

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 132–150

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 132–150

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-132-150>

Научная статья

УДК 541.136

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ГИБРИДНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С КИСЛОТНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

В. А. Григорьева, М. М. Бурашникова[✉]

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Григорьева Валерия Александровна, магистрант кафедры физической химии, <https://orcid.org/0000-0002-3625-3048>, boba-boba1@mail.ru

Бурашникова Марина Михайловна[✉], доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, burashnikova_mm@mail.ru

Аннотация. Исследованы электрохимические характеристики электродов на основе различных углеродных материалов: расширенный графит, нанотрубки, сажа для гибридных суперконденсаторов C/PbO₂ с кислотным электролитом. Показано, что наиболее высокие значения емкостных характеристик были получены при использовании графеновых нанотрубок TUBALL™ (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск).

Ключевые слова: гибридный суперконденсатор, углеродные нанотрубки, расширенный графит, емкостные характеристики, импеданс

Для цитирования: Григорьева В. А., Бурашникова М. М. Изучение электрохимических свойств углеродных материалов для отрицательного электрода гибридного суперконденсатора с кислотным электролитом // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, no. 3. С. 132–150. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-132-150>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Study of the electrochemical properties of carbon materials for the negative electrode of a hybrid supercondenser with acid electrolyte

V. A. Grigor'yeva, M. M. Burashnikova[✉]

Saratov State University
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Valeriya A. Grigor'yeva, <https://orcid.org/0000-0002-3625-3048>, boba-boba1@mail.ru

Marina M. Burashnikova[✉], <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, burashnikova_mm@mail.ru

Abstract. Electrochemical characteristics of electrodes based on various carbon materials such as expanded graphite, nanotubes, black carbon for hybrid supercapacitors C/PbO₂ with acid electrolyte were investigated. It was shown that the highest values of the capacitive characteristics were obtained using TUBALL™ graphene nanotubes (LLC OCSiAl.ru, Novosibirsk).

Keywords: hybrid supercapacitor, carbon nanotubes, expanded graphite, capacitive characteristics, impedance

For citation: Grigor'yeva V. A., Burashnikova M. M. Study of the electrochemical properties of carbon materials for the negative electrode of a hybrid supercondenser with acid electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 132–150 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-132-150>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Сокращение ископаемого топлива, растущий спрос на электронные устройства для многочисленных приложений и непостоянство возобновляемых источников энергии побуждают исследователей к созданию мощных и надежных систем хранения энергии. Суперконденсаторы (СК) предлагают многообещающий альтернативный подход к удовлетворению растущих требований в мощных системах накопления энергии в целом и портативных (цифровых) электронных устройств в частности, поскольку они характеризуются высокой плотностью мощности, высокими скоростями заряда-разряда, длительной циклической стабильностью. СК могут накапливать и отдавать большое количество энергии с относительно высокими скоростями потому, что механизм накопления энергии связан с разделением зарядов, как в обычных конденсаторах, но при этом они способны заключать значительно большие ($> 10^6$) емкости за счет того, что обкладками СК принят двойной электрический слой (ДЭС). Таким образом, осуществляется комбинация чрезвычайно малого расстояния, разделяющего противоположные заряды, и очень большой площади поверхности электродов, которую можно достичь выбором высокопористого материала. Несмотря на то, что доступные сегодня суперконденсаторы демонстрируют хорошую работу, присущая традиционным суперконденсаторам изначально низкая плотность энергии ограничивает их широкое применение, побуждая исследователей разрабатывать новые типы суперконденсаторов с улучшенными характеристиками.

В связи с этим были предложены устройства, которые сочетают электрод двойнослойной емкости из СК с электродом фарадеевского типа, использующий либо быстрые окислительно-восстановительные поверхностные реакции соединений переходных металлов – «ассиметричные» СК, либо электрод батарейного типа, заключа-

ющий энергию во всем объеме активного вещества – «гибридные» устройства. Такой гибридный СК и батареи может объединить высокую удельную мощность с высокой плотностью энергии. Одним из типов таких гибридных устройств является гибридный суперконденсатор в кислотном электролите, сконструированный с использованием PbO_2 в качестве положительного электрода и активированного угля в качестве отрицательного электрода [1].

Использование водных растворов в качестве электролита задает ряд преимуществ по сравнению с суперконденсаторами с органическими электролитами. В первую очередь – это высокая ионная проводимость, что может быть полезно для достижения высокой плотности мощности [2, 3]. Также электротермическая безопасность устройств с водными электролитами будет во всех случаях выше, чем для органических электролитов [4], что очень важно в производстве электрохимических конденсаторов, так как обычно требуются высокие токи и быстрое циклирование, что, возможно, приведет к термическому, а не химическому выходу устройств из-под контроля. Помимо этого, изготовление таких устройств связано с меньшими техническими сложностями (не нужна особая атмосфера и органические растворители и т. п.) и одновременно снижаются производственные затраты, так что водные электролиты предпочтительнее органических. Недостатком водного электролита для традиционного двойнослойного (симметричного) суперконденсатора является низкое рабочее окно напряжений. Гибридное же устройство позволяет расширить это окно путем изменения перенапряжения разложения воды на фарадеевском электроде.

Емкость гибридной ячейки ограничивается емкостью двойнослойного электрода из-за его низкой плотности энергии, поэтому необходим выбор материала двойнослойного электрода, обеспечивающего наилучшие электрохимические характеристики.

При выборе активного материала для двойнослойного электрода суперконденсатора важно соблюдать следующие требования: химическая и электрохимическая стабильность в электролите, хорошая электропроводность, высокая площадь поверхности. Помимо этого, предпочтительны низкая стоимость материала и нетоксичность для возможности промышленного производства. Наиболее подходящими под названные параметры являются материалы на основе различных пористых и наноструктурированных форм углерода. Ключевыми факторами, влияющими на электрохимические характеристики материала, являются удельная поверхность, объем нанопорового пространства, распределение пор по размерам, форма и структура пор, электропроводность и присутствие поверхностных функциональных групп [5–7]. Среди них удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам являются двумя наиболее важными характеристиками материала, непосредственно определяющие емкость, так как она в основном зависит от поверхности, доступной для электролита, – так называемой «электрохимически активной площади поверхности», которая в большей степени определяется объемом и соотношением микропор (< 2 нм), в основном участвующих в формировании эффективной двойнослойной емкости, и мезопор (2 нм < 50 нм), облегчающих подвод ионов электролита к первым.

Примеры углеродных материалов, которые используются для изготовления электродов, включают активированный уголь [8–12], мезопористый углерод [13–15], углероды на основе карбидов (*carbide derived carbone, CDC*) [16–32], углеродные нанотрубки [33–41], графен [42–61].

Целью данной работы явилось исследование электрохимических свойств различных углеродных материалов и установление возможности их использования в качестве отрицательного электрода для гибридного суперконденсатора С/PbO₂ с кислотным электролитом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования и методика приготовления электродов

Объектами исследования являлись отрицательные электроды на основе углеродных порошковых материалов.

В качестве углеродных материалов были выбраны следующие формы углерода:

- аморфный углеродный продукт (сажа) углерод технический К-354 (химический завод «Хазар», Туркмения, TDS-ГОСТ 7885-86);
- расширенный графит (углерод криорасширенный «Арт-нано ГТ») и его модифицированные формы путем обработки озоном (ГТ-О₃) и диметилформамидом (ГТ-ДМФА) (ООО «Перспективные исследования и технологии, Минск, ТУ БУ 691460594.004-2017);
- нанотрубки (углерод наноструктурированный активированный «Арт-нано» НСУ «С») и его модифицированные формы путем обработки озоном («НСУ-О₃») и диметилформамидом («НСУ-ДМФА») (ООО «Перспективные исследования и технологии, Минск, ТУ БУ 690654933.001-2011);
- графеновые нанотрубки TUBALL™ (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск, ТУ 20.13.21-001-91735575-2017) («УНТ»).

Для приготовления отрицательной активной массы навески углерода и связующего поливинилиденфторида марки Ф-2М (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», ТУ 2213-012-13693708-2004) в количестве 10 мас.% смешивали и добавляли растворитель диметилформамид. Для получения однородной консистенции смеси ее выдерживали в ультразвуковой ванне при 22 кГц в течение 5 мин до полной гомогенизации.

Углеродную смесь равномерным слоем наносили на предварительно обработанную поверхность подложки. Полученные электроды помещали в сушильный шкаф, нагревали до 60°C в течение 1 ч и охлаждали.

Данную операцию повторяли несколько раз до получения постоянного веса, по которому определяли массу нанесенного углеродного материала. Площадь электродов S составляла $1 \times 2 \text{ см}^2$.

В качестве подложки для нанесения отрицательной активной массы использовалась титановая сетка (Anping County Bolin Metal Wire Mesh Co., Ltd; чистота Grade 1, сетка 100 mesh). Титановую сетку перед намазкой подвергали процессам обезжиривания, травления и гидрирования.

Методика электрохимических измерений методом циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии

Для оценки электрохимических характеристик исследуемых электродных материалов были сняты циклические потенциодинамические поляризационные кривые методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Поляризация электродов осуществлялась с использованием электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT302N (Нидерланды/Швейцария), контролируемого персональным компьютером.

Образцы электродов были изготовлены в виде флажка с геометрической поверхностью рабочей поверхности $1 \times 2 \text{ см}^2$. Электрохимические исследования проводились в растворе серной кислоты (марка «осч», $d = 1.28 \text{ г/см}^3$) при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) с использованием негерметичной стандартной стеклянной трехэлектродной ячейки. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод ($E = 0.201 \text{ В}$ относительно стандартного водородного электрода).

