемент, отображается в зависимости от напряжения или времени. CV - очень мощный метод и один из наиболее часто используемых методов для оценки характеристик накопления энергии электродов (в установке с тремя электродами) и устройств (в установке с двумя электродами). Обратимость электродных реакций и механистические исследования процессов, происходящих в системах накопления энергии, а также многие другие сложные характеристики систем могут быть легко изучены с помощью CV.

Емкость ячейки может быть получена из кривой CV, используя:

$$C_s = \frac{\int_{v_1}^{v_2} i dV}{v \times \Delta V \times x}, \quad (8)$$

где:  $i$  - ток (А);

$\int_{v_1}^{v_2} i dV$  - вольтамперометрический заряд, полученный интегрированием площади под обратным пиком ВАХ размерностью "Ампер×Вольт".

$v$  - скорость сканирования потенциала ( $V \cdot c^{-1}$ );

$\Delta V$  — интервал емкостного потенциала (В) и  $x$  может представлять собой объем, массу, площадь поверхности либо активного материала электрода, либо всего устройства.

В исследованиях CV пропускная способность (rate capability, устойчивость системы на высокие значения тока) является мерой емкости в зависимости от скорости сканирования. Скоростную способность можно оценить, построив график изменения емкости при увеличении скорости сканирования. Самая высокая удельная емкость достигается при самой низкой скорости сканирования, а емкость уменьшается с увеличением скорости сканирования. Высокая скорость сканирования показывает, что большая часть площади поверхности и пор электродных активных материалов доступна для ионов электролита даже при высоких скоростях сканирования. Таким образом, большая удельная поверхность и подходящая пористость чрезвычайно важны для достижения высокой производительности. Однако на практике расстояние проникновения ионов электролита внутрь активных материалов электродов уменьшается с увеличением скорости сканирования, так что внутренние части активных материалов не играют значительной роли в процессе накопления заряда при высоких скоростях сканирования, тем самым приводя к умеренной или плохой скорости.

GCD является наиболее широко используемым методом анализа и прогнозирования характеристик накопления энергии электродных активных материалов в практических условиях эксплуатации. В тесте GCD к электроду прикладывается постоянный ток, и электрод заряжается и разряжается между двумя пределами потенциала, при этом регистрируется изменение напряжения во времени. По аналогии с графиками CV суперконденсаторы,

гибридные системы и батареи демонстрируют разные отклики на графике GCD. Выходное напряжение EDLC и некоторых псевдоемкостных материалов увеличивается и уменьшается линейно по мере протекания тока, в то время как некоторые другие псевдоемкостные материалы, а также гибридные системы демонстрируют нелинейные кривые заряда и разряда. Профили GCD батарей демонстрируют длительный стабильный горизонтальный участок напряжения, основанное на общих термодинамических принципах. Из-за этого несоответствия между профилями GCD различных устройств хранения энергии каждый тип материала должен обрабатываться уникальным способом для расчета его характеристических показателей. Подобно CV, для которого вклады емкостных и фарадеевских токов зависят от скорости сканирования, плотность тока тестирования GCD влияет на вклады емкостных и фарадеевских составляющих в общую емкость/емкость системы. При высоких плотностях тока только внешние поверхности активных материалов вносят вклад в процессы заряда/разряда. Таким образом, в отклике гибридного устройства преобладает компонент EDLC, что приводит к значительному снижению его энергии. Однако при достаточно низкой плотности тока как внешние, так и внутренние участки активного материала (материалов) будут доступны для ионов электролита, что приведет к более высокому значению удельной емкости. Тест GCD также удобно использовать для изучения циклической стабильности устройства.

Емкость следует измерять с помощью теста GCD во время этапа разряда. Что еще более важно, расчет емкости с использованием профилей GCD для каждого типа систем, включая двухслойные емкостные, псевдоемкостные и гибридные системы, а также симметричные или асимметричные, требует выбора подходящих математических выражений, стандартизированных Сантамари и его сотрудниками [27]. Для системы EDLC, которая демонстрирует линейное изменение напряжения во времени в процессе разряда постоянным током, емкость может быть получена с использованием:

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} = \frac{i \Delta t}{\Delta V} . \quad (9)$$

Для псевдоемкостной или гибридной системы, в которой профиль GCD отклоняется от правильного треугольника, следует использовать уравнение (10), которое является дифференциальной формой уравнения (9).

$$C = \frac{i}{\left(\frac{dV}{dt}\right)} . \quad (10)$$

Однако какую бы форму ни имела разрядная кривая, то есть линейную или нелинейную, значение  $q/V$  (которое не всегда эквивалентно емкости,

поскольку термин емкость не может использоваться для гибридных систем) рассчитывается из следующего общего выражения [78, 394]:

$$C = \frac{2i \int V dt}{xV^2|V_1^2}, \quad (11)$$

где:  $q$  - количество заряда;

$V$  - диапазон напряжения (В);

$i$  - ток разряда (А);

$V$  - потенциал (В);

$x$  - нормирующий коэффициент; т.е. масса (г), объем (см<sup>3</sup>) или площадь (см<sup>2</sup>) активного материала электрода или даже всего устройства.

Удельная плотность энергии и удельная плотность мощности, полученные в результате гальваностатических испытаний, могут быть рассчитаны по уравнениям:

$$E = \frac{C\Delta V^2}{2}, \quad P = \frac{E}{\Delta t} \quad (12)$$

где:  $E$  (Втч·кг<sup>-1</sup>) - средняя плотность энергии;

$C$  (Ф·г<sup>-1</sup>) - удельная емкость;

$\Delta V$  (В) - потенциальное окно;

$P$  (Вт·кг<sup>-1</sup>) - средняя плотность мощности;

$\Delta t$  (с) — время разряда.

Падение ESR или IR можно легко получить из начальной части профиля разряда [326, 397], используя:

$$ESR = \frac{\Delta V_{ESR}}{|I_{Charge}| + |I_{Discharge}|} = \frac{\Delta V_{ESR}}{2I} \quad (13)$$

EIS является широко используемым и неразрушающим методом для характеристики различных систем накопления энергии, особенно суперконденсаторов (поскольку батареи по своей природе являются нелинейными системами, т. е. они демонстрируют нелинейную зависимость  $i-V$ , и, с другой стороны, методу EIS присуща линеаризация, исследования аккумуляторов с помощью EIS могут быть склонны к вырождению). Тестирование EIS измеряет импеданс системы как функцию частоты при фиксированном потенциале. EIS можно использовать для измерения емкостных характеристик либо отдельного электрода, либо устройства, состоящего из двух или более электродов. При измерении EIS синусоидальное напряжение малой амплитуды (обычно от 5 до 10 мВ) накладывается на установившееся напряжение, и результирующий импеданс регистрируется как функция частоты модуляции. Считываемый сигнал исследования EIS удобно представлять в виде графика Боде (амплитуда и фазовая характеристика в зависимости от частоты) или графика Найквиста

(воображаемая часть импеданса в сравнении с действительной). На практике тестирование EIS можно использовать для изучения импеданса, удельной емкости, эквивалентного последовательного сопротивления и механизмов накопления заряда электродно-активных материалов [23]. Что еще более интересно, регулировка частоты позволяет воздействовать на различные пути проводимости в эквивалентной схеме. Это означает, что в зависимости от приложенной частоты физико-химические характеристики материала могут быть настроены так, чтобы материал вел себя как чистый резистор, конденсатор и т. д.

### **Постановка задач исследований**

Суперконденсаторы с двойным электрическим слоем (EDL) накапливают энергию за счет физической адсорбции носителей зарядов на поверхности активного материала на границе электрод/электролит, благодаря чему они имеют высокую удельную мощность и очень стабильный и длительный срок службы по сравнению с псевдоконденсаторами. Однако суперконденсаторы EDL имеют очень низкую удельную емкость. В то время как псевдоконденсаторы накапливают энергию за счет обратимых фарадеевских реакций (за счет обратимых поверхностных окислительно-восстановительных электрохимических реакций), используя множественные степени окисления оксидов переходных металлов. Для сравнения они обладают большей псевдоемкостью.

Чтобы комбинировать преимущества EDL и псевдосуперконденсатора, был получен электрод гибридного суперконденсатора со структурой оксид переходных металлов (ОПМ)/графен/пористый металлический токоусъемник. ОПМ по своей природе являются псевдоемкостными материалами и обладают высокими теоретическими значениями удельной емкости ( $\text{MnO}_2$  –  $1300 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ ), широкой доступности в природе, экологической пригодности, низкой стоимости и простоты технологии изготовления. Плохая электронная проводимость и низкая удельная площадь ОПМ серьезно препятствуют псевдоемкостному поведению электродов, поскольку накопление и перенос заряда сильно зависят от площади поверхности и толщины слоя. Работы других авторов показывают существенную необходимость в связующих материалах для укрепления связи оксида металла с поверхностью электрода. Большинство исследованных связующих материалов не являются экологически совместимыми и уменьшают активную поверхность. Но электроды со структурой ОПМ/графен/пористый металлический токоусъемник позволяют избежать применение связующих материалов. Пористая структура металлической подложки улучшает контакт между активным материалом и токоусъемником, что приводит к улучшению проводящих свойств электрода. Полученная структура графен/пористый металлический токоусъемник обладает высокой удельной поверхностью, хорошей электропроводностью и механической прочностью, химической

стойкостью вследствие чего вносит огромный вклад в удельную мощность и энергию устройства.

