

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 1. С. 21–34

Electrochemical Energetics, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 21–34

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-21-34>

Научная статья

УДК 541.136

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ 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>, grigorieva_va@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 волокнистых углеродных материалов (производитель ООО «НПЦ «Увиком»») для гибридных суперконденсаторов C/PbO₂ с кислотным электролитом. Показано, что наиболее высокие значения емкостных характеристик электродов были получены при использовании углеродного активированного войлока УВИС-АК-В-170, характеризующиеся емкостями до 400 Ф/г.

Ключевые слова: гибридный суперконденсатор, углеродные волокнистые материалы, емкостные характеристики, импеданс

Для цитирования: Григорьева В. А., Бурашникова М. М. Изучение электрохимических свойств углеродных волокнистых материалов для отрицательного электрода гибридного суперконденсатора с кислотным электролитом // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, no. 1. С. 21–34. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-21-34>

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

Article

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

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>, grigorieva_va@mail.ru

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

Abstract. The electrochemical characteristics of electrodes based on various fibrous carbon materials (manufactured by OOO NPTs Uvikom) for hybrid supercapacitors C/PbO₂ with an acid electrolyte have been investigated. It is shown that the highest values of the capacitive characteristics of the electrodes were obtained using carbon activated felt UVIS-AK-V-170, characterized by capacities up to 400 F/g.

Keywords: hybrid supercapacitor, carbon fiber materials, capacitive characteristics, impedance

For citation: Grigor'yeva V. A., Burashnikova M. M. Study of the electrochemical properties of carbon fibrous materials for a negative electrode of a hybrid supercondenser with acid electrolyt. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 21–34 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-21-34>

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

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлекает разработка аккумуляторов для электромобилей. Несмотря на то что технология аккумуляторов была значительно усовершенствована, имеющиеся аккумуляторы не полностью удовлетворяют требованиям электромобиля. Одним из путей совершенствования аккумуляторной батареи является разработка гибридного устройства на основе батареи и суперконденсатора. Таким гибридным устройством является гибридный суперконденсатор в кислотном электролите, сконструированный с использованием PbO_2 в качестве положительного электрода и углеродного отрицательного электрода. Поэтому поиск углеродных материалов для отрицательного электрода является важной задачей.

Углеродные волокна хорошо известны своими механическими свойствами, сочетающими высокую прочность на разрыв с малым весом. В случае активации углерода углеродные волокна представляют собой интересные прекурсоры, потому что их волокнистая структура очень однородна и четко определена, обеспечивая высокую воспроизводимость, имеет узкое распределение пор (< 2 нм), как по ширине поры, так и по ее глубине, и обеспечивает высокую адсорбцию. Благодаря этим характеристикам, а также хорошей электрической проводимости вдоль оси волокна, и тому, что использование волокна в качестве электрода не требует добавления каких-либо связующих материалов для создания прочных, пригодных к эксплуатации электродов, активированные углеродные волокна являются перспективными в качестве альтернативы электродных материалов суперконденсатора [1–6]. Однако на углеродных тканях не удается достичь таких же высоких удельных емкостных характеристик, как на активированных углях. Сопротивление в поперечном направлении (между волокнами) достаточно высокое (сравнимо с активированными углями). Фактически плотность волоконных электродов суперконденсатора часто за-

метно ниже, чем у порошковых электродов, что приводит к их более низкой объемной емкости. Тем не менее несколько исследований продемонстрировали многообещающие характеристики двойнослойного суперконденсатора на основе плотного волокна. Например, электроды из углеродного волокна на основе пека (диаметр отдельных волокон в диапазоне 2–30 мкм), физически активированного в потоке H_2O до умеренно высокой площади $880 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, при сохранении высокой плотности продемонстрировали удельную емкость до $112 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ в 1 М электролите KCl [7]. Аналогичным образом параметры химической активации можно использовать для контроля плотности и пористости углеродных волокон. Например, химически (KOH) активированные углеродные волокна на основе мезофазного пека показали увеличение удельной площади с 510 до $2436 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при увеличении отношения KOH к углероду с 1.5 до 4 [8]. Было обнаружено, что обработка волокон чистым O_2 при умеренных температурах (~ 250 °C) увеличивает их удельную емкость с 120 до 150 Ф/г в водном электролите (1М H_2SO_4) [9, 10] за счет введения более высокого содержания функциональных групп C=O – предположительно, из-за улучшенного смачивания и большего вклада псевдоемкости, создаваемой введенными функциональными группами [11].