Непосредственно перед измерением образцы выдерживались в электролите в течение 10 мин до установления стационарного потенциала. Для каждого электрода циклические вольтамперные кривые снимались при скоростях сканирования потенциала 2,

5, 10 и 25 мВ/с в течение пяти циклов в интервале потенциалов от 0 до 1 В.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали емкость ячейки C (Ф/г) по формуле:

$$C = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I(E) dE}{vm_C(E_2 - E_1)}, \quad (1)$$

где I – ток, А; E_1 и E_2 – пределы рабочих потенциалов, В; v – скорость развертки (изменение напряжения со временем dU/dt), при которой записана циклическая кривая, В/с; m_C – масса углерода в активной массе электрода, г.

Гальваностатические кривые снимались для электродов при токах 1, 2, 4 и 8 мА в диапазоне потенциалов 0–1 В.

Расчет ёмкости ячейки C (Ф/г) при различных рабочих токах проводили по формуле:

$$C = \frac{I \cdot \tau}{m_C \cdot \Delta U}, \quad (2)$$

где I – ток заряда-разряда, мА; τ – время разряда, с; m_C – масса углерода в активной массе углеродного электрода, г; ΔU – изменение напряжения при разряде, В.

Методика импедансно-спектроскопических измерений

Для поляризации электродов использовался электрохимический комплекс AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемый персональным компьютером. Измерения проводились в стандартной стеклянной трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служил исследуемый электрод, вспомогательным – платиновая сетка. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод. В качестве электролита использовался раствор 4.8 М серной кислоты.

Импедансный спектр снимался в области частот от 40 кГц до 0.7 Гц с амплитудой потенциала 5 мВ при стационарных потенциалах. Полученные импедансные спектры обрабатывались с помощью программы

ZView® 3.0 a (Scribner Associates, Inc.), которая позволяет проводить подбор эквивалентных схем, а также рассчитывать значения элементов этих схем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация углеродных материалов

Для определения гранулометрического состава порошков использовался лазерный дифракционный анализатор размера частиц SALD-M2201 (SHIMADZU, Япония).

В табл. 1 представлены результаты гранулометрического анализа углеродных порошков. Образец «Арт-нано НСУ» – наиболее мелкодисперсный и характеризуется размером частиц в диапазоне 5–10 мкм, при этом видно, что обработка этого углеродного материала озоном и ДМФА привела к агломерации частиц до размеров 150 и 300 мкм соответственно. Углерод «Арт-нано ГТ» и его производные «ГТ-О₃», «ГТ-ДМФА», а также технический углерод

«К-354» характеризуются крупным размером частиц, и основная доля их приходится на размеры от 30 до 300 мкм. Для образца «ГТ-О₃» наблюдаются частицы с размером 1000 мкм.

Значения удельных поверхностей углеродных материалов определялись методом БЭТ с использованием анализатора сорбции газов Quantachrome NOVA (США), совмещенным с персональным компьютером со специальным программным обеспечением. Результаты представлены в табл. 2.

Из данных приведённых табл. 2, видно, что наиболее высокую удельную поверхность имеет образец углеродного материала графеновые нанотрубки TUBALL™ («УНТ»).

Изучение морфологии поверхности исследуемых электродов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (Чехия).

На рис. 1–3 представлены СЭМ-изображения морфологии поверхностей исходных образцов углеродов.

Таблица 1 / Table 1

Гранулометрический состав углеродных материалов
Granulometric composition of carbon materials

Углеродный материал	Сухой порошок		Водная суспензия	
	Диапазон размеров частиц d , мкм	Диапазон максимума размеров частиц d , мкм	Диапазон размеров частиц d , мкм	Диапазон максимума размеров частиц d , мкм
Арт-нано НСУ	3–12	6–10	10–300	30–150
НСУ-О ₃	5–300	40–80, 120–200	20–700	100–500
НСУ-ДМФА	5–150	50–100	20–700	100–500
Арт-нано ГТ	–	–	40–300	100–200
ГТ-О ₃	–	–	30–1000	35–150, 700–1000
ГТ- ДМФА	250–650	350–500	50–300	100–250
К-354	100–500	300–400	–	–

Таблица 2 / Table 2

Величины удельной поверхности порошковых углеродных материалов по БЭТ
BET specific surface area values of powdered carbon materials

Углеродный материал	Арт-нано НСУ	Арт-нано ГТ	К-354	УНТ
$S_{уд}, м^2 \cdot г^{-1}$	65	50	95	590

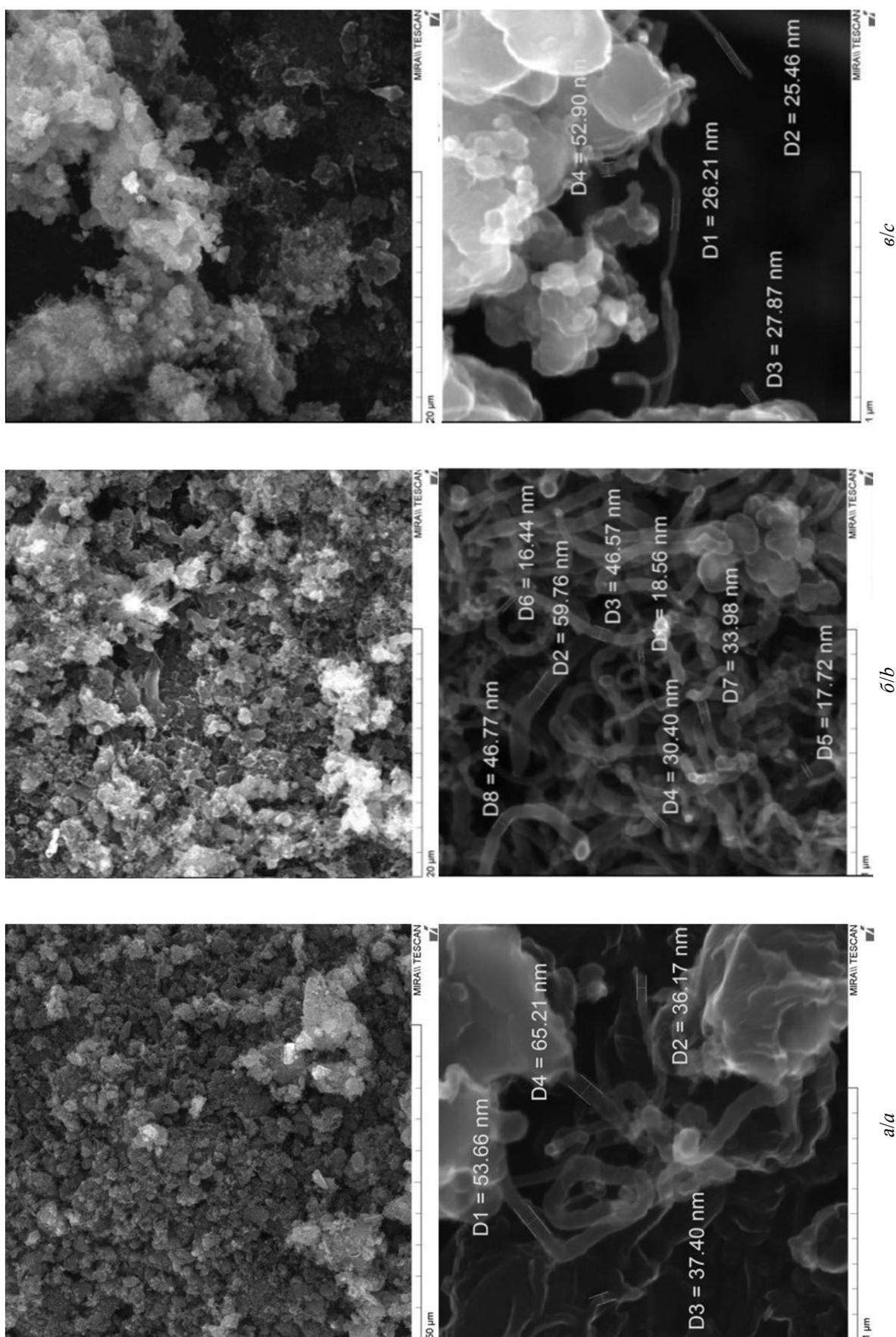


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии морфологии поверхности образцов углерода «Art-нано НСУ» (a), «НСУ-О₃» (б), «НСУ-ДМФА» (в) (a). SEM micrographs of the surface morphology of carbon samples «Art-nano NSU» (a), «NSU-3» (b), «NSU-DMFA» (c) (b/c)