Цель данной диссертационной работы заключается в изучении электрохимических свойств суперконденсатора на основе токоємников с различными структурами. Для достижения цели будут решаться следующие задачи:

1. подготовить токоємник на основе металлической фольги и пены;
2. подготовить токоємник со структурой пористый металл/металлическая фольга и пористый металл/металлическая пена;
3. подготовить токоємник со структурой графен/пористый металл/металлическая фольга/ и графен/пористый металл/металлическая пена;
4. подготовить электроды суперконденсатора на основе вышеописанных токоємников;
5. исследовать электрохимические свойства полученных электродов.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Получение пористого токосъёмника

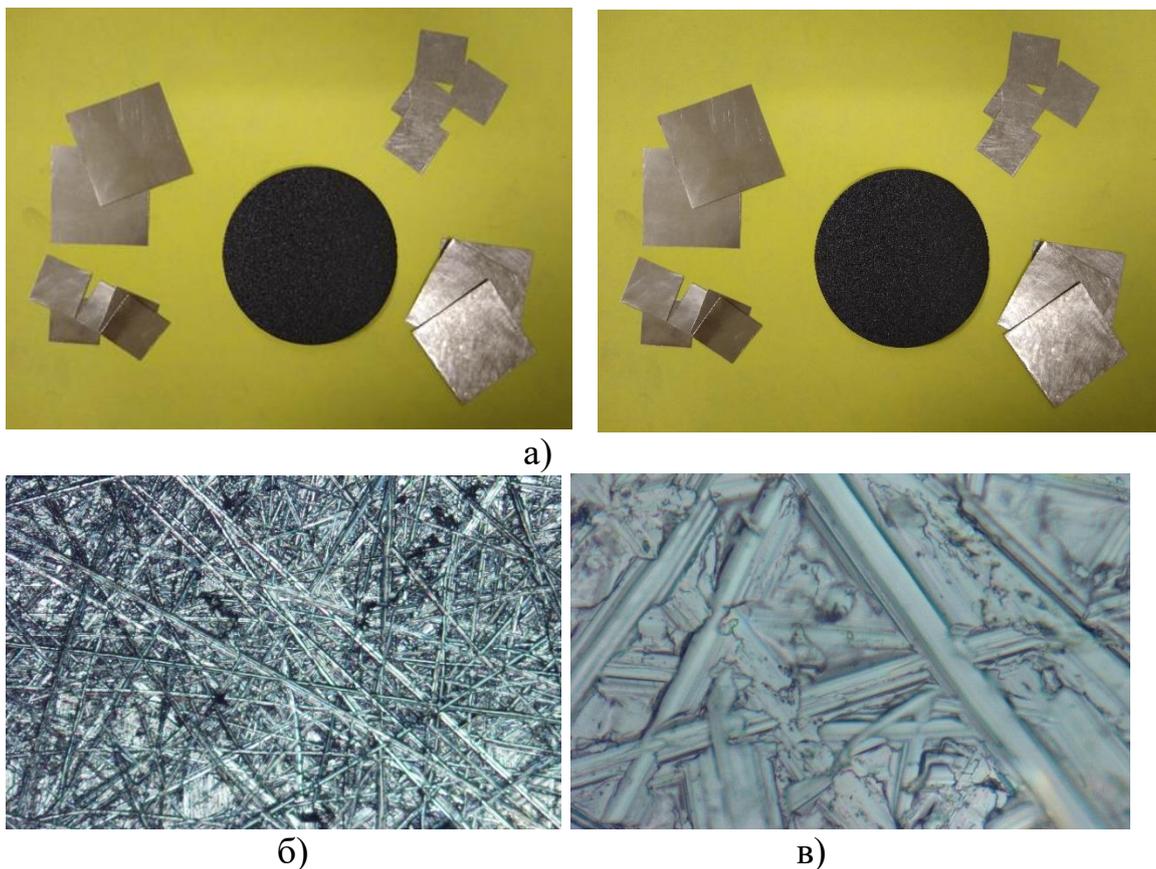
Метод получения пористого токосъёмника (пористый металл/металлическая фольга/пористый металл), при котором пористая структура создавалась с двух сторон металлической подложки, состоял из следующих стадий.

Первая стадия включала процесс создания шероховатой поверхности на исходной металлической фольге для обеспечения высокой адгезионной способности. Для получения пористых токосъёмников в качестве подложек применялась никелевая фольга толщиной 0,025 мм (чистота 99,99%, удельное сопротивление:  $6,99 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, Goodfellow Cambridge Ltd.). Предварительно из фольги готовился исходный образец размером 40x40 мм. Толщина и равномерность металлической фольги, а также фольги с нанесённым пористым слоем контролировали толщиномером, оснащённым микрометром.

Для получения шероховатой поверхности на подложке, увеличивающей адгезию к ней образующегося пористого слоя, она предварительно обрабатывалась с двух сторон механическим путем. Механическая обработка наждачной бумагой (с зернистостью P180) поверхности различных подложек создавало большую шероховатость на поверхности, чем химическое травление, что обеспечивало хорошую адгезию пористого слоя токосъёмника и электрический контакт. Также механическая обработка поверхности является экологически чистым методом, так как в процессе не используются кислоты. На рисунке 6 представлены фотографии поверхности никелевой подложки после механической обработки.

Вторая стадия включает процесс обезжиривания обработанной подложки с помещением её в ультразвуковую ванну сначала в этаноле, а затем в дистиллированной воде с последующей сушкой в сушильном шкафу при температуре 60<sup>0</sup>С в течение 30 мин.

Третья стадия включает процесс нанесения слоя суспензии с металлическими частицами толщиной 5–50 мкм на предварительно подготовленную металлическую фольгу помощью кисточки. Процесс нанесения суспензии на предварительно подготовленную металлическую фольгу разными способами приведен на рисунке 7.



а – исходные и обработанные никелевые образцы, и наждачный круг для механической обработки, б, в – оптические фотографии никелевой подложки после механической обработки при разном увеличении

Рисунок 6 – Фотографии поверхности никелевой подложки после механической обработки

Предварительно подготовленная суспензия состояла из металлических частиц металла и связующего порообразующего состава. Порообразующий материал увеличивает открытую пористость образующейся пористой структуры в результате испарения в процессе термической обработки с образованием пор.



Рисунок 7 – Процесс нанесения суспензии с помощью кисточки

Четвертая стадия (заключительная) включает термическую обработку нанесенного слоя суспензии в кварцевой трубчатой печи в инертно-восстановительной атмосфере (аргон/водород при соотношении 95/5%, соответственно). Оптимальные условия термической обработки, с целью получения требуемых параметров пористой структуры: для суспензии с частицами никеля – 750-850<sup>0</sup>С. Скорость нагрева до температуры спекания составляла 5-10<sup>0</sup>С/мин, далее образцы выдерживались при температуре спекания в течение 90–120 мин. Охлаждение проводилось в инертной среде аргона после отключения электропитания без принуждения, естественным образом. Принципиальная схема установки с кварцевой трубчатой печью и подводными коммуникациями приведён на рисунке 9.

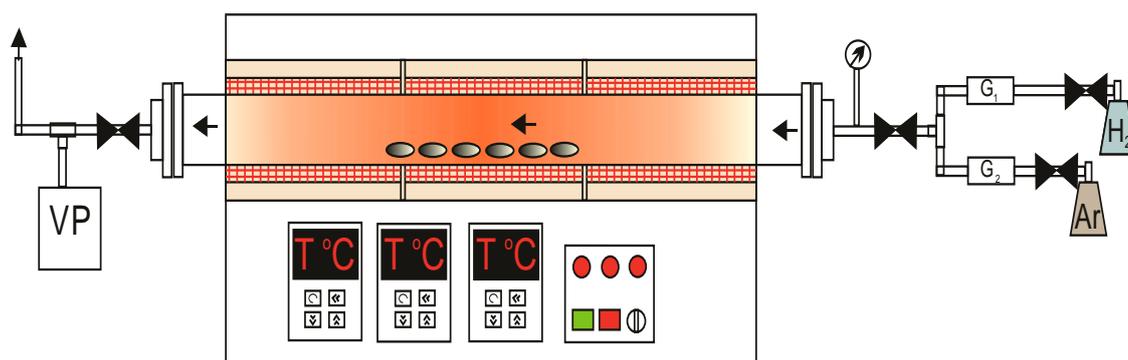
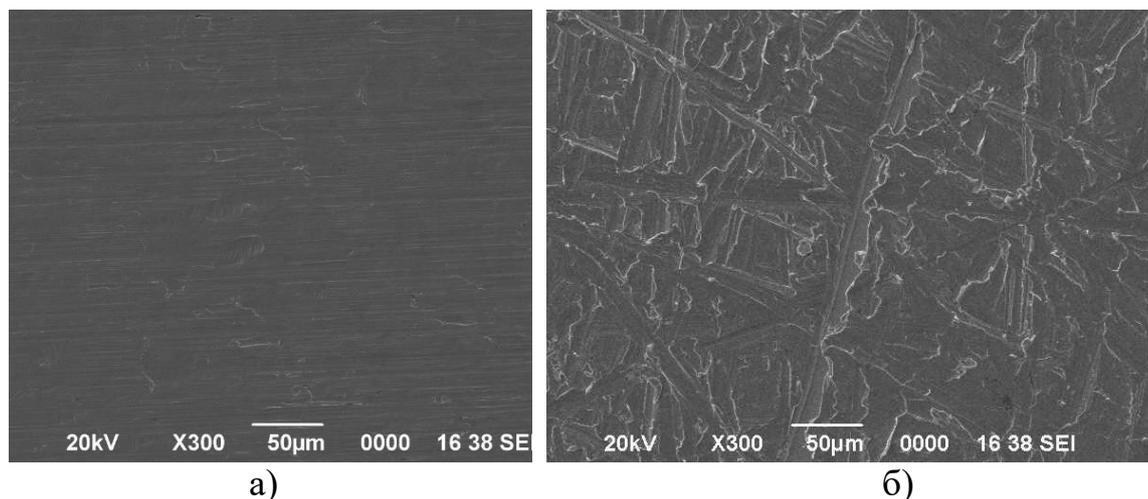