Углеродные волокна можно получать из органических материалов, таких как целлюлоза, полиакрилонитрил и фенольные смолы [12]. Подготовленные нити полимера стабилизируют при 200–400°C, затем карбонизируют при 800–1500°C и активируют в активной среде (щелочь, кислота, пары воды, CO и др.) при 400–900°C. Диаметр типичного карбонового волокна 7–10 мкм.

Целью данной работы явилось исследование электрохимических свойств волокнистых углеродных материалов и установление возможности их использования в качестве отрицательного электрода для гибридного суперконденсатора C/ PbO_2 с кислотным электролитом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования

Объектами исследования являлись отрицательные электроды на основе углеродных волокнистых материалов.

В качестве волокнистых углеродных материалов использовались следующие материалы (производитель ООО «НПЦ «Увиком»»):

- 1) углеродная ткань-саржа «УВИС-АК-Т» (ТУ 1916-002-18070047-07) («УВИС-АК-Т»);
- 2) углеродный активированный войлок «УВИС-АК-В-170» (ТУ 1916-002-18070047-07) («УВИС-АК-В-170»);
- 3) углеграфитовый войлок «Карбопон-В-22» («Карбопон»);
- 4) углеродный графитированный войлок «Войлокарб-22 п.15» («Войлокарб»);
- 5) углеродная ткань-саржа Бусофит («Бусофит»).

Рабочая площадь всех электродов S составила 4 см^2 . Токоподводом служила титановая сетка.

Методика анализа элементного состава

Элементный состав углеродных материалов был получен рентгенофлуоресцентным методом по фундаментальным параметрам с применением энергодисперсионного флуоресцентного рентгеновского спектрометра EDX-720 (SHIMADZU, Япония). Для возбуждения спектра использовалась рентгеновская трубка с Rh-анодом (напряжение 50 кВ, ток 100 мкА).

Сканирующая электронная микроскопия

Изучение морфологии поверхности исследуемых электродов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (TESCAN, Чехия), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy (NOVA, США). Разрешающая способность микроскопа достигает 5 нм, а чув-

ствительность детектора INCAEnergy – $133 \text{ эВ}/10 \text{ мм}^2$. Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

Методика определения структурных характеристик методом Брунауэра – Эммета – Теллера

Для измерения площади поверхности твердых материалов использовался метод Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) (Brunauer – Emmet – Teller).

Образец исследуемого вещества предварительно дегазировался под вакуумом при температуре 100°C в течение двух часов. Затем снималась изотерма адсорбции на быстрореагирующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA (Quantachrome Instruments, США), совмещенным с персональным компьютером со специальным программным обеспечением. В качестве абсорбата использовался азот.

Методика хромато-масс-спектрометрического анализа

Для анализа сопутствующих органических соединений в углеродной ткани использовался метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС).

Пробоподготовка. Для экстрагирования возможных органических веществ с анализируемого образца проводили параллельно две экстракции. Образцы ткани массой 10 грамм помещали в стеклянные колбы, добавляли 10 мл ацетона (марка «осч»)/хлороформа (марка «хн»), перемешивали в течение 15 минут, проводя экстракцию. После перемешивания экстракты центрифугировали (5 минут при 6000 об./мин) и затем отбирали с помощью микрошприца 2.0 мкл ацетонового и хлороформного экстракта и последовательно анализировали на хромато-масс-спектрометре TRACE GC-DSO (модель «Thermo Finnigan», США). Этот вид химического анализа позволяет определить летучие органические вещества (температуры кипения до 400°C). Был найден оптимальный на данный момент вари-

ант методики разведения и определения веществ, который включал следующие параметры.