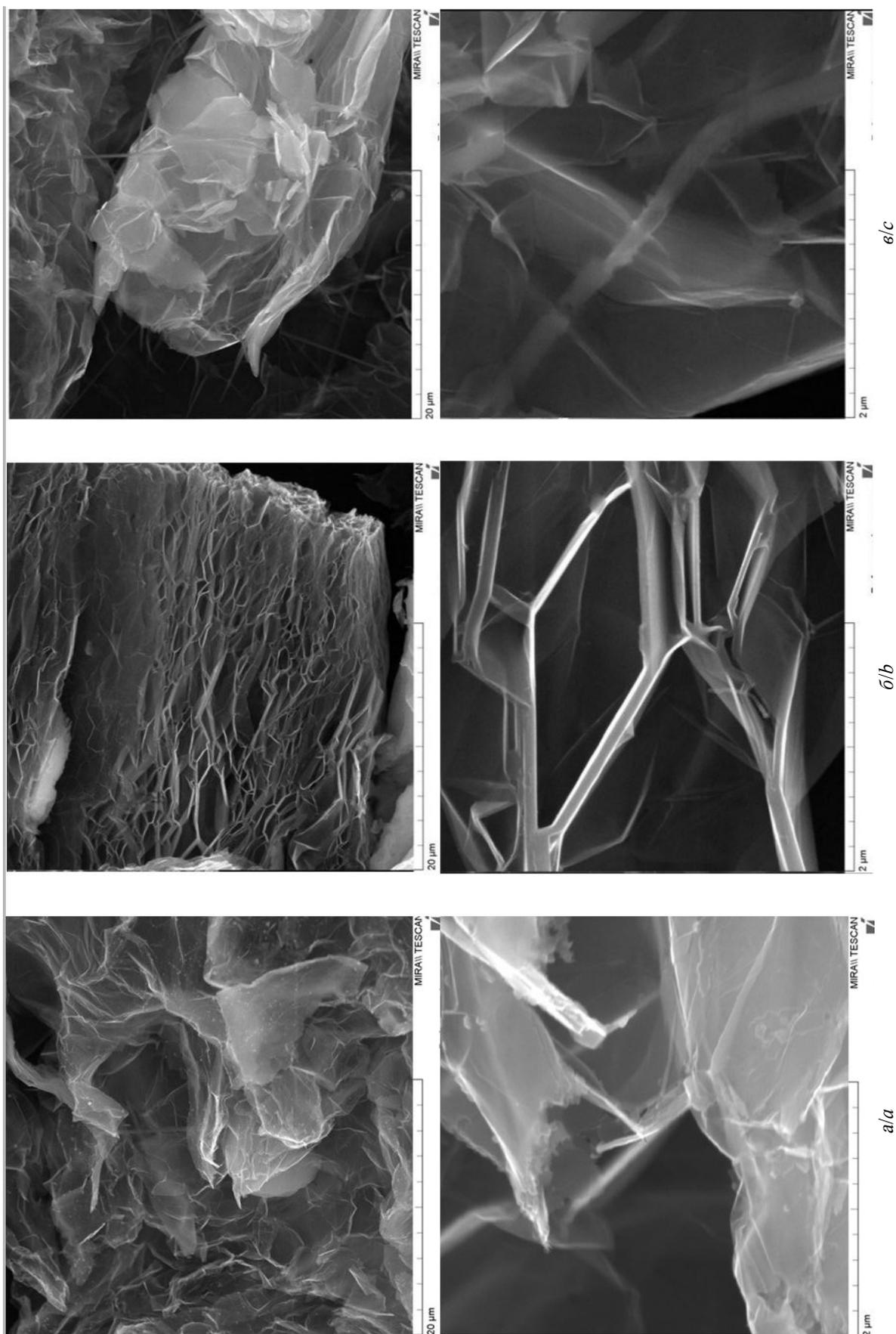


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии морфологии поверхности образцов углерода «Арт-нано ГТ» (а), «ГТ-О₃» (б), «ГТ-ДМФА» (в)
Fig. 2. SEM micrographs of the surface morphology of carbon samples "Art-nano GT" (a), "GT-O₃" (b), "GT-DMFA" (c)

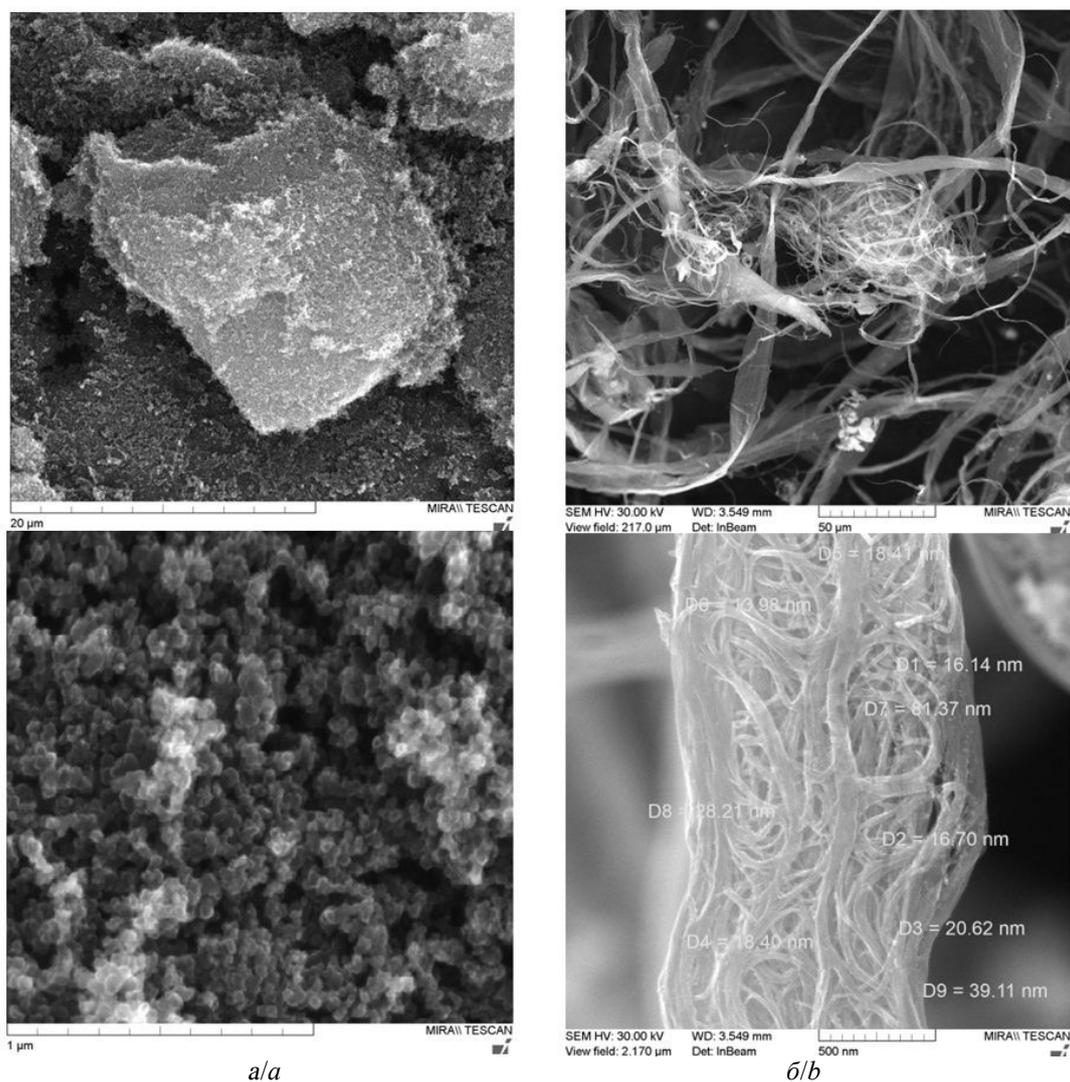


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии морфологии поверхности образцов углерода «К-354» (а), «УНТ» (б)
 Fig. 3. SEM micrographs of the surface morphology of carbon samples “K-354” (a), “CNT” (b)

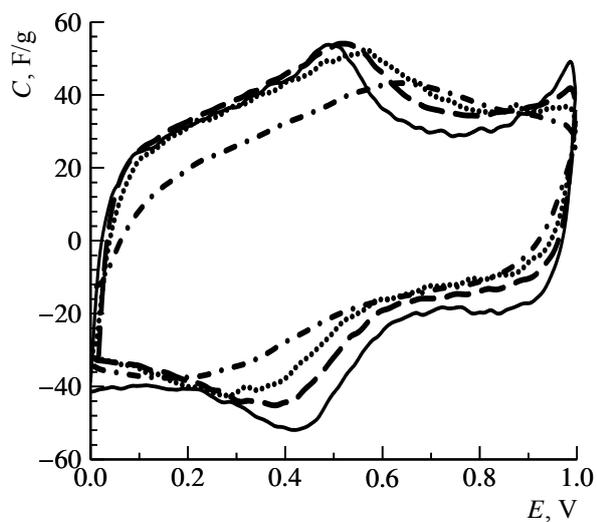
Видно, что образец «Арт-нано НСУ» и подвергнутый обработке озон и ДМФА (см. рис. 1), а также «УНТ» (см. рис. 3, б) представляют собой многостенные нанотрубки. Образцы «Арт-нано ГТ», как исходные, так и обработанные озон и ДМФА (см. рис. 2), – многослойный графен с толщиной слоя 20–30 нм. Углерод «К-354» (см. 3, а) имеет аморфную структуру.

Циклическая вольтамперометрия

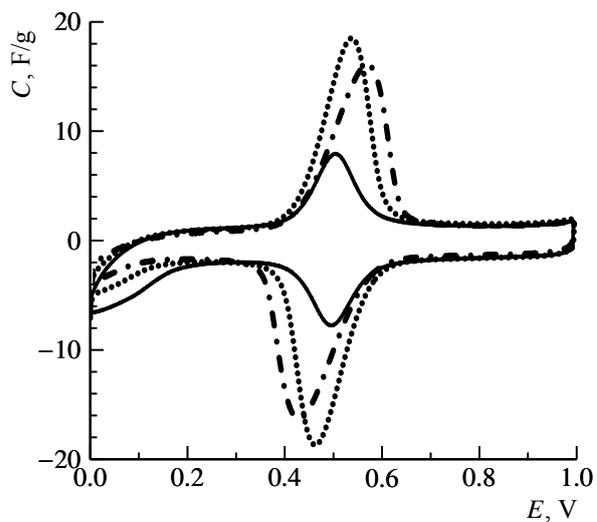
На рис. 4 представлены вольт-фарадные циклические кривые для исследуемых

электродов на основе порошковых углеродных материалов.