Рисунок 8 – Общий вид установки с кварцевой трубчатой печью и подводными коммуникациями

## 2.2 Осаждение графена

Для выращивания графена на пористом металлическом токосъемнике был выбран метод CVD. Для наладки CVD системы и определения условий выращивания графена производилось на фольге из чистого металлического никеля (Alfa Aesar, толщиной 0,025мм, с чистотой 99,99%). На рисунке 10 представлены СЭМ снимки чистой никелевой фольги и механически обработанной.



а – чистый никель, б – механически обработанный никель  
 Рисунок 9 – СЭМ-изображения поверхности чистой никелевой подложки до и после механической обработки

Процесс выращивания графена начинается с подготовки подложки. Сначала вырезается подложка из никеля с размерами 20×20 мм, которая далее обрабатывается наждачной бумагой с зернистостью Р180 для хорошей адгезии с последующим нанесением тонких слоев (Рисунок 10). Затем подложки промывают ацетоном и дистиллированной водой в ультразвуковой ванне в течение 2 минут. Чтобы убрать окисный слой с поверхности никеля, его протравливают в смеси кислот (уксусная кислота 50%, азотная кислота 30%, серная кислота 10%, фосфорная кислота 10%) при температуре 80°C не более 10 секунд с помощью магнитной мешалки с подогревом. Далее промывают дистиллированной водой и после чего сушат сжатым воздухом.

Процедура выращивания графена на никелевой подложке проводилась следующим образом: образец металлического никелевого токосъемника размером 20х20 мм помещается в центр трехзонной кварцевой трубчатой печи. Подложку сначала нагревали от комнатной температуры до 980 °С со скоростью нагрева 8 °С/мин при атмосферном давлении в потоке газообразного аргона и водорода при расходах 350 и 50 см<sup>3</sup>/мин, соответственно. Подложку выдерживали при этой температуре в газовой смеси Ar:H<sub>2</sub> в течение 15 мин. Рост начинается с подачи метана в камеру под давлением 1 атм. в течение 10 мин. В процессе выращивания графена расход газообразного аргона и водорода составлял 200 и 40 см<sup>3</sup>/мин, соответственно. Соотношение CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> составляет 2:1 по объему, что дает общее атомное отношение углерода к водороду 0,2. Затем образец перемещали в холодную зону для быстрого охлаждения в потоке газообразного аргона и водорода.

### 2.3 Осаждение оксида переходного металла на токоъемник

Прежде чем выращивать оксид марганца на 3-D-пористый металл/металлическая фольга и CVD-графен/3-D-пористый металл/металлическая фольга, был отработан метод синтеза  $MnO_2$  на металлической фольге. Была собрана двухэлектродная электрохимическая ячейка, приведённая на рисунке 11.

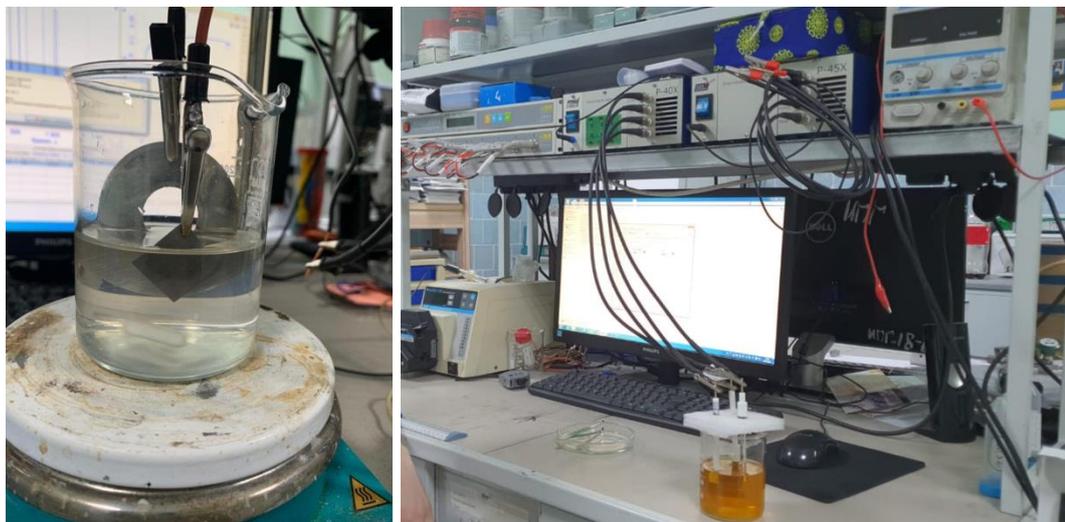


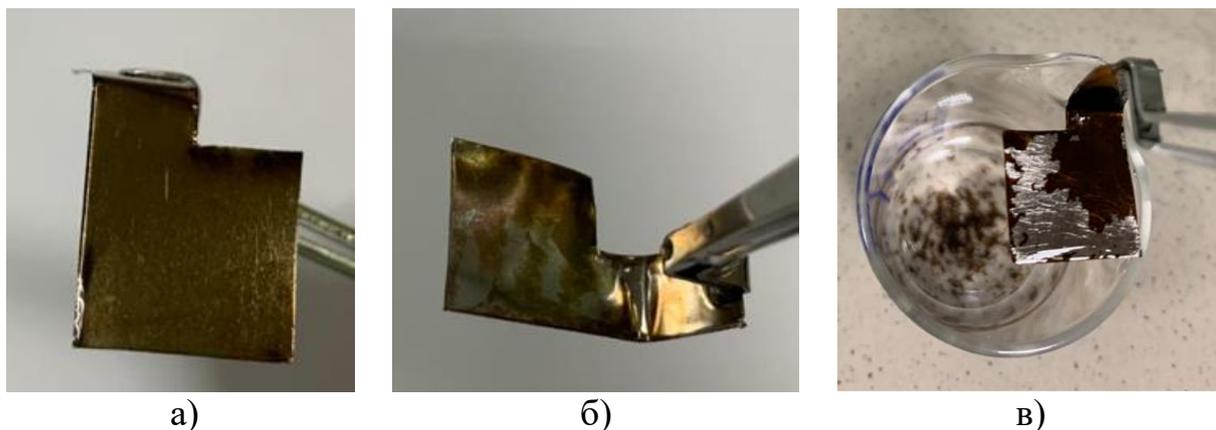
Рисунок 10 – Двухэлектродная электрохимическая ячейка для синтеза оксида марганца

В качестве противоэлектрода выступала платина, а рабочим электродом являлась никелевая подложка (размер  $1,5 \times 1,5$  см, прошедшая стандартную подготовку, но без обработки наждачной бумагой). Электролит представлял собой смесь 0,2 М сульфата натрия (Alfa Aesar, сульфат натрия, безводный, 99%) с 0,2 М ацетатом марганца (Alfa Aesar, ацетат марганца (II), 4-водный, >99%).

Процесс выращивания происходил в гальваностатическом режиме при величине тока 0,25 мА при комнатной температуре. Эти условия сохранялись на всех режимах роста, варьировалось только время осаждения. Масса  $MnO_2$ , выращенная на единице площади, и структура выращенного активного материала контролируются приложенной плотностью тока и временем осаждения. На рисунке 11 (а) приведён оксид марганца на никелевой подложке непосредственно после синтеза (при любых режимах роста).

Далее были выращены три образца при времени осаждения 30, 60 и 120 минут. Но как выяснилось после обработки ультразвуком в дистиллированной воде в течение 1 минуты, связь между оксидом марганца и никелевой подложки оказалось недостаточно прочной и равномерной (рис. 12, б). Далее было решено предварительно обработать поверхность подложки наждачной бумагой с зернистостью P180 для улучшения адгезии между ОПМ и металлической фольги. Но как видно из рисунка 12 (в) оксид

марганца буквально рассыпался после термической обработки и промывки в дистиллированной воде.



а - непосредственно после синтеза; б - после ультразвуковой обработки; в - после термической обработки и промывки в дистиллированной воде

Рисунок 11 –  $MnO_2$  на никелевой подложке после синтеза, после ультразвуковой обработки и после термической обработки и промывки в дистиллированной воде

Предполагается, что в процессе синтеза некоторые частицы оксида марганца плохо срастаются с поверхностью подложки, и, осаждаемые на них другие частицы, при обработке отслаиваются от неё. Для исключения этого явления и удаления с поверхности слоёв частиц со слабой связью с подложкой было предложено каждые 10 минут во время синтеза промывать подложку в дистиллированной воде. Это дало свой положительный результат.