Подвижная фаза: гелий 99.995% чистоты – скорость потока 1.0 мл/мин. Марка хроматографической колонки: капиллярная колонка марки Restek Stabilwax (сильнополярная фаза – полиэтиленгликоль), длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы на внутренних стенках колонки – 0.25 мкм. Время анализа – 43.0 мин.

Температурная программа: термостатирование – 80°C при $t = 3$ мин, затем нагрев со скоростью 4°C/мин до 220 °C; термостатирование в течение 5 мин. $t_{\text{инжектора}} = 250^\circ\text{C}$; $t_{\text{источника ионов}} = 200^\circ\text{C}$.

Сканирование проводили в интервале 45–350 а.е.м. (Full Scan), энергия электронов – 70 эВ. Режим Splitless (без деления потока), время нагрева пробы в инжекторе 1 мин. MS Transfer Line = 240°C. Время включения филамента (катод, источник электронов) через 5.00 мин после инъекции ацетонового или хлороформного экстракта. Объем хроматографируемой аликвоты 1.0 мкл.

Используемые библиотеки масс-спектров: Библиотека NIST, 2011 (Национальный Институт Стандартов и Технологий, США). Распознавание обнаруженных соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами библиотек. В рамках выполненной работы вероятность обнаружения веществ соответствует параметру «отличное и превосходное соответствие» (совпадение более 90%).

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 комплек-

са AUTOLAB PGSTAT302N (Нидерланды/Швейцария), контролируемого персональным компьютером.

Образцы электродов были изготовлены в виде флажка с геометрической поверхностью $1 \times 2 \text{ см}^2$. 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 применялся насыщенный хлоридсеребряный электрод ($E = 0.201 \text{ В}$ относительно стандартного водородного электрода).

Непосредственно перед измерением образцы выдерживались в электролите в течение 10 минут 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 углеродной ткани, г.

Гальваностатические кривые снимались для электродов при токах 5, 10, 20 и 50 мА в диапазоне потенциалов 0 – 1 В.

Расчет ёмкости ячейки C (Ф/г) при различных рабочих токах проводили по формуле (2):

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

где I – ток заряда-разряда, мА; Δt – время разряда, с; m_C – масса углеродной ткани, 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 – 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 волокнистых углеродных материалов**

Элементный состав волокнистых углеродных материалов представлен в табл. 1.

Из данных видно, что материалы достаточно чистые, содержание примесных элементов не превышает 0.5%.

Для определения характера сопутствующих органических соединений образец «УВИС-АК-Т» был исследован газохроматографическим анализом. В результате были обнаружены дибудил адипат – диэфир дибутилового спирта и адипиновой кислоты, применяющийся как пластификатор и пленкообразователь, а также насыщенные углеводороды, которые могут быть сопутствующими веществами при производстве углеродной ткани.

В табл. 2 приведены величины удельных поверхностей волокнистых материалов.

Таблица 1 / Table 1

Элементный состав волокнистых углеродных материалов
Elemental Composition of Fibrous Carbon Materials

Элемент	Углеродный материал				
	УВИС-АК-Т	УВИС-АК-В-170	Войлокарб-22 п.15	Карбопон-В-22	Бусофит
S	0.397	0.507	0.107	0.188	0.524
Fe	0.020	0.024	0.007	0.021	0.020
Ca	0.045	0.114	0.047	0.293	0.042
K	–	0.008	0.001	–	0.004
Cu	0.004	0.002	0.001	0.004	0.003
Ti	0.002	0.003	0.002	0.006	0.003
Gd	0.011	0.006	0.011	0.019	0.008
Ni	0.005	0.003	0.038	0.004	0.004
C	99.501	99.325	99.785	99.462	99.390