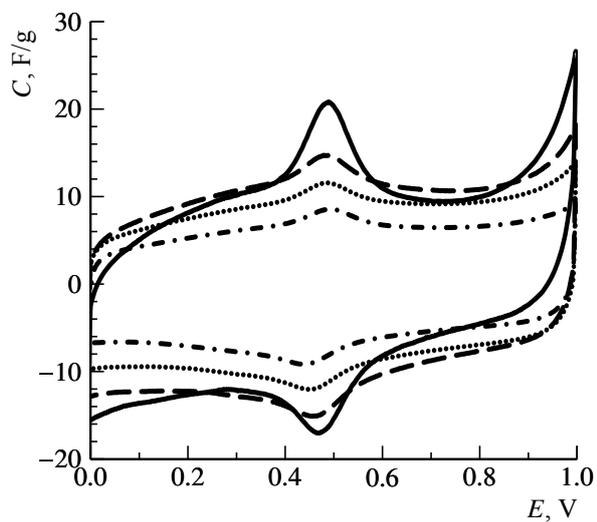
Кривые, описывающие идеальную двойнослойную емкость, должны иметь прямоугольную форму. Из всех материалов только «УНТ» (Новосибирск) (см. рис. 4, з) показал такой вид кривых. Остальные образцы обладают квазипрямоугольной формой с заметными пиками, которые говорят о протекании побочных фарадеевских реакций в активной массе, что, возможно, связано с наличием в структуре углерода поверхностных функциональных групп. Для образцов «Арт-нано ГТ» ГТ-О₃ и ГТ-ДМФА



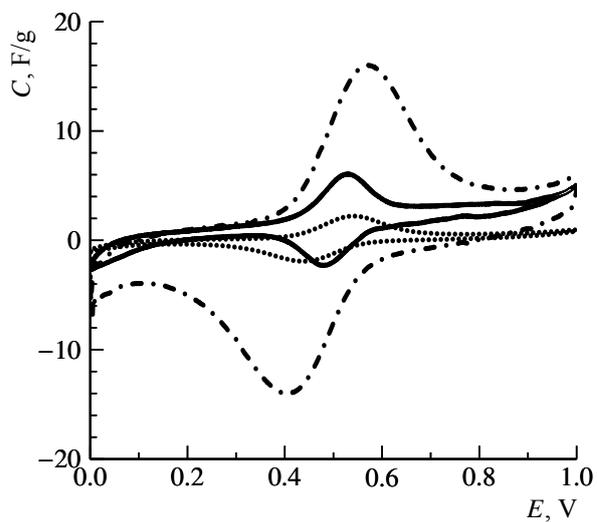
a/a



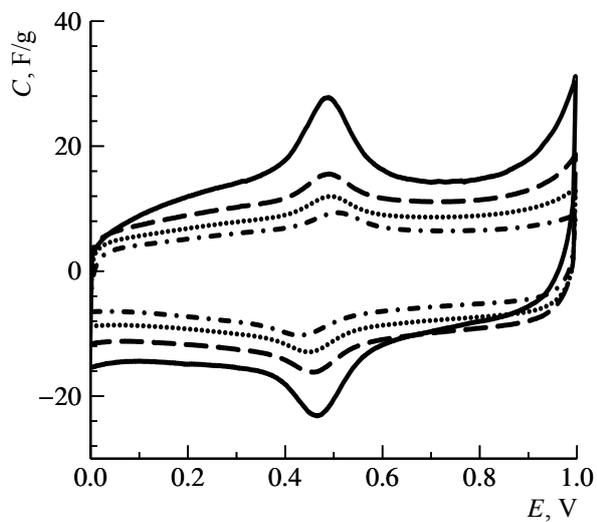
b/b



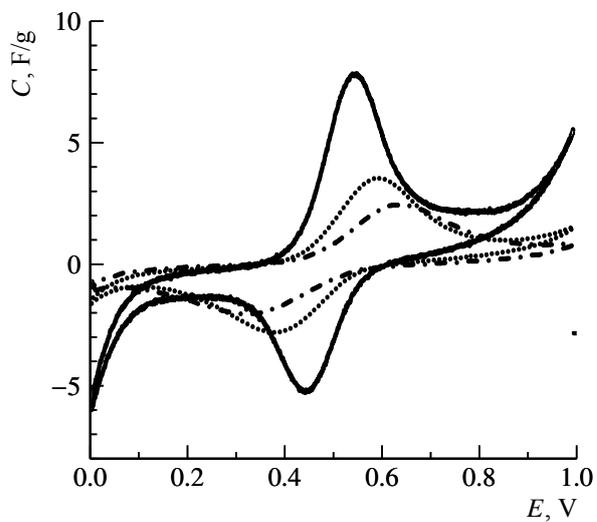
c/c



d/d



e/e



f/f

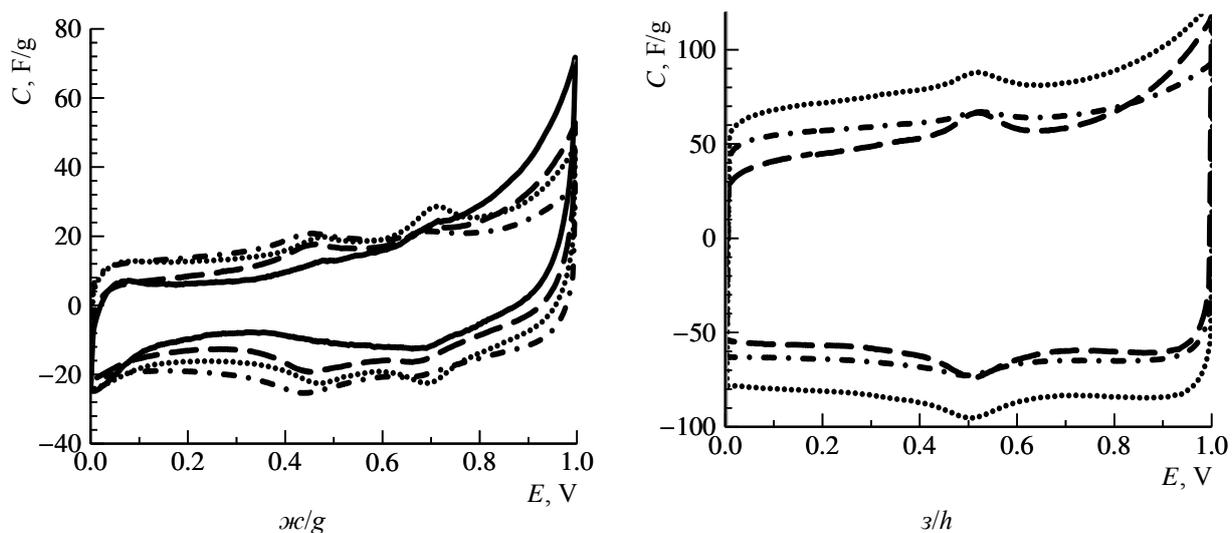


Рис. 4. Вольт-фарадные циклические кривые для электродов на основе углеродов: *a* – «Арт-нано НСУ», *б* – «Арт-нано ГТ», *в* – «НСУ-О₃», *г* – «ГТ-О₃», *д* – «НСУ-ДМФА», *е* – «ГТ-ДМФА», *жс* – «К-354», *з* – «УНТ» в 4.8 М Н₂SO₄ при скоростях развертки потенциала, мВ/с: 2 (—), 5 (---) 10 (···) и 25 (- · -)

Fig. 4. Capacitance-voltage cyclic curves for carbon-based electrodes: *a* – Art-nano NSU, *b* – Art-nano GT, *c* – NSU-O₃, *d* – GT-O₃, *e* – “NSU-DMF”, *f* – “GT-DMFA”, *g* – “К-354”, *h* – “CNT” in 4.8 М Н₂SO₄ at potential sweep rates, mV/s: 2 (—), 5 (---) 10 (···) and 25 (- · -)

(см. рис. 4, *б*, *г*, *е*) площадь, занимаемая пиками, оказывается гораздо большей по сравнению с шириной прямоугольника, что говорит о преимуществе в этих материалах псевдоемкости над емкостью ДЭС.

Возрастание тока вблизи потенциалов 0 и 1 В свидетельствует о начале электро-

лиза воды с выделением водорода и кислорода при указанных потенциалах соответственно. Это особенно заметно на кривых для образцов «К-354» (см. рис. 4, *жс*).

Из приведенных кривых были рассчитаны емкости электродов (табл. 3) в соответствии с формулой (1).

Таблица 3 / Table 3

Расчетные значения разрядной (Q^+) и зарядной (Q^-) удельной емкости углеродных электродов на основе порошковых материалов в зависимости от скорости развертки потенциала

Calculated values of the discharging (Q^+) and charging (Q^-) specific capacities of carbon electrodes based on powder materials, depending on the potential scan rate

Скорость развертки потенциала v , В·с ⁻¹	Удельная емкость электрода $C_{уд}$, Ф·г ⁻¹							
	0.002		0.005		0.010		0.025	
	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-
Арт-нано НСУ	45	46	35	34	30	29	25	26
НСУ-О ₃	11	11	9.2	9.1	8.1	8.0	6.0	6.0
НСУ-ДМФА	12	12	9.6	9.6	7.7	7.7	6.2	6.2
Арт-нано ГТ	2.4	2.5	–	–	1.5	1.6	1.3	1.4
ГТ-О ₃	2.3	2.0	1.1	1.5	0.7	0.9	0.6	0.6
ГТ-ДМФА	2.5	2.0	1.4	1.0	1.0	0.8	1.0	0.7
К-354	26	–	20	20	22	22	20	20
УНТ	–	–	67	67	94	94	77	77

Из полученных данных видно, что наилучшей удельной ёмкостью обладают электроды на основе «УНТ» (Новосибирск) – до $90 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ и «Арт-нано НСУ» – до $55 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$, причем обработка «НСУ» озоном и ДМФА привела к снижению емкости до $14 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$. Худшим образцом оказался «Арт-нано ГТ» и «Арт-нано ГТ», обработанные озоном и ДМФА, причем их емкость преимущественно составляет псевдоёмкость побочных реакций.