Никелевые подложки, покрытые  $MnO_2$ , затем отжигались в воздухе при  $360^{\circ}C$  в течение 4 часов для удаления гидроксидной группы из осажденной пленки, что способствовало образованию пленки  $MnO_2$ .

После отработки режимов роста оксида марганца на металлической фольге, наноструктурированный  $MnO_2$  (с массовой загрузкой  $\sim 0,13$  мг/см<sup>2</sup>) был выращен на подготовленных подложках 3-D-пористый металл/металлическая фольга, а также на подложках со структурой CVD-графен/3-D-пористый металл/металлическая фольга с использованием двухзондового электрохимического осаждения в электролите. Пористая структура и промывка в дистиллированной воде во время синтеза улучшила адгезию слоя оксида марганца к поверхности токосъёмника.

Пористая структура электродов суперконденсатора была исследована на растровом электронном микроскопе (СЭМ) фирмы JEOL (модель JSM-6490LA, ускоряющее напряжение от 0,1 до 30 кV, диаметр зонда до 3,0 нм, увеличение от X5 до X300000) по стандартной методике. Такая методика

позволяет оценить топологию сформированной пористой структуры электродов.

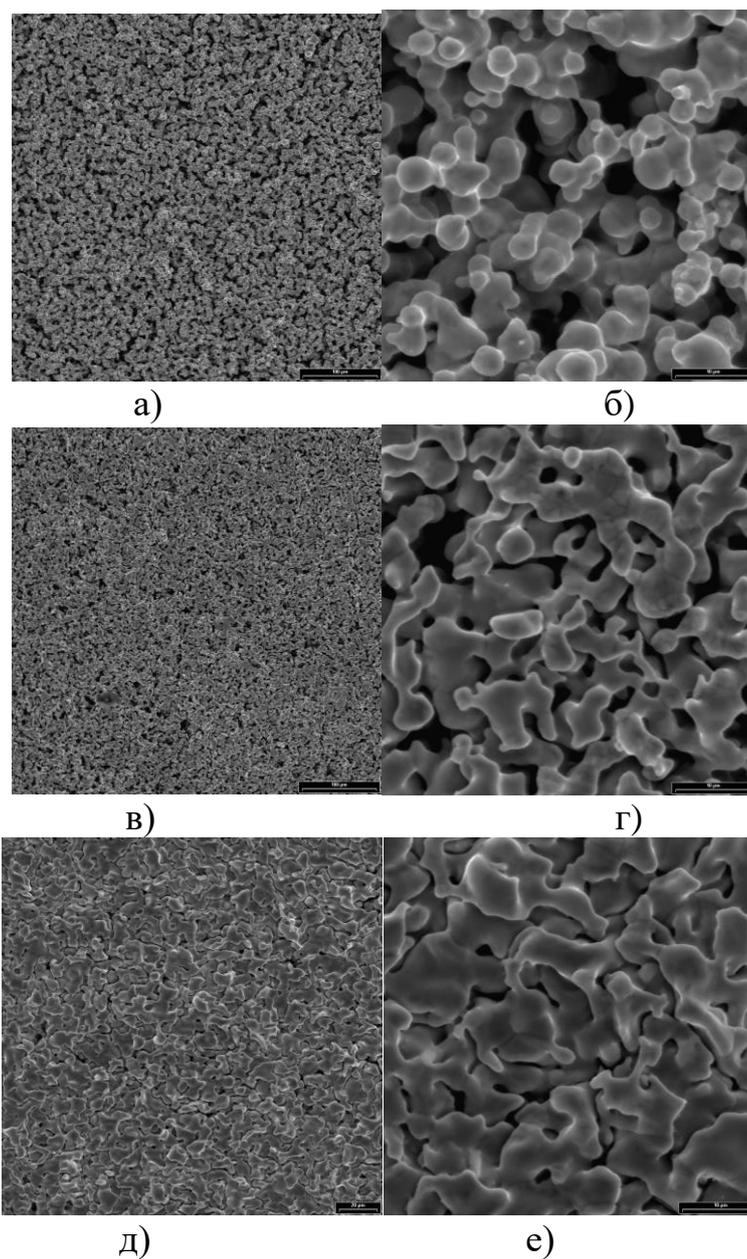
Элементный анализ проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX).

Для измерения электрохимических характеристик изготовленных электродов со структурой ОПМ/графен/3D-пористый металл/металлическая фольга использовалась трехэлектродная ячейка. В качестве электролита применяли 2М водный раствор КОН. Исследования электрохимических характеристик проводили на одноканальном потенциостат-гальваностате фирмы Elinsc с модулем измерения EIS (P-40X с FRA-24M). Циклическая вольтамперометрия (CV), гальваностатический заряд-разряд (GCD) и спектроскопия электрохимического импеданса (EIS) были выполнены с целью изучения электрохимических свойств гибридных суперконденсаторных электродов со структурой ОПМ/графен/3D-пористый металл/металлическая фольга.

### 3 Результаты и обсуждения

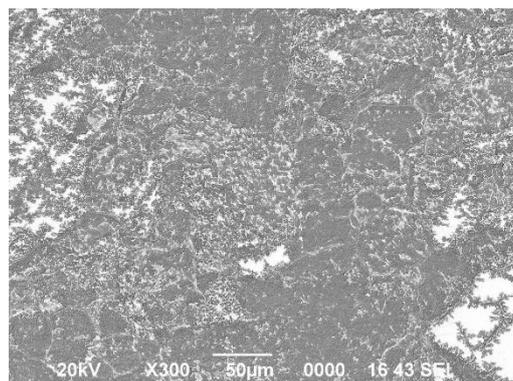
#### 3.1 Структура токосъемника

Размер пор пористых материалов определяется в основном размером частиц исходного порошка. Форма пор пористых материалов определяется формой частиц исходного порошка. Размер и форма частиц исходного порошка также влияют на плотность и распределение пор по размеру.

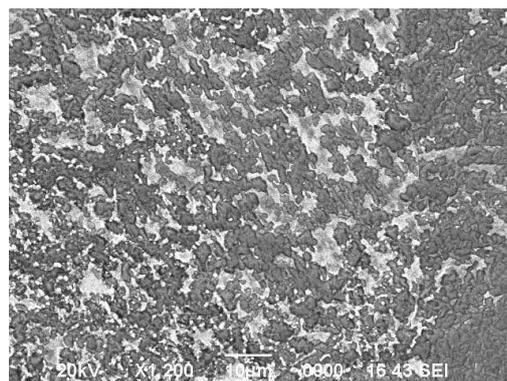


а, б – при процентном массовом соотношении порообразователя и частиц металла 15:85; в, г – при 7,5:92,5; д, е – при 3:97

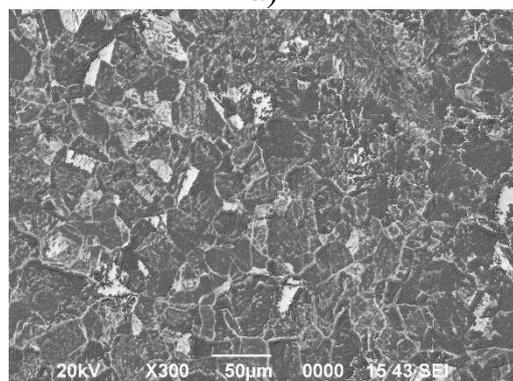
Рисунок 12 – Микрофотографии вида пористых структур на основе никелевых частиц при разном процентном массовом соотношении порообразователя и частиц металла и разном увеличении



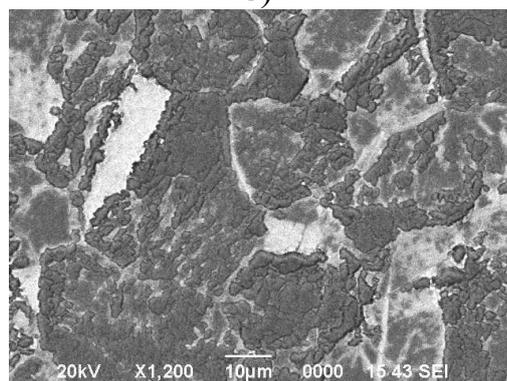
а)



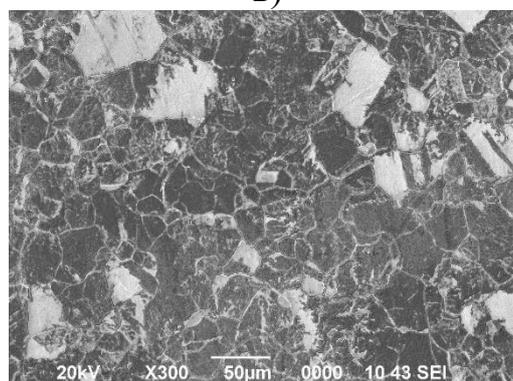
б)