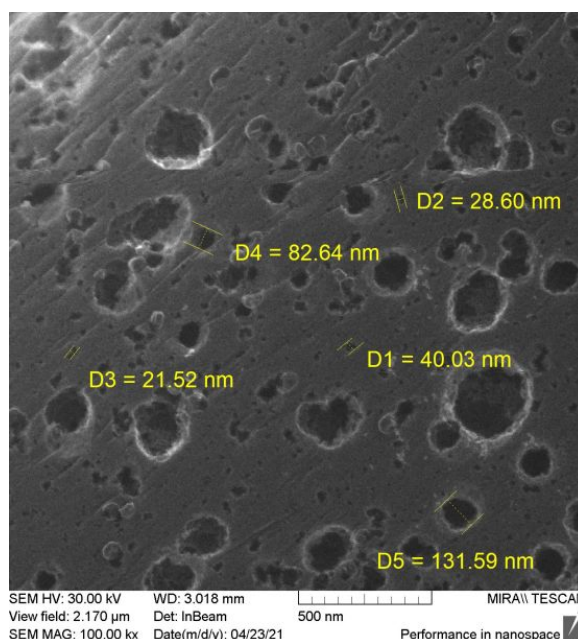
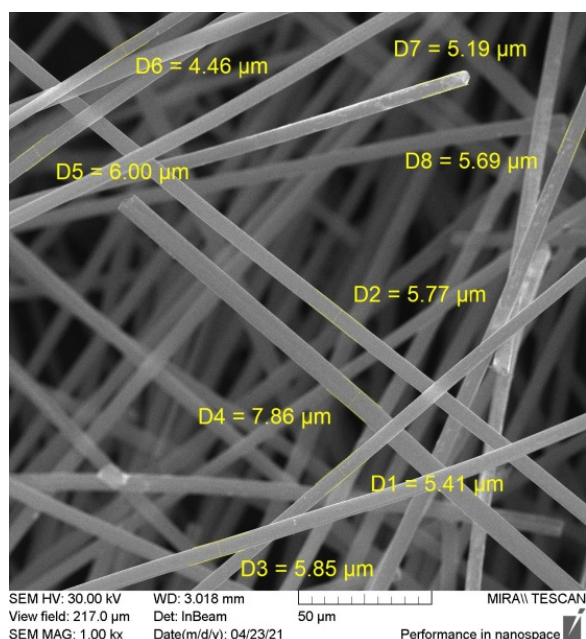
Таблица 2 / Table 2

Величины удельной поверхности волокнистых углеродных материалов по методу БЭТ
The values of the specific surface of fibrous carbon materials according to the BET method