Хроноамперометрия

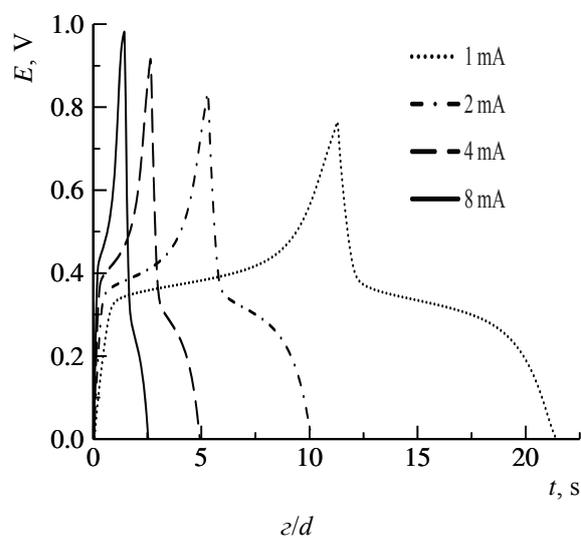
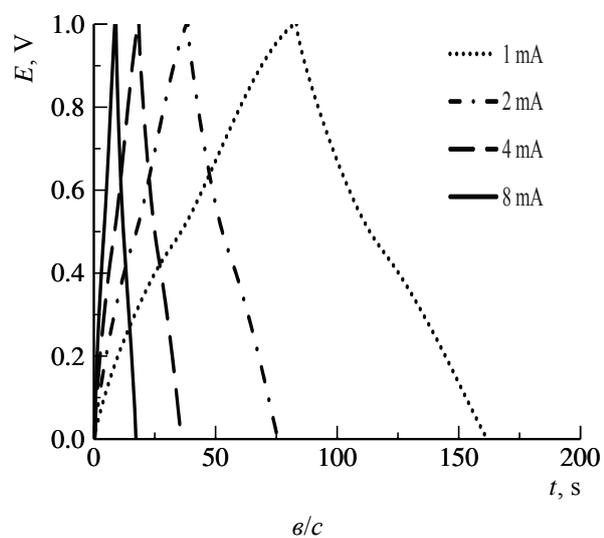
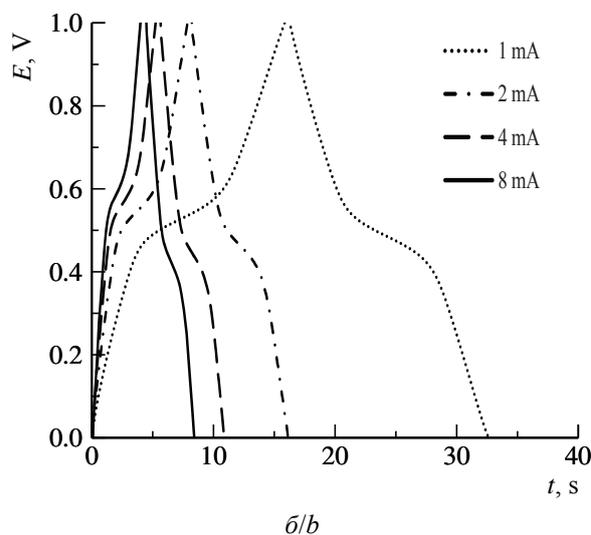
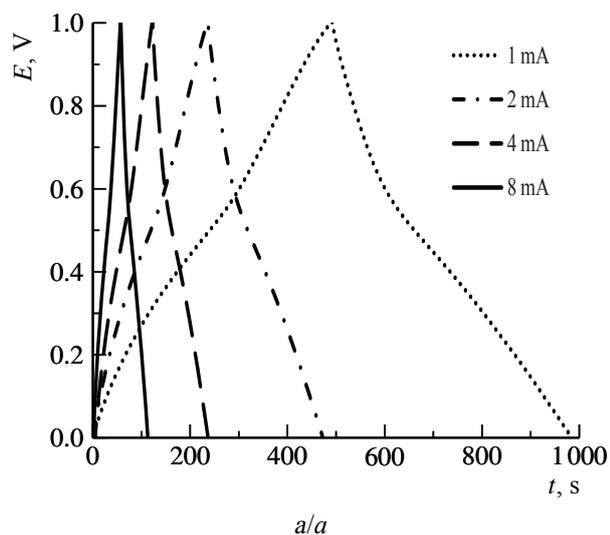
Для характеристики заряда-разряда исследуемых электродов применялся гальва-

ностатический метод. Были сняты кривые в диапазоне напряжений от 0 до 1 В с токами 1, 2, 4 и 8 мА.

На рис. 5 приведены заряд-разрядные кривые для электродов на основе исследуемых углеродных материалов.

Формы кривых для идеальной двойнослойной емкости отвечают симметричной треугольной форме. Наиболее приближены к ней кривые электрода на основе «УНТ» (Новосибирск) (рис. 5, з).

Искажение от ровной треугольной формы, характерное для остальных образцов, свидетельствует о присутствии электрохимических реакций на электродах, что экви-



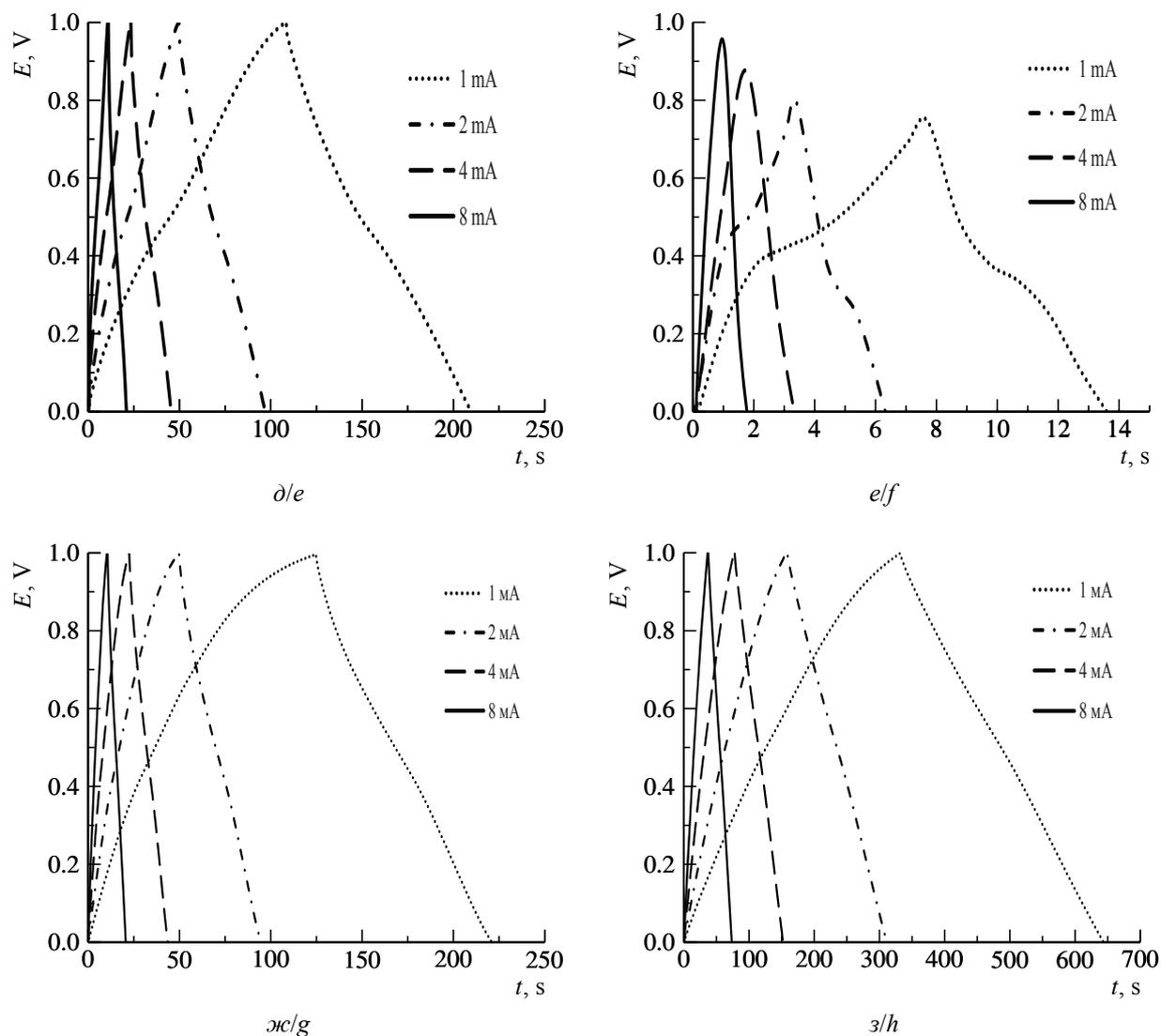


Рис. 5. Гальваностатические кривые на втором цикле для электродов на основе углеродов: *a* – «НСУ» ($m_{\text{carbon}} = 0.0177$ г), *б* – «ГТ» ($m_{\text{carbon}} = 0.0083$ г), *в* – «НСУ-О₃» ($m_{\text{carbon}} = 0.0141$ г), *г* – «РГ-О₃» ($m_{\text{carbon}} = 0.0107$ г), *д* – «НСУ-ДМФА» ($m_{\text{carbon}} = 0.0160$ г), *е* – «РГ-ДМФА» ($m_{\text{carbon}} = 0.0098$ г), *ж* – «К-354» ($m_{\text{carbon}} = 0.0060$ г), *з* – «УНТ» ($m_{\text{carbon}} = 0.0061$) в 4.8 М Н₂SO₄ в диапазоне напряжений от 0 до 1.0 В при заряде-разряде ячейки током 1–8 мА

Fig. 5. Galvanostatic curves in the second cycle for carbon-based electrodes: *a* – “NSU” ($m_{\text{carbon}} = 0.0177$ g), *b* – “GT” ($m_{\text{carbon}} = 0.0083$ g), *c* – “NSU-O₃” ($m_{\text{carbon}} = 0.0141$ g), *d* – “RG-O₃” ($m_{\text{carbon}} = 0.0107$ g), *e* – “NSU-DMFA” ($m_{\text{carbon}} = 0.0160$ g), *f* – “RG-DMFA” ($m_{\text{carbon}} = 0.0098$ g), *g* – “K-354” ($m_{\text{carbon}} = 0.0060$ g), *h* – “CNT” ($m_{\text{carbon}} = 0.0061$) in 4.8 M H₂SO₄ in the voltage range from 0 to 1.0 V with the charge-discharge of the cell with a current of 1–8 mA

валентно пикам на потенциодинамических кривых.