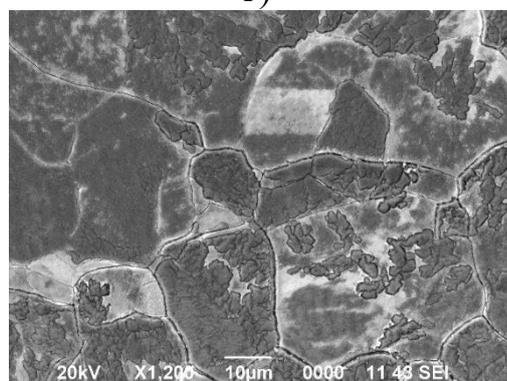
в)



г)



д)



е)

а, б – когда соотношение  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  составляло 2:1; в, г – когда соотношение  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  составляло 1:1; д, е – когда соотношение  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  составляло 1:2

Рисунок 13 – СЭМ-фотографии поверхности никелевой подложки после осаждения графена при  $980^\circ\text{C}$  при разных соотношении  $\text{CH}_4:\text{H}_2$

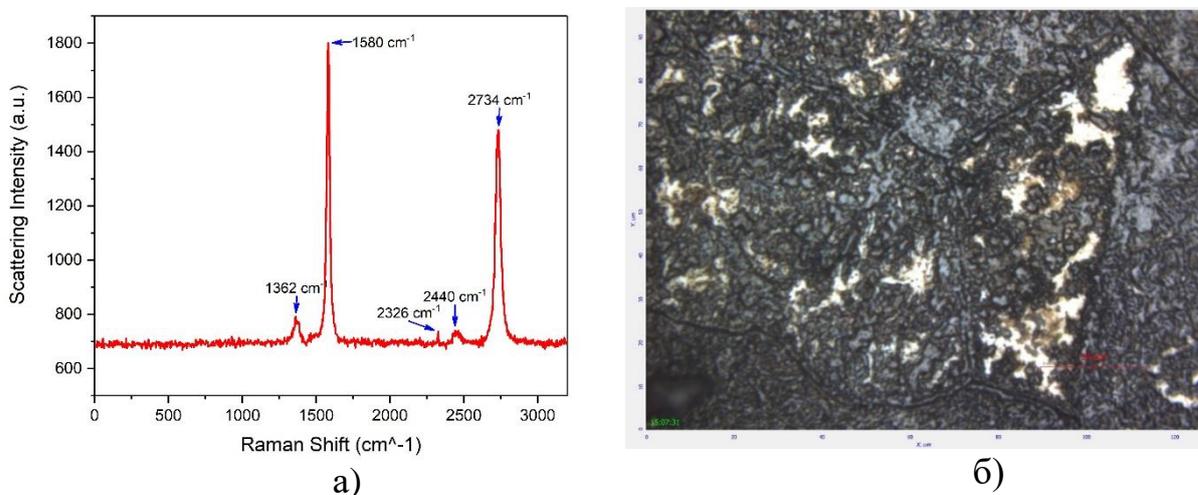
Вид пористых образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопией, в зависимости от процентного соотношения порообразователя и металлических частиц, размера исходных металлических частиц, вида металла и температуры спекания приведены ниже.

Установлено, что процентное соотношение порообразователя и металлических частиц является определяющим фактором пористости и

размеров пор, что показано на рисунке 12. Как видно из рисунка 13, с уменьшением процента содержания в исходном составе порообразователя приводит к уменьшению пористости, увеличению плотности и, соответственно, уменьшению размеров пор. Таким образом, изменяя процентное массовое соотношение порообразователя и частиц металла в исходной суспензии можно регулировать пористую структуру токоусъемника.

На рисунке 13 представлены СЭМ фотографии поверхности никелевой подложки после синтеза графена при 980 °С при разных соотношении  $\text{CH}_4:\text{H}_2$ . На основе анализа СЭМ фотографий установлено, что при соотношении  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  2:1 ( $\text{CH}_4$  – 80  $\text{cm}^3/\text{мин}$ ;  $\text{H}_2$  – 40  $\text{cm}^3/\text{мин}$ ) доминирует зародышеобразование графена с ограничением роста самих зародышей (смотри рисунок 2 а, б). Вследствие чего на рисунке 2 (а, б) можно наблюдать множество участков с относительно небольшой площадью. При уменьшении потока метана до 40 и 20  $\text{cm}^3/\text{мин}$  при соотношении  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  1:1 и 1:2, соответственно, на рисунке 2 (в-е) можно наблюдать тенденцию уменьшения плотности с увеличением площади зародышей.

Малослойная структура (few-layer structure) графена подтверждена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. На рисунке 14 представлены спектр комбинационного рассеяния света и оптический снимок графеновой пленки на поверхности подложки.



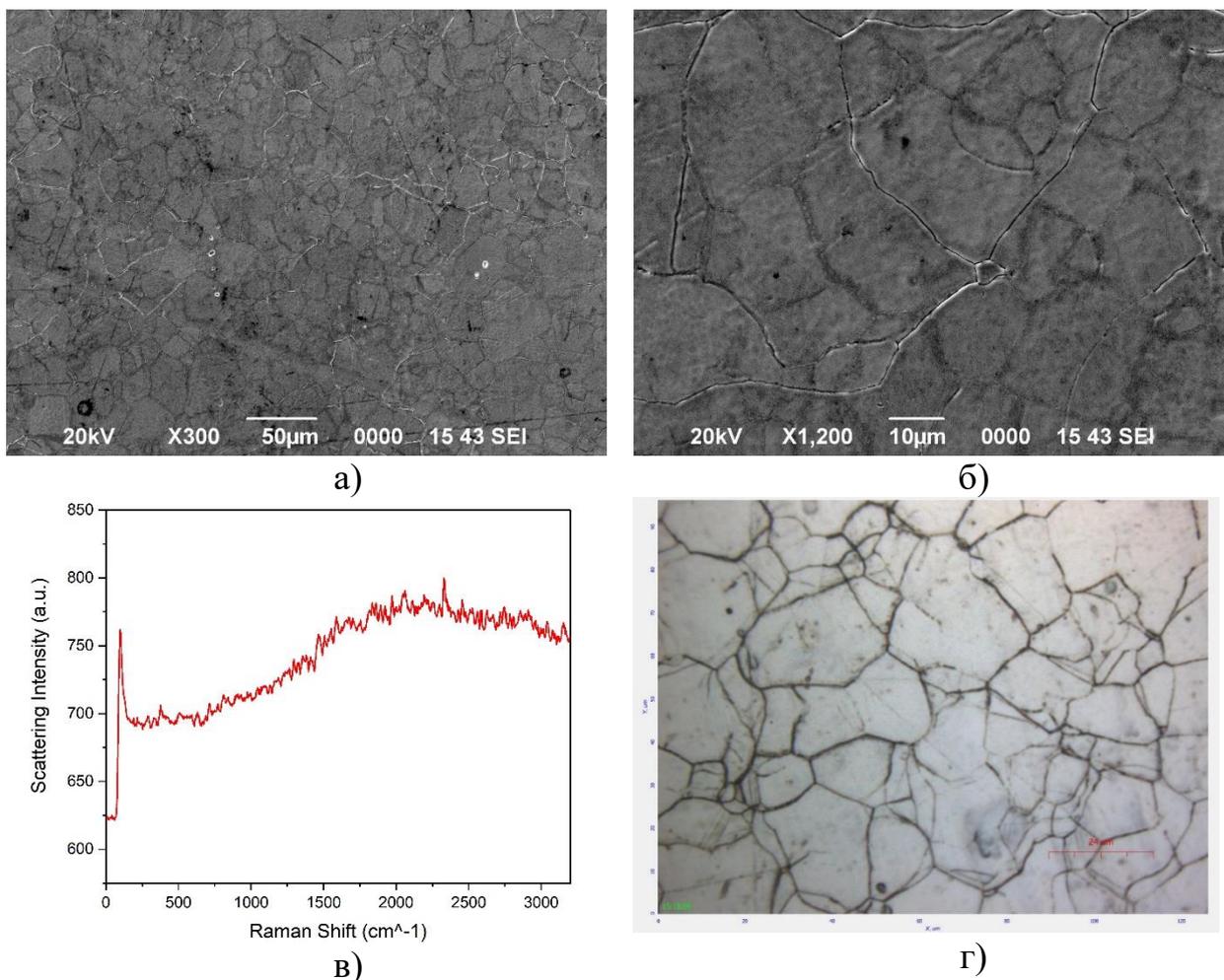
а – Раман спектр малослойного графена; б – оптический снимок

Рисунок 14 – Раман спектр малослойного графена на никелевой подложке после осаждения CVD графена при 980°С при соотношении газов  $\text{CH}_4:\text{H}_2=2:1$

Слабый пик D указывает на то, что сформированная пленка графена имеет зерна с очень небольшим количеством дефектов. Пик G расположен при 1580  $\text{cm}^{-1}$ , а 2D-пик расположен при 2734  $\text{cm}^{-1}$ . Наличие остроугольного пика 2D подтверждает присутствие графена и, исходя из соотношения

интенсивностей пиков  $I_G/I_{2D}=1,2$ , установлено, что графен имеет толщину всего несколько атомных слоев (примерно 2 слоя).

В целях определения температурного режима роста графена синтез проводили при температурах 900, 940 и 980°C. Анализ полученных результатов на СЭМ и Раман спектроскопии показал, что рост графена происходит при 980°C. Синтез графена практически не происходит при температуре 940°C, что видно по результатам анализа образца, приведённого на рисунке 15.