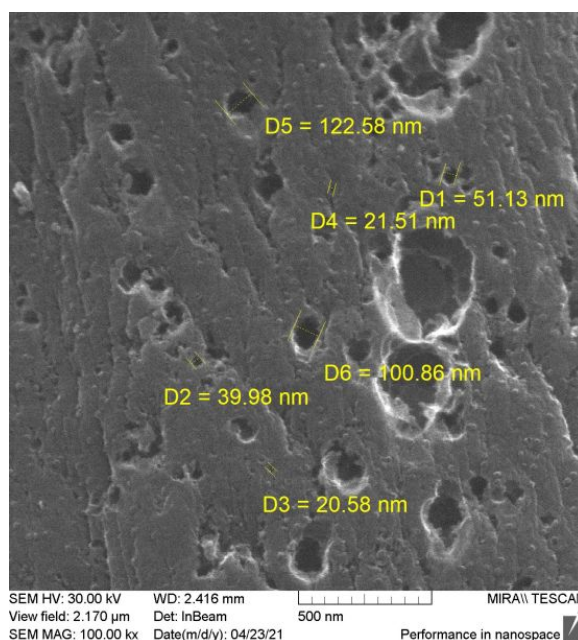
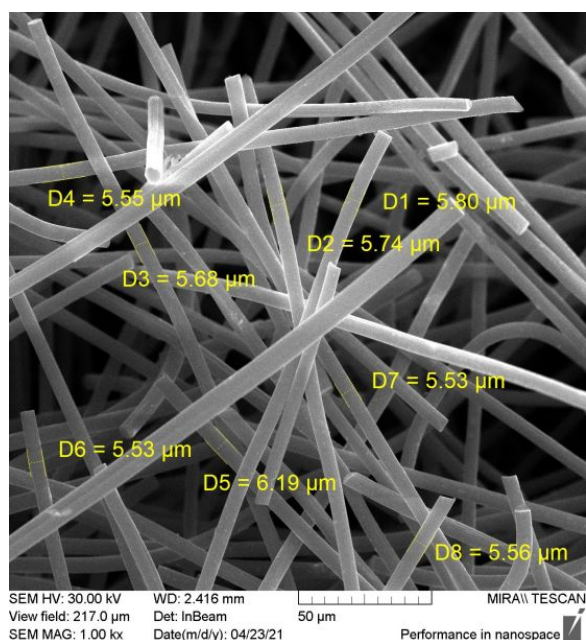
Углеродный материал	УВИС-АК-Т	УВИС-АК-В-170	Войлокарб-22 п.15	Карбопон-В-22	Бусофит
$S_{уд}, м^2 \cdot г^{-1}$	1030	620	150	102	99

Морфология поверхности углеродных материалов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 изображены СЭМ микрофотографии образцов «УВИС-АК-Т» и «УВИС-

АК-В-170». Видно, что данные материалы представляют собой углеродное микроволокно толщиной 5–6 мкм с нанопорами диаметром 20–100 нм на поверхности.



a/a



b/b

Рис. 1. СЭМ-микрофотографии морфологии поверхности образцов углеродных волокон «УВИС-АК-Т» (а), «УВИС-АК-В-170» (б)

Fig. 1. SEM micrographs of the surface morphology of “UVIS-AK-T” (a) and “UVIS-AK-V-170” b) carbon fiber samples

Циклическая вольтамперометрия

Для характеристики электрохимических свойств электродов из углеродных материалов были сняты циклические потенциодинамические кривые. На рис. 2 представ-

лены вольт-фарадные циклические кривые для электродов на основе исследуемых волокнистых углеродных материалов.

Образцы на основе материалов «Войлокарб» и «Карбопон» характеризуются наличием пиков на вольт-фарадных кривых.