Удельные емкости электродов, рассчитанные из гальваностатических кривых по формуле (2), представлены в табл. 4.

Данные коррелируют со значениями, полученными предыдущим методом. Наи-

лучшая емкость наблюдается у электродов на основе «УНТ» (Новосибирск) – до 45 Ф/г и «НСУ» – до 30 Ф/г, причем для «УНТ» (Новосибирск) замечена стабильность значения емкости при увеличении рабочих токов вплоть до 100 мА (рис. 6).

Таблица 4 / Table 4

Расчетные значения разрядной (Q^+) и зарядной (Q^-) удельной емкости углеродных электродов в зависимости от тока заряда-разряда

Calculated values of the discharge (Q^+) and charging (Q^-) specific capacities of carbon electrodes depending on the charge-discharge current

Ток заряда-разряда I , А	Удельная емкость электрода $C_{уд}$, $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$							
	0.001		0.002		0.004		0.008	
	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-
Арт-нано НСУ	30	40	29	34	31	33	31	32
НСУ- O_3	6	6	5	5	5	5	4	4
НСУ-ДМФА	6	6	6	6	6	6	6	6
Арт-нано ГТ	1.6	1.8	1.2	1.5	1.5	1.2	1.4	1.0
ГТ- O_3	0.6	0.7	0.5	0.7	0.5	0.7	0.5	0.7
ГТ-ДМФА	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
К-354	18	18	16	16	15	15	14	14
УНТ	44	44	44	44	41	41	42	42

Остальные образцы с ростом тока демонстрируют заметное падение емкости.

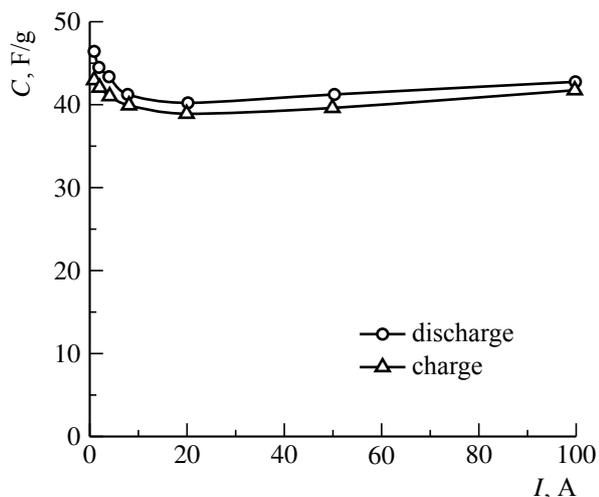


Рис. 6. Зависимость емкости электродов на основе УНТ от рабочих токов

Fig. 6. Dependence of the capacitance of CNT-based electrodes on operating currents

Импедансная спектроскопия

На рис. 7 представлены графики Найквиста для электродов на основе исследуемых углеродных материалов.

Для аппроксимации полученных годографов использовали эквивалентную

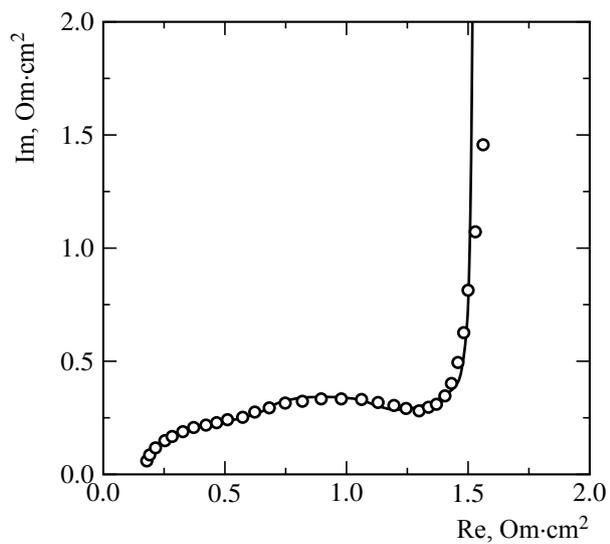
электрическую схему, представленную на рис. 8.

Схема на рис. 8 включает в себя сопротивление $R1$, последовательно подключенный блок CPE-R-W , состоящий из элемента с постоянным углом сдвига фаз CPE1 , который параллельно соединен с сопротивлением $R2$ и элементом Варбурга $W1$, и последовательно подключенную емкость $C1$.

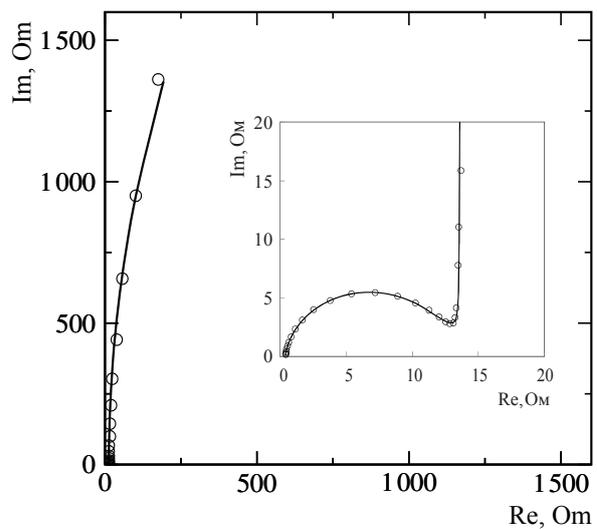
Сопротивление $R1$ характеризует омическое сопротивление (электролит, подложка, контактное сопротивление). Элемент CPE1 позволяет описать деформированную природу полуокружностей, представленных на графиках Найквиста. Он включает в себя частотно-независимую постоянную Y и степень n , лежащую в пределах от нуля до единицы:

$$Z_{(\text{CPE})} = (Y(j\omega)^n)^{-1}.$$

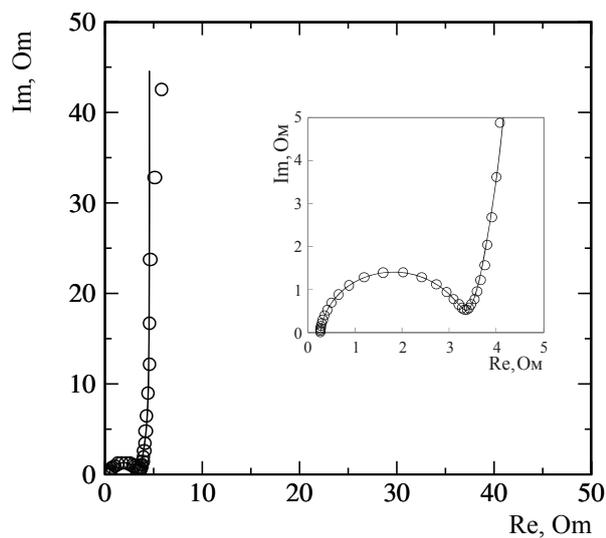
Элемент постоянной фазы является комбинацией сопротивления, емкости и диффузионного импеданса Варбурга. Физический смысл его определяется степенью n : значение n , равное 1, соответствует емкости; $n = 0.5$ – процессам диффузии; $n = 0$ отвечает сопротивлению. Сопротивление $R2$ отвечает сопротивлению переноса заряда на границе электрод/электро-