а, б – СЭМ-изображение при различных масштабах; в – Раман-спектр; г – оптический снимок

Рисунок 15 – СЭМ-изображения, Раман спектр и оптический снимок поверхности никелевой подложки после осаждения графена при температуре 940°C при соотношении газов  $CH_4:H_2=1:2$

После отработки условий и параметров роста на чистой никелевой фольге графеновые слои были успешно получены на поверхности пористых металлических токосъемников. При проведении морфологических

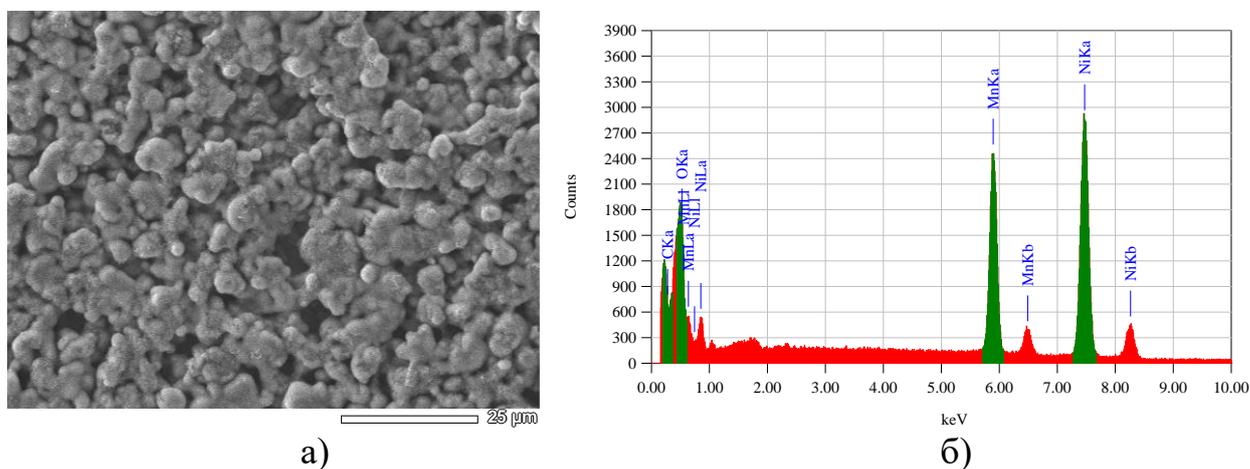
исследований методом СЭМ, установлено, что при осаждении графена CVD методом пористая структура металлического токосъемника не нарушается.

### 3.2 Физические свойства электрода

Результаты по исследованию топологии пористой структуры оксида марганца  $MnO_2$  представлены на рисунке 16.

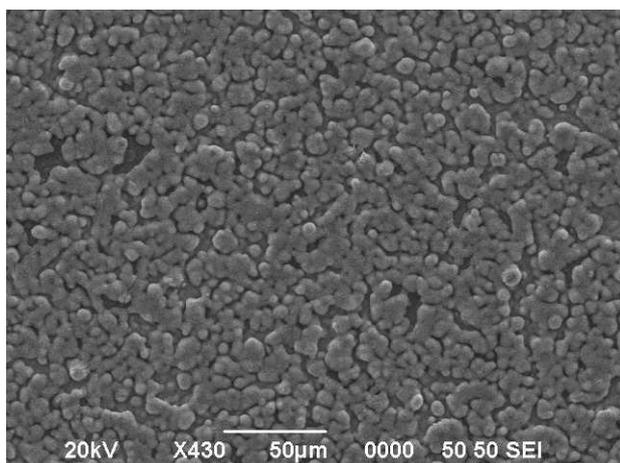
Высокопористая наноструктура оксида марганца  $MnO_2$  хорошо видна на микрофотографиях, сделанных с помощью СЭМ. Электроды очень пористые и состоят из связанных между собой нанопроволок. Нанопроволоки распределены равномерно и имеют диаметр в пределах 30 нм. Выращенные структуры перпендикулярны поверхности электрода (структура подобная “ежу”), что обеспечивает максимальный контакт выращенного активного материала с электролитом на границе раздела и может способствовать обратимой окислительно-восстановительной реакции. По результатам СЭМ-анализа средний диаметр пор находится в субмикронном диапазоне 0,15–1,0 мкм. В процессе термообработки в некоторых местах на поверхности слоя оксида марганца появляются трещины (смотри рисунок 15, б). Эти трещины возникают из-за разницы в коэффициенте теплового расширения подложки и оксидного слоя.

Результаты элементного анализа поверхности электрода на основе пористого оксида марганца  $MnO_2$ /графен/3D-пористый металл/металлическая фольга приведены на рисунке 18 и в таблице 1.

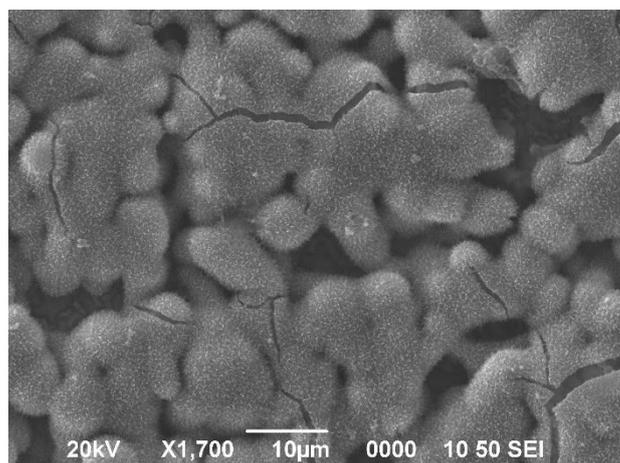


а – СЭМ микрофотография пористой структуры оксида марганца для элементного анализа, б – элементный состав электрода со структурой  $MnO_2$ /графен/3D-пористый металл/металлическая фольга

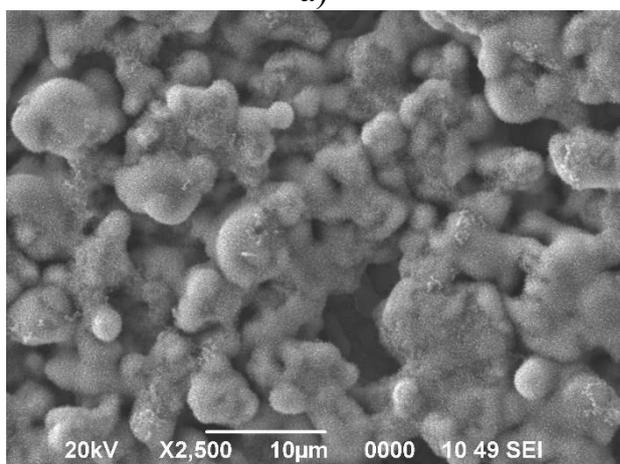
Рисунок 17 – Микрофотография пористой структуры оксида марганца и элементный состав электрода со структурой  $MnO_2$ /графен/3D-пористый металл/металлическая фольга



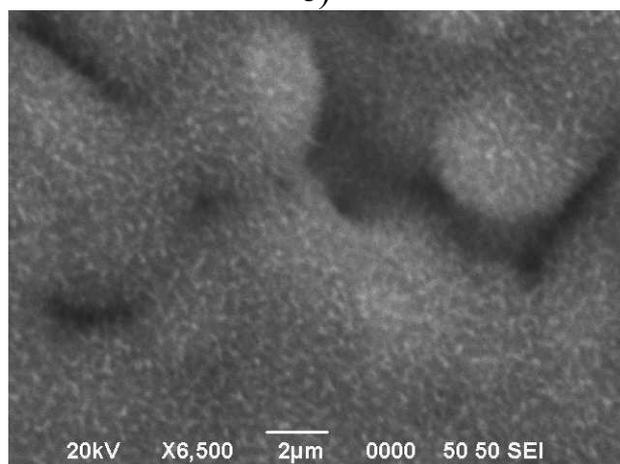
а)



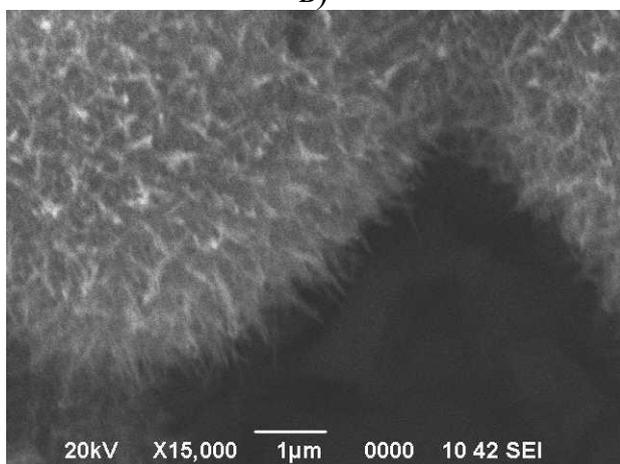
б)