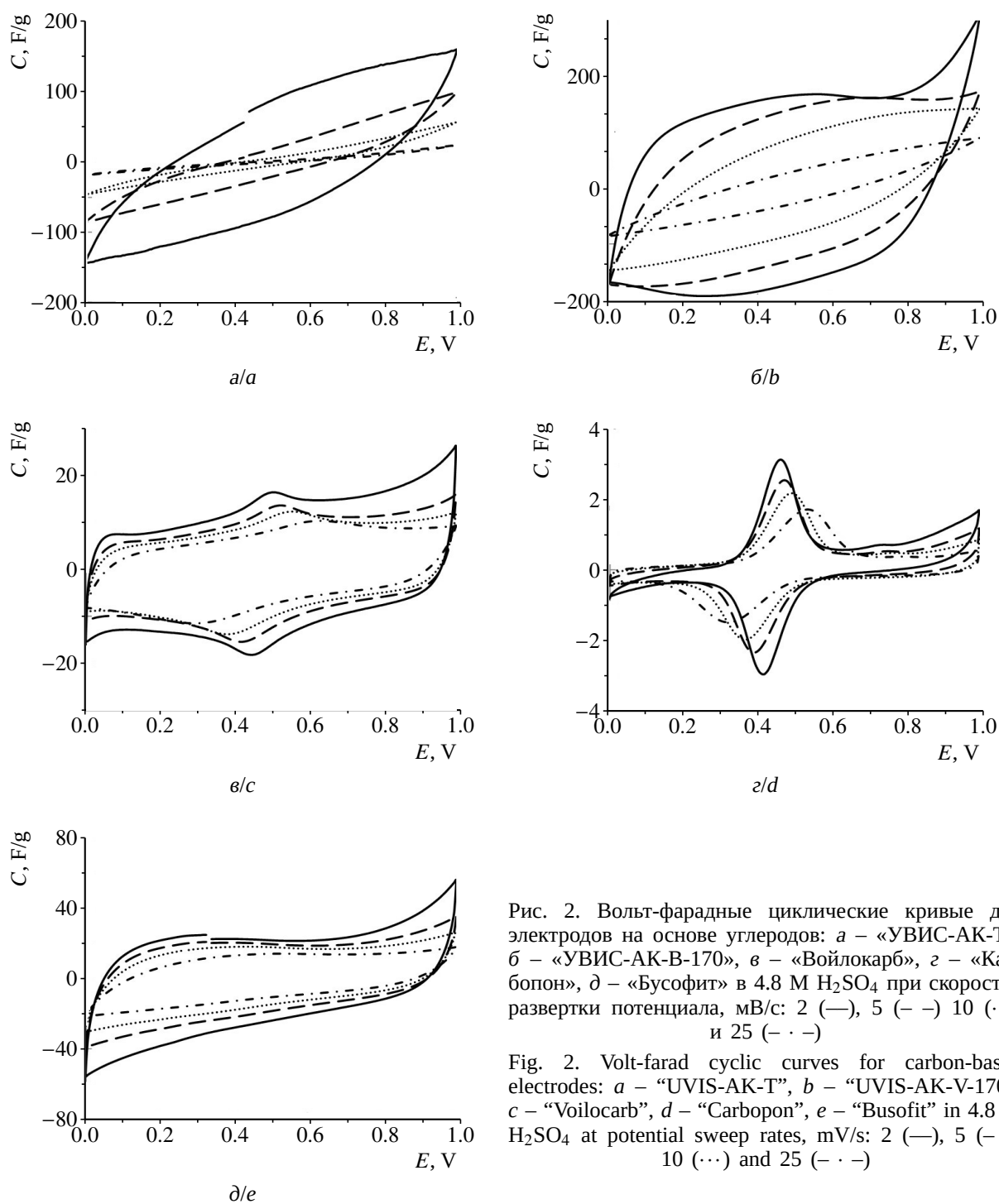


Рис. 2. Вольт-фарадные циклические кривые для электродов на основе углеродов: а – «УВИС-АК-Т», б – «УВИС-АК-В-170», в – «Войлокарб», г – «Карбопон», д – «Бусофит» в 4.8 М H_2SO_4 при скоростях развертки потенциала, мВ/с: 2 (—), 5 (---) 10 (···) и 25 (- · -)

Fig. 2. Volt-farad cyclic curves for carbon-based electrodes: а – “UVIS-AK-T”, б – “UVIS-AK-V-170”, в – “Voilocarb”, д – “Carbopon”, е – “Busofit” in 4.8 M H_2SO_4 at potential sweep rates, mV/s: 2 (—), 5 (---) 10 (···) and 25 (- · -)

График для образца «УВИС-АК-Т» имеет форму чечевицы, что говорит о высоком сопротивлении материала, преобладающим над его емкостными свойствами.

Полученные данным методом емкости электродов, рассчитанные по формуле (1), представлены в табл. 3.

Наилучшим образцом оказался «УВИС-АК-В-170» с емкостями до $165 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$, худшим – «Карбопон», чья емкость не превышает $1 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ и, исходя из графика, в основном образована псевдоемкостью.

Гальваностатический метод

Для характеристики заряда-разряда исследуемых электродов применялся гальваностатический метод. Были сняты кривые в диапазоне напряжений от 0 до 1 В с токами 5, 10, 20 и 50 мА.

На рис. 3 приведены заряд-разрядные кривые для электродов на основе волокнистых углеродных материалов.