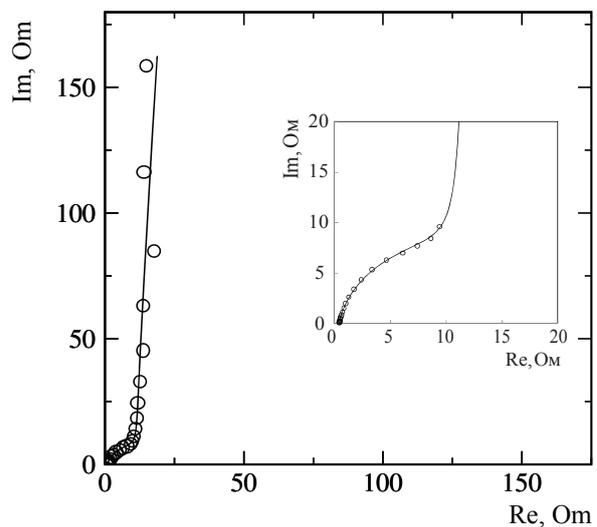
a/a



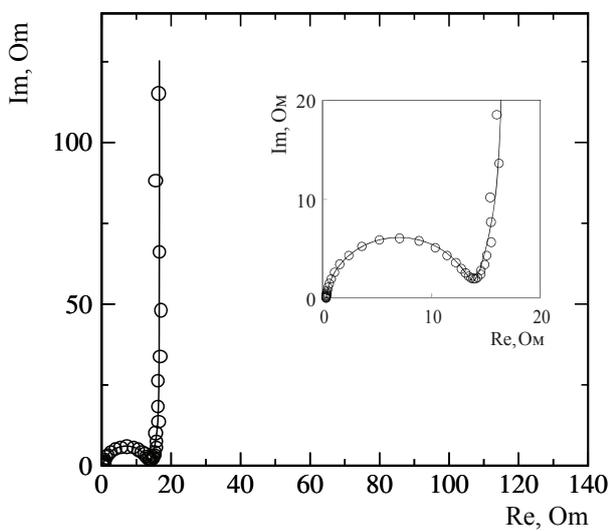
b/b



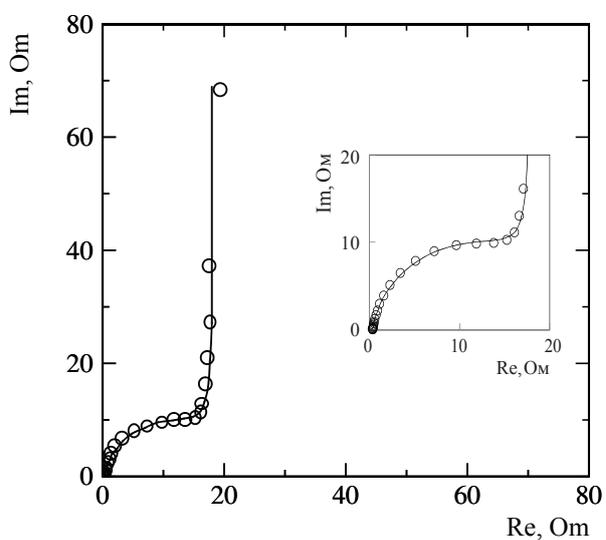
c/c



d/d



e/e



f/f

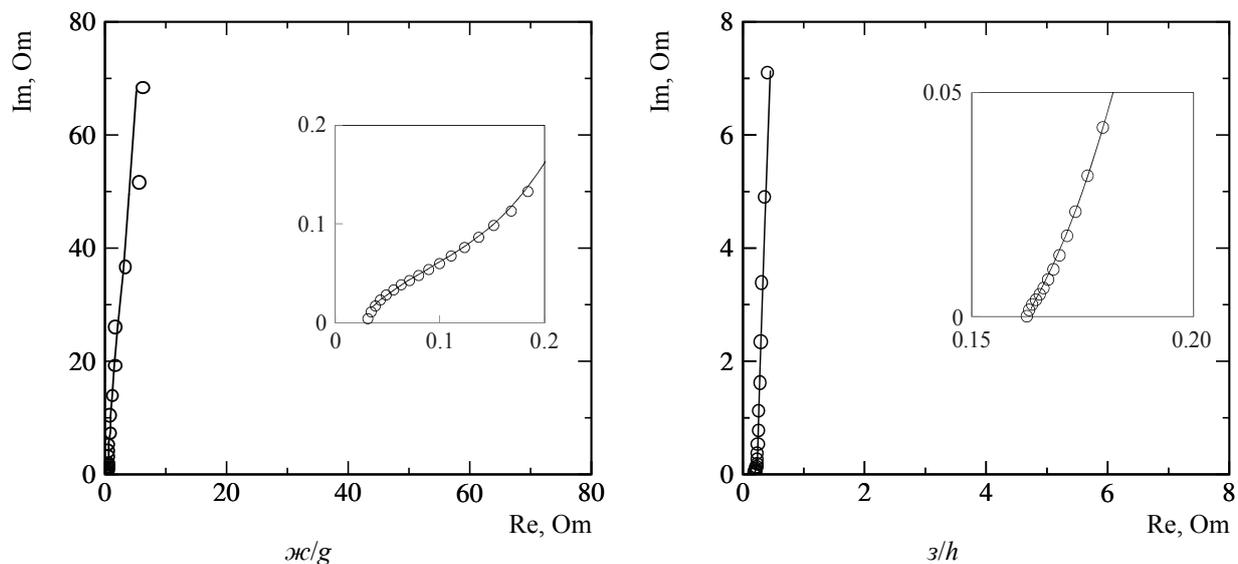


Рис. 7. Кривые Найквиста на основе электродов из углерода марок: а – «НСУ», б – «ГТ», в – «НСУ-О₃», г – «РГ-О₃», д – «НСУ-ДМФА», е – «РГ-ДМФА», ж – «К-354», з – «УНТ» в 4.8 М Н₂SO₄ в диапазоне частот 14000 – 0.7 Гц. Экспериментальная (маркер) и подгоночная (линия) кривые

Fig. 7. Nyquist curves based on carbon electrodes of the following grades: a – “NSU”, b – “GT”, c – “NSU-O₃”, d – “RG-O₃”, e – “NSU-DMFA”, f – “RG-DMFA”, g – “K-354”, h – “CNT” in 4.8 M H₂SO₄ in the frequency range 14000 – 0.7 Hz. Experimental (marker) and fitting (line) curves

лит, W1 – диффузионный импеданс Варбурга, элемент C1 отвечает ёмкости двойного слоя.

Значения элементов предложенных эквивалентных схем, описывающих частотные зависимости импедансов углеродных электродов, представлены в табл. 5.

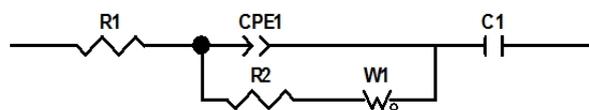


Рис. 8. Эквивалентная схема для аппроксимации импедансных спектров углеродных электродов

Fig 8. Equivalent circuit for approximating impedance spectra of carbon electrodes

Таблица 5 / Table 5

Значения элементов эквивалентных схем, рассчитанные из импедансных спектров углеродных электродов
The values of the elements of the equivalent circuits calculated from the impedance spectra of carbon electrodes

Элемент схемы	Углеродный материал								
	Арт-нано НСУ	НСУ-О ₃	НСУ-ДМФА	ГТ	ГТ-О ₃	ГТ-ДМФА	К-354	УНТ	
R1, Ом	0.20	0.26	0.33	0.41	0.42	0.33	0.22	0.16	
CPE1	$Y, \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	0.17	0.0002	0.0002	0.001	0.0005	0.0005	0.12	0.56
	n	0.5	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.5	0.7
R2, Ом	0.09	3.0	13.9	11.9	17.0	18.0	0.2	0.02	
W1-R, Ом·с ^{-0.5}	0.18	3.7	9.6	4.1	2.6	1.3	0.7	0.3	
C1, Ф	0.5	0.054	0.1	–	0.004	0.003	0.1	0.3	
C1, Ф·г ⁻¹	28.0	3.8	6.9	–	0.5	0.3	17.4	48.2	

Как видно из данных, образцы «ГТ», «ГТ-О₃» и «ГТ-ДМФА» характеризуются высокими сопротивлениями переноса заряда R₂. Обработка образцов «НСУ» и «ГТ» озоном и ДМФА привела к увеличению этого параметра. Удельные емкости электродов, рассчитанные из импедансных измерений, коррелируют с данными, полученными другими методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимические свойства электродов на основе различных углеродных материалов – расширенный графит, нанотрубки,

сажа – были исследованы вольтамперометрическим и гальваностатическим методами. Показано, что лучшими электрохимическими характеристиками обладают электроды на основе нанотрубок марки TUBALL™ (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск), характеризующиеся емкостями 40–50 Ф/г с сохранением этого значения при повышении скорости развертки потенциала и повышении рабочих токов.

Методом импедансной спектроскопии были изучены процессы, протекающие на электродах, и рассчитаны значения элементов эквивалентной схемы.

REFERENCES

1. Vol'fkovich Y. M., Serdyuk T. M. Electrochemical capacitors. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, pp. 935–958.
2. Kőetz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitor. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00345-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00345-6)
3. Zheng J. P. The limitations of energy density of battery and doublelayer capacitor asymmetric cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, pp. A484–A492. <https://doi.org/10.1149/1.1559067>
4. Guillemet Ph., Pascot C., Scudeller Y. Electrothermal analysis of Electric Double-Layer-Capacitors. Proc. 14th International Workshop on Thermal Investigation of ICs and Systems (THERMINIC). Rome, Italy, IEEE Publ., 2008, pp. 224–228.
5. Yang H., Kannappan S., Pandian A. S., Jang J. H., Lee Y. S., Lu W. Rapidly annealed nanoporous graphene materials for electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 23720–23726. <https://doi.org/10.1039/C7TA07733E>
6. Bo Z., Wen Z., Kim H., Lu G., Yu K., Chen J. One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal. *Carbon*, 2012, vol. 50, pp. 4379–4387. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.014>
7. Singh A. P., Karandikar P. B., Tiwari N. K. Effect of electrode shape on the parameters of supercapacitor. *IEEE*, 2015, pp. 669–673. <https://doi.org/10.1109/IIC.2015.7150826>
8. Simon P., Burke A. Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more. *Electrochem. Soc. Interface*, 2008, vol. 17, no. 1, pp. 38–44.
9. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 2008, vol. 7, no. 11, pp. 845–854. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0033
10. Zhang L. L., Zhao X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/B813846J>
11. Jiang J., Zhang L., Wang X., Holm N., Rajagopalan K., Chen F., Chen F., Ma S. Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 113, pp. 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.121>
12. Thambidurai A., Lourdusamy J. K., John J. V., Ganesan S. Preparation and electrochemical behavior of biomass based porous carbons as electrodes for supercapacitors: A comparative investigation. *Kor. J. Chem. Eng.*, 2014, vol. 31, no. 2, pp. 268–275. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0228-z>
13. Liang C., Li Z., Dai S. Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, vol. 47, no. 20, pp. 3696–3717. <https://doi.org/10.1002/anie.200702046>
14. Saha D., Li Y., Bi Z., Chen J., Keum J. K., Hensley D. K., Grappe H. A., Meyer H. M. 3rd, Dai S., Paranthaman M. P., Naskar A. K. Studies on supercapacitor electrode material from activated lignin-derived mesoporous carbon. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, 2014, vol. 30, no. 3, pp. 900–910. <https://doi.org/10.1021/la404112m>
15. Kumagai S., Sato M., Tashima D. Electrical double-layer capacitance of micro- and meso-porous activated carbon prepared from rice husk and beet sugar. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 114, pp. 617–626. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.060>
16. Ersoy D. A., McNallan M. J., Gogotsi Y. Carbon coatings produced by high temperature chlorination of silicon carbide ceramics. *Mater. Res.*