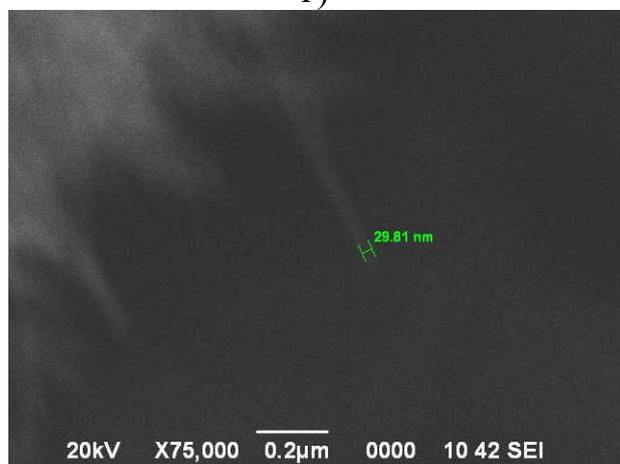
в)



г)



д)



е)

а – при увеличении X430, б – при увеличении X1700, в – при увеличении X2500, г – при увеличении X6500, д – при увеличении X15000, е – при увеличении 75000

Рисунок 16 – СЭМ снимки оксида марганца  $MnO_2$ , полученного на структуре CVD-графен/3D-пористый металл/металлическая фольга при различном увеличении

Таблица 1 – Результаты по исследованию методом EDAX процентного содержания элементов в образце MnO<sub>2</sub>/графен/3D-пористый металл/металлическая фольга

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis					
Подгоночный коэффициент (Fitting Coefficient): 0.3423					
Элемент	(кэВ)	масса %	Погрешность %	Атом %	К
O K*	0.525	4.84	0.14	15.45	5.7949
Mn K	5.894	29.42	0.32	27.35	30.5192
Ni K	7.471	65.74	0.57	57.20	63.6859
Total		100.00		100.00	

На спектре EDAX видно (рис. 18, б, таблица 1), что электрод содержит в основном атомы никеля (65,74%), так как в качестве токосъёмника применяется никелевая подложка с образованным на ней пористым слоем частиц пеноникеля. В спектре присутствуют также атомы марганца (29,42%) и кислорода (4,84%), которые образовались в виде пористого слоя MnO<sub>2</sub> на поверхности пористого пеноникеля после электрохимического осаждения и последующего термического отжига.

### 3.3 Электрохимические свойства электродов

На рисунке 18 представлены кривые CV анализа для токоъемников.

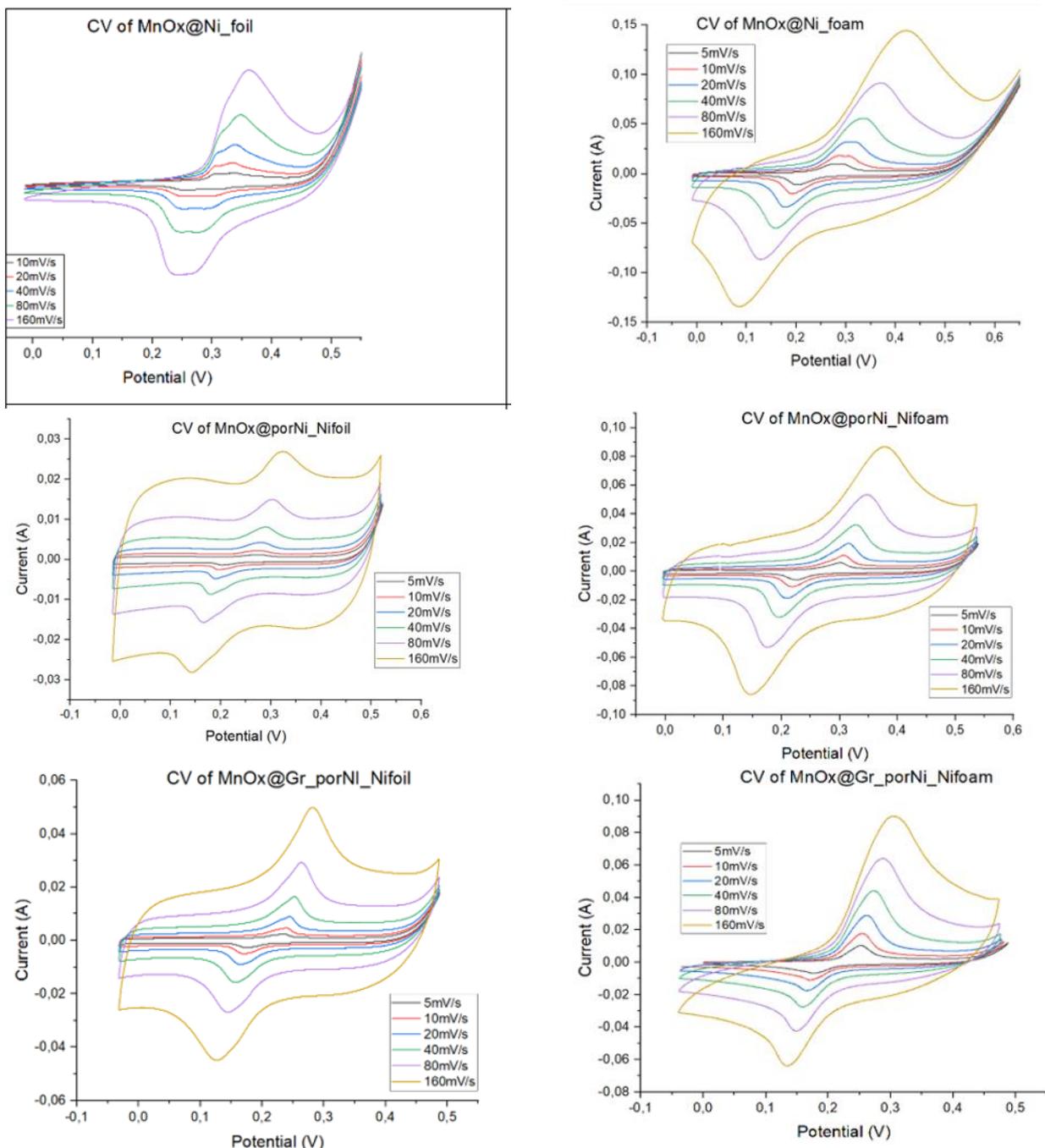


Рисунок 18 - CV кривые токоъемников

По данным CV анализа были рассчитаны емкость, плотность энергии и удельная мощность, которые представлена в таблицах 2, 3, 4, 5 соответственно.

Таблица 2 – Удельная емкость (Ф/г)

Scane rate (mV/s)	MnOx_Ni-foil	MnOx_Ni-foam	MnOx_por Ni_Ni-foil	MnOx_por Ni_Ni-foam	MnOx_Gr_porNi_Ni-foil	MnOx_Gr_porNi_Ni-foam
			496		148	

Таблица 3 – Емкость на единицу площади (мФ/см<sup>2</sup>)

Scane rate (mV/s)	MnOx_Ni-foil	MnOx_Ni-foam	MnOx_por Ni_Ni-foil	MnOx_por Ni_Ni-foam	MnOx_Gr_porNi_Ni-foil	MnOx_Gr_porNi_Ni-foam
5		148,196067	47,4	104,8016177	61,2	118,9167386
10	49,67947923	133,9261456	45,25376364	100,2894827	57,99255614	109,2387088
20	35,21345674	120,8065008	43,31400282	93,70925716	55,15351071	95,64546604
40	25,26767059	110,8125944	41,83243765	88,6669904	52,53931993	80,88427829
80	19,44123413	101,1745796	39,8609403	83,26723747	49,7072779	67,12452094
160	15,83294561	88,76358472	37,56336988	76,01857527	46,27507334	53,44747912

Таблица 4 – Плотность энергии (Втч/кг)

Scane rate (mV/s)	MnOx_Ni-foil	MnOx_Ni-foam	MnOx_porNi_Ni-foil	MnOx_porNi_Ni-foam	MnOx_Gr_porNi_Ni-foil	MnOx_Gr_porNi_Ni-foam
5		19,984 38757	19,8	11,211 49242	5,51	8,7918 19994
10	7,8009 88596	18,0238 0715	18,838 62488	10,628 17793	5,2201 81106	7,9342 62305
20	5,4968 37615	16,255 2656	17,997 44551	9,9308 38527	4,9745 97944	6,9144 24116
40	3,9326 74442	14,905 20909	17,082 08224	9,3964 84308	4,7293 09819	5,8473 04922
80	3,0219 61129	13,606 04429	16,277 03043	8,8242 45491	4,4743 84476	4,8130 87603
160	2,4597 5812	11,926 06143	15,338 82819	8,0847 37774	4,1736 41944	3,8205 94165

Таблица 5 – Удельная мощность (кВт/кг)

Scane rate (mV/s)	MnOx_Ni-foil	MnOx_Ni-foam	MnOx_porNi_Ni-foil	MnOx_porNi_Ni-foam	MnOx_Gr_porNi_Ni-foil	MnOx_Gr_porNi_Ni-foam
5		515, 046786	549	309, 3655212	153	244, 0251652
10	323, 7969717	927, 8267159	1043, 707191	601, 765288	290, 4089255	440, 9148266
20	440, 7067706	1683, 368989	1999, 469319	1111, 073708	552, 5625609	767, 5586438
40	632, 9694636	3079, 765408	3785, 50299	2089, 913722	1049, 209056	1306, 984833
80	971, 5181341	5646, 963276	7246, 761013	3940, 372583	1999, 973195	2151, 902058
160	1603, 609061	9820, 178668	13600, 9314	7186, 433577	3700, 766256	3430, 815414

Из таблицы 2 при сравнении удельных емкостей можно заметить, что наибольшее значение наблюдается у MnOx\_porNi\_Ni-foil (473 Ф/г при 10 мВ/с), в то время как наименьшее у MnOx\_Ni-foil (91,7 Ф/г при 10 мВ/с). Это связано с тем, что у пористого токоъемника удельная поверхность больше, чем у токоъемника на основе фольги.