Формы кривых для всех образцов отличны от классической емкостной треугольной формы. Для образца «УВИС-АК-Т» характерно наличие начального скачка напряжения, увеличивающегося с ростом тока, свидетельствующего о наличии сопротивления.

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

Согласно результатам наилучшей удельной емкостью обладают электроды на основе «УВИС-АК-В-170» – до $400 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$, наименьшей – «Карбопон». Емкость всех образцов падает с увеличением тока заряда. Для образца «УВИС-АК-Т» падение тока близко к 100%.

Импедансная спектроскопия

Процессы, протекающие на электродах, были исследованы методом импедансной спектроскопии. На рис. 4 представлены графики Найквиста для электродов на основе волокнистых углеродов.

Годографы электродов на основе «УВИС-АК-В-170», «Войлокарб» и «Бусофит» характеризуются одной выраженной полуокружностью и лучом в низкочастотной области, на основе «Карбопон» – двумя полуокружностями и лучом. Для «УВИС-АК-Т» годограф представлен только двумя полуокружностями.

Для аппроксимации полученных годографов предложены следующие эквивалентные электрические схемы (рис. 5).

Значения элементов эквивалентных схем, описывающих частотные зависимости импедансов углеродных электродов, представлены в табл. 5–7.

Видно, что «УВИС-АК-Т» имеет высокое значение сопротивления переносу заря-

Таблица 3 / Table 3

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

Calculated values of the discharge (Q^+) and charging (Q^-) specific capacitance of carbon electrodes based on fibrous materials depending on the potential sweep 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^-
УВИС-АК-Т	87	73	40	38	21	19	9	7.8
УВИС-АК-В-170	165	140	123	118	89	88	47	45
Войлокарб	13	11	10	9	8.5	8	7	7
Карбопон	0.8	5.6	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5
Бусофит	25	26	20	20	16	16	12	12