- Innov.*, 2001, vol. 5, no. 2, pp. 55–62. <https://doi.org/10.1007/s100190100136>
17. Gogotsi Y. G., Jeon I.-D., McNallan M. J. Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine containing gases. *J. Mater. Chem.*, 1997, vol. 7, no. 9, pp. 1841–1848. <https://doi.org/10.1039/A701126A>
18. Cambaz Z. G., Yushin G. N., Gogotsi Y., Vyshnyakova K. L., Pereseltseva L. N. Formation of carbide derived carbon on β -silicon carbide whiskers. *Am. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 89, no. 2, pp. 509–514. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00780.x>
19. Béguin F., Presser V., Balducci A., Frackowiak E. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251. <https://doi.org/10.1002/adma.201304137>
20. Liu H. J., Wang J., Wang C. X., Xia Y. Y. Ordered Hierarchical Mesoporous / Microporous Carbon Derived from Mesoporous Titanium–Carbide/Carbon Composites and its Electrochemical Performance in Supercapacitor. *Advanced Energy Materials*, 2011, vol. 1, no. 6, pp. 1101–1108. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100255>
21. Presser V., Zhang L., Niu J. J., McDonough J., Perez C., Fong H., Gogotsi Y. Flexible Nano-felts of Carbide-Derived Carbon with Ultra-high Power Handling Capability. *Advanced Energy Materials*, 2011, vol. 1, no. 3, pp. 423–430. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100047>
22. Pérez C. R., Yeon S. H., Ségalini J., Presser V., Taberna P.-L., Simon P., Gogotsi Y. Structure and Electrochemical Performance of Carbide-Derived Carbon Nanopowders. *Advanced Functional Materials*, 2013, vol. 23, no. 8, pp. 1081–1089. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200695>
23. Gao Y., Presser V., Zhang L., Niu J. J., McDonough J. K., Pérez R. C., Lin H., Fong H., Gogotsi Y. High power supercapacitor electrodes based on flexible TiC–CDC nano-felts. *J. Power Sources*, 2012, vol. 201, pp. 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.128>
24. Heon M., Lofland S., Applegate J., Nolte R., Cortes E., Hettlinger J. D., Taberna P.-L., Simon P., Huang P., Brunet M., Gogotsi Y. Continuous carbide-derived carbon films with high volumetric capacitance. *Energy & Environmental Science*, 2011, vol. 4, no. 1, pp. 135–138. <https://doi.org/10.1039/C0EE00404A>
25. Gogotsi Y., Nikitin A., Ye H., Zhou W., Fischer J. E., Yi B., Zhou W., Fischer J. E., Yi B., Foley H. C., Barsoum M. W. Nanoporous carbide derived carbon with tunable pore size. *Nat. Mater.*, 2003, vol. 2, no. 9, pp. 591–594. <https://doi.org/10.1038/nmat957>
26. Yushin G., Nikitin A., Gogotsi Y. Carbide derived carbon. In: Y. Gogotsi, ed. *Nanomaterials Handbook*. Boca Raton, FL, CRC Press, 2006, pp. 237–280.
27. Dash R., Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Laudisio G., Singer J., Fischer J. E., Kucheyev S. Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy related applications. *Carbon*, 2006, vol. 44, no. 12, pp. 2489–2497. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.04.035>
28. Kravchik A. E., Kukushkina J. A., Sokolov V. V., Tereshchenko G. F. Structure of nanoporous carbon produced from boron carbide. *Carbon*, 2006, vol. 44, no. 15, pp. 3263–3268. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.037>
29. Erdemir A., Kovalchenko A., McNallan M. J., Welz S., Lee A., Gogotsi Y., Carroll B. Effects of high-temperature hydrogenation treatment on sliding friction and wear behavior of carbide derived carbon films. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, vol. 188–189, no. 1–3, special issue, pp. 588–593. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.052>
30. Permann L., Lätt M., Leis J., Arulepp M. Electrical double layer characteristics of nanoporous carbon derived from titanium carbide. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, no. 7, pp. 1274–1281. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.024>
31. Chmiola J., Yushin G., Dash R., Gogotsi Y. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 1, pp. 765–772. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.008>
32. Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon–carbon supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 3, pp. A292–A300. <https://doi.org/10.1149/1.1543948>
33. Yang Z., Ren J., Zhang Z., Xuli Chen, Guozhen Guan, Longbin Qiu, Ye Zhang, Huisheng Peng. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications. *Chem. Rev.*, 2015, vol. 115, pp. 5159–5223. <https://doi.org/10.1021/cr5006217>
34. Wang G., Liang R., Liu L., Zhong B. Improving the specific capacitance of carbon nanotubes-based supercapacitors by combining introducing functional groups on carbon nanotubes with using redox-active electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 115, pp. 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.165>
35. Bai X., Hu X., Zhou S., Yan J., Sun C., Chen P., Li L. *In situ* polymerization and characterization of grafted poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes composite with high electrochemical performances. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, pp. 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.079>
36. Yang M., Cheng B., Song H., Chen X. Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 7021–7027. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.077>

37. Hahn M., Baertschi M., Barbieri O., Sauter J.-C., Kötzt R., Gallay R. Interfacial capacitance and electronic conductance of activated carbon double-layer electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, pp. A33–A36. <https://doi.org/10.1149/1.1635671>
38. Izadi-Najafabadi A., Yasuda S., Kobashi K., Yamada T., Futaba D. N., Hatori H., Yumura M., Iijima S., 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, pp. E235–E241. <https://doi.org/10.1002/adma.200904349>
39. Xiang L. L., Jing T., Xin G. Preparation and supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotubes from polyaniline modification. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2013, vol. 29, no. 1, pp. 111–116. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201211091>
40. Gueon D., Moon J. H. Nitrogen-doped carbon nanotube spherical particles for supercapacitor applications: Emulsion-assisted compact packing and capacitance enhancement. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 20083–20089. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05231>
41. Frackowiak E., Metenier K., Bertagna V. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 77, pp. 2421–2423. <https://doi.org/10.1063/1.1290146>
42. Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, pp. 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>
43. Du X., Guo P., Song H., Chen X. Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 4812–4819. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.047>
44. Lv W., Tang D. M., He Y. B., You C.-H., Shi Z.-Q., Chen X. C., Chen C.-M., Hou P.-X., Liu C., Yang Q.-H. Low-temperature exfoliated graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. *ACS Nano*, 2009, vol. 3, pp. 3730–3736. <https://doi.org/10.1021/nn900933u>
45. Xu Y., Lin Z., Zhong X., Huang X., Weiss N. O., Huang Y., Duan X. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage. *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, article no. 4554. <https://doi.org/10.1038/ncomms5554>
46. Zhu Y., Murali S., 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., Ruoff R. S. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, vol. 332, iss. 6037, pp. 1537–1541. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>
47. Kim T., Jung G., Yoo S., Suh K. S., Ruoff R. S. Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores. *ACS Nano*, 2017, vol. 7, pp. 6899–6905. <https://doi.org/10.1021/nn402077v>
48. Liu Y., Shen Y., Sun L. C. Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes. *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, article no. 10921. <https://doi.org/10.1038/ncomms10921>
49. Jeong H. M., Lee J. W., Shin W. H., Choi Y. J., Shin H. J., Kang J. K., Choi J. W. Nitrogen-doped graphene for high performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, pp. 2472–2477. <https://doi.org/10.1021/nl2009058>
50. Zhao Y., Hu C., Hu Y., Cheng H., Shi G. A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, pp. 11371–11375. <https://doi.org/10.1002/anie.201206554>
51. Han J., Zhang L. L., Lee S., Oh J., Lee K.-S., Potts J. R., Ji J., Zhao X., Ruoff R. S., Park S. Generation of B-doped graphene nanoplatelets using a solution process and their supercapacitor applications. *ACS Nano*, 2012, vol. 7, pp. 19–26. <https://doi.org/10.1021/nn3034309>
52. Wang C., Zhou Y., Sun L., Zhao Q., Zhang X., Wan P., Qiu J. N/P-codoped thermally reduced graphene for high-performance supercapacitor applications. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, pp. 14912–14919. <https://doi.org/10.1021/jp4015959>
53. Ke Q., Wang J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes: A review. *J. Mater.*, 2016, vol. 2, pp. 37–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001>
54. Ma Y., Chen Y. Three-dimensional graphene networks: Synthesis, properties and applications. *Nat. Sci. Rev.*, 2015, vol. 2, pp. 40–53. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwu072>
55. Zhao Z., Wang Z., Qiu J., Lin J., Xu D., Zhang C., Lv M., Yang X. Three dimensional graphene-based hydrogel/aerogel materials. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2014, vol. 36, pp. 137–151. <https://doi.org/10.1039/C3TA10989E>
56. Chen Y., Zhang X., Zhang D., Yu P., Ma Y. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 573–580. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.060>
57. Zhang L., Shi G. Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, pp. 17206–17212. <https://doi.org/10.1021/jp204036a>
58. Jin Y., Huang S., Zhang M., Jia M., Hu D. A green and efficient method to produce graphene for electrochemical capacitors from graphene oxide using sodium carbonate as a reducing agent. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 268, pp. 541–546. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.004>
59. Zhang L. L., Zhao X., Stoller M. D., Zhu Y., Ji H., Murali S., Wu Y., Perales S., Clevenger B., Ruoff R. S. Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power

supercapacitors. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, pp. 1806–1812. <https://doi.org/10.1021/nl203903z>

60. Jung S. M., Mafrá D. L., Lin C. T., Jung H. Y., Kong J. Controlled porous structures of graphene aerogels and their effect on supercapacitor performance. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 4386–4393. <https://doi.org/10.1039/C4NR07564A>

61. Zhu C., Liu T., Qian F., Han T. Y.-J., Duoss E. B., Kuntz J. D., Spadaccini C. M., Worsley M. A., Li Y. Supercapacitors based on three-dimensional hierarchical graphene aerogels with periodic macropores. *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, pp. 3448–3456. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04965>

Поступила в редакцию 30.06.2021 / После рецензирования 22.07.2021 / Принята 07.08.2021
Received 30.06.2021 / Revised 22.07.2021 / Accepted: 07.08.2021