У образцов на основе никель-пены разница в удельных емкостях небольшая. Отсюда следует, что нанесение пористого слоя и графена не имеет весомого влияния на емкостные характеристики электрода. С другой стороны, разница в показателях у образцов на основе никель-фольги значительная.

При увеличении скорости сканирования емкости у всех образцов уменьшается. Потому что, при больших скоростях полярность приложенного напряжения меняется так быстро, что носителя заряда не успевают дойти до активного материала. Вследствие этого меньшая часть активного материала участвует в накоплении заряда.

Нанесение пористого слоя на никель-фольгу и никель-пену однозначно увеличивает емкостные характеристики, но нанесение графена наоборот уменьшает емкость электродов.

При рассмотрении емкости образцов на площадь (таблица 3) можно выделить следующие различия. Емкости у образцов на основе никель-пены превышают емкости образцов на основе никель-фольги. Наибольшую емкость на площадь показывает MnOx\_Ni-foam (134 мФ/см<sup>2</sup> при 10 мВ/с).

Тенденции в случае плотности энергии и удельной мощности (таблицы 4 и 5) идентичны. Наибольшую плотность энергии и мощность демонстрирует MnOx\_porNi\_Ni-foil (15,3 Втч/кг и 13,6 кВт/кг при 160 мВ/с). Следом с небольшой разницей идет MnOx\_Ni-foam (12 Втч/кг и 9,8 кВт/кг при 160 мВ/с). А наихудшие показатели у MnOx\_Ni-foil (2,4 Втч/кг и 1,6 кВт/кг при 160 мВ/с).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения поставленных задач в диссертационной работе сделаны следующие:

1. Были получены электроды ( $\text{MnOx\_Ni-foil}$  и  $\text{MnOx\_Ni-foam}$ ) суперконденсатора методом электрохимического осаждения оксида марганца на токосъемники из никель-фольги и никель-пены. Данные электроды показали удельные емкости 91,7 Ф/г и 210 Ф/г при скорости сканирования 10мВ/с, соответственно. А также емкости приходящими на единицу площади электрода равной 49,7 и 134 мФ/см<sup>2</sup>, соответственно.

2. С помощью нанесения пористого слоя никеля на никель-фольгу и никель-пену с дальнейшим осаждением оксида марганца были получены электроды суперконденсатора со структурой  $\text{MnOx\_porNi\_Ni-foil}$  и  $\text{MnOx\_porNi\_Ni-foam}$ . Данные электроды показали удельные емкости 473,6 Ф/г и 262,4 Ф/г при скорости сканирования 10мВ/с, соответственно. А также емкости приходящими на единицу площади электрода равной 45,2 и 100,3 мФ/см<sup>2</sup>, соответственно.

3. С помощью осаждения графена на структуры  $\text{porNi\_Ni-foil}$  и  $\text{porNi\_Ni-foam}$  с дальнейшим осаждением оксида марганца были получены электроды суперконденсатора со структурой  $\text{MnOx\_Gr\_porNi\_Ni-foil}$  и  $\text{MnOx\_Gr\_porNi\_Ni-foam}$ . Данные электроды показали удельные емкости 140 Ф/г и 214,4 Ф/г при скорости сканирования 10мВ/с, соответственно. А также емкости приходящими на единицу площади электрода равной 58 и 109 мФ/см<sup>2</sup>, соответственно.

На основании полученных экспериментальных данных сделаны следующие выводы:

1. наибольшую удельную емкость показал электрод на основе токосъемника со структурой пористый металл/металлическая фольга;

2. наибольшую емкость на единицу площади показал электрод на основе токосъемника со структурой никель-пена;

3. нанесенный слой графена ухудшила электрохимические свойства электрода суперконденсатора.

Поставленные в диссертационной работе задачи были выполнены в полном объеме.

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

<b>EDL</b>	двойной электрический слой
<b>ОПМ</b>	оксид переходных металлов
<b>EDLC</b>	емкость электрического двойного слоя
<b>CV</b>	циклическая вольтамперометрия
<b>GCD</b>	гальваностатический заряд/разряд
<b>ИНР</b>	внутренняя плоскость Гельмгольца
<b>ОНР</b>	внешняя плоскость Гельмгольца
<b>ЦВА</b>	циклическая вольтамперометрия
<b>EIS</b>	электрохимический спектр импеданса
<b>ESR</b>	внутреннее сопротивление
<b>КПД</b>	коэффициент полезного действия
<b>СЭМ</b>	сканирующий электронный микроскоп

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Stolz B. et al. Techno-economic analysis of renewable fuels for ships carrying bulk cargo in Europe // *Nat. Energy*. 2022.
- 2 Daulbayev C. et al. 0D, 1D and 2D nanomaterials for visible photoelectrochemical water splitting. A Review // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. Vol. 45, № 58. P. 33325–33342.
- 3 Nishiyama H. et al. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m<sup>2</sup> scale // *Nature*. 2021. Vol. 598, № 7880. P. 304–307.
- 4 Dhimish M., Tyrrell A.M. Power loss and hotspot analysis for photovoltaic modules affected by potential induced degradation // *Npj Mater. Degrad.* 2022. Vol. 6, № 1. P. 11.
- 5 Peng J. et al. Centimetre-scale perovskite solar cells with fill factors of more than 86 per cent // *Nature*. 2022. Vol. 601, № 7894. P. 573–578.
- 6 Yeleuov M. et al. Modified Activated Graphene-Based Carbon Electrodes from Rice Husk for Supercapacitor Applications // *Energies*. 2020. Vol. 13, № 18. P. 4943.
- 7 Yeleuov M. et al. Synthesis of graphene-like porous carbon from biomass for electrochemical energy storage applications // *Diam. Relat. Mater.* 2021. Vol. 119. P. 108560.
- 8 Najib S., Erdem E. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review // *Nanoscale Adv.* 2019. Vol. 1, № 8. P. 2817–2827.
- 9 Bu F. et al. Recent developments of advanced micro-supercapacitors: design, fabrication and applications // *Npj Flex. Electron.* 2020. Vol. 4, № 1. P. 31.
- 10 Ultracapacitor Overview [Electronic resource] // Maxwell Technologies. URL: <https://maxwell.com/products/ultracapacitors/> (accessed: 05.06.2022).
- 11 Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor | *Journal of the American Chemical Society* [Electronic resource]. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja7106178> (accessed: 05.06.2022).
- 12 Ji H. et al. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 3317.
- 13 Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage | *Nature Communications* [Electronic resource]. URL: <https://www.nature.com/articles/ncomms12647> (accessed: 05.06.2022).
- 14 González A. et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials // *Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier*, 2016. Vol. 58, № C. P. 1189–1206.
- 15 Wang H., Pilon L. Accurate Simulations of Electric Double Layer Capacitance of Ultramicroelectrodes // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2011. Vol. 115, № 33. P. 16711–16719.

- 16 Trasatti S., Buzzanca G. Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1971. Vol. 29, № 2. P. A1–A5.
- 17 Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors: 11 // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2008. Vol. 7, № 11. P. 845–854.
- 18 Guan L., Yu L., Chen G.Z. Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage // Electrochimica Acta. Elsevier, 2016. Vol. 206.
- 19 Augustyn V. et al. High-rate electrochemical energy storage through Li+ intercalation pseudocapacitance // Nat. Mater. 2013. Vol. 12, № 6. P. 518–522.
- 20 Facile synthesis of nanostructured CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a novel electrode material for high-rate supercapacitors - Chemical Communications (RSC Publishing) [Electronic resource]. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cc/c3cc48773c> (accessed: 05.06.2022).
- 21 Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits | Request PDF [Electronic resource]. URL: [https://www.researchgate.net/publication/230704638\\_Hybridization\\_of\\_rechargeable\\_batteries\\_and\\_electrochemical\\_capacitors\\_Principles\\_and\\_limits](https://www.researchgate.net/publication/230704638_Hybridization_of_rechargeable_batteries_and_electrochemical_capacitors_Principles_and_limits) (accessed: 05.06.2022).
- 22 Dai Z. et al. Cell voltage versus electrode potential range in aqueous supercapacitors: 1 // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 9854.
- 23 Mei B.-A. et al. Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2018. Vol. 122, № 1. P. 194–206.
- 24 Zhang S., Pan N. Supercapacitors Performance Evaluation // Adv. Energy Mater. 2015. Vol. 5, № 6. P. 1401401.
- 25 Ratajczak P., Jurewicz K., Beguin F. Factors contributing to ageing of high voltage carbon/carbon supercapacitors in salt aqueous electrolyte // J. Appl. Electrochem. 2014. Vol. 44. P. 475–480.
- 26 Noori A. et al. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond // Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 48, № 5. P. 1272–1341.
- 27 An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology - Physical Chemistry Chemical Physics (RSC Publishing) [Electronic resource]. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cp/c4cp05124f> (accessed: 05.06.2022).