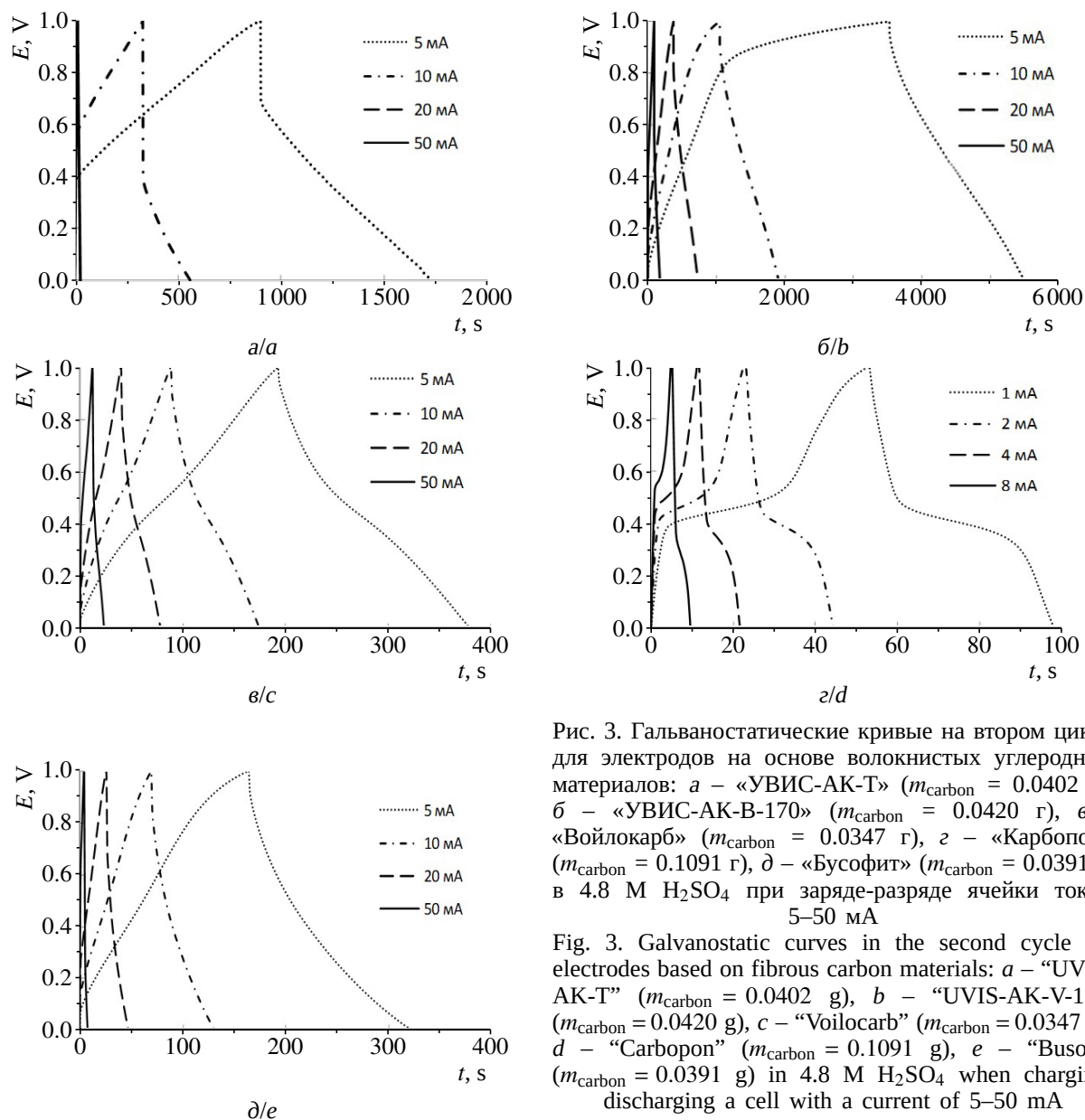


Рис. 3. Гальваностатические кривые на втором цикле для электродов на основе волокнистых углеродных материалов: а – «УВИС-АК-Т» ($m_{\text{carbon}} = 0.0402$ г), б – «УВИС-АК-В-170» ($m_{\text{carbon}} = 0.0420$ г), в – «Войлокарб» ($m_{\text{carbon}} = 0.0347$ г), г – «Карбопон» ($m_{\text{carbon}} = 0.1091$ г), д – «Бусофит» ($m_{\text{carbon}} = 0.0391$ г) в 4.8 М H_2SO_4 при заряде-разряде ячейки током 5–50 мА

Fig. 3. Galvanostatic curves in the second cycle for electrodes based on fibrous carbon materials: a – “UVIS-AK-T” ($m_{\text{carbon}} = 0.0402$ g), b – “UVIS-AK-V-170” ($m_{\text{carbon}} = 0.0420$ g), c – “Voilocarb” ($m_{\text{carbon}} = 0.0347$ g), d – “Carbopon” ($m_{\text{carbon}} = 0.1091$ g), e – “Busofit” ($m_{\text{carbon}} = 0.0391$ g) in 4.8 M H_2SO_4 when charging-discharging a cell with a current of 5–50 mA

Таблица 4 / Table 4

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

Calculated values of the discharge (Q^+) and charge (Q^-) specific capacity of carbon electrodes based on fibrous materials depending on the charge-discharge current

Ток заряда-разряда I , А	Удельная емкость электрода $C_{\text{уд}}$, $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$							
	0.005		0.010		0.020		0.050	
	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-	Q^+	Q^-
УВИС-АК-Т	112	103	102	57	1.4	0.2	0.3	0.1
УВИС-АК-В-170	420	235	328	126	177	169	113	102
Войлокарб	7.2	7.0	6.6	6.4	6.0	5.8	4.6	4.3
Карбопон	0.5	0.4	0.4	0.4	–	–	–	–
Бусофит	21.0	20.3	17.8	15.8	13.3	11.1	5.5	4.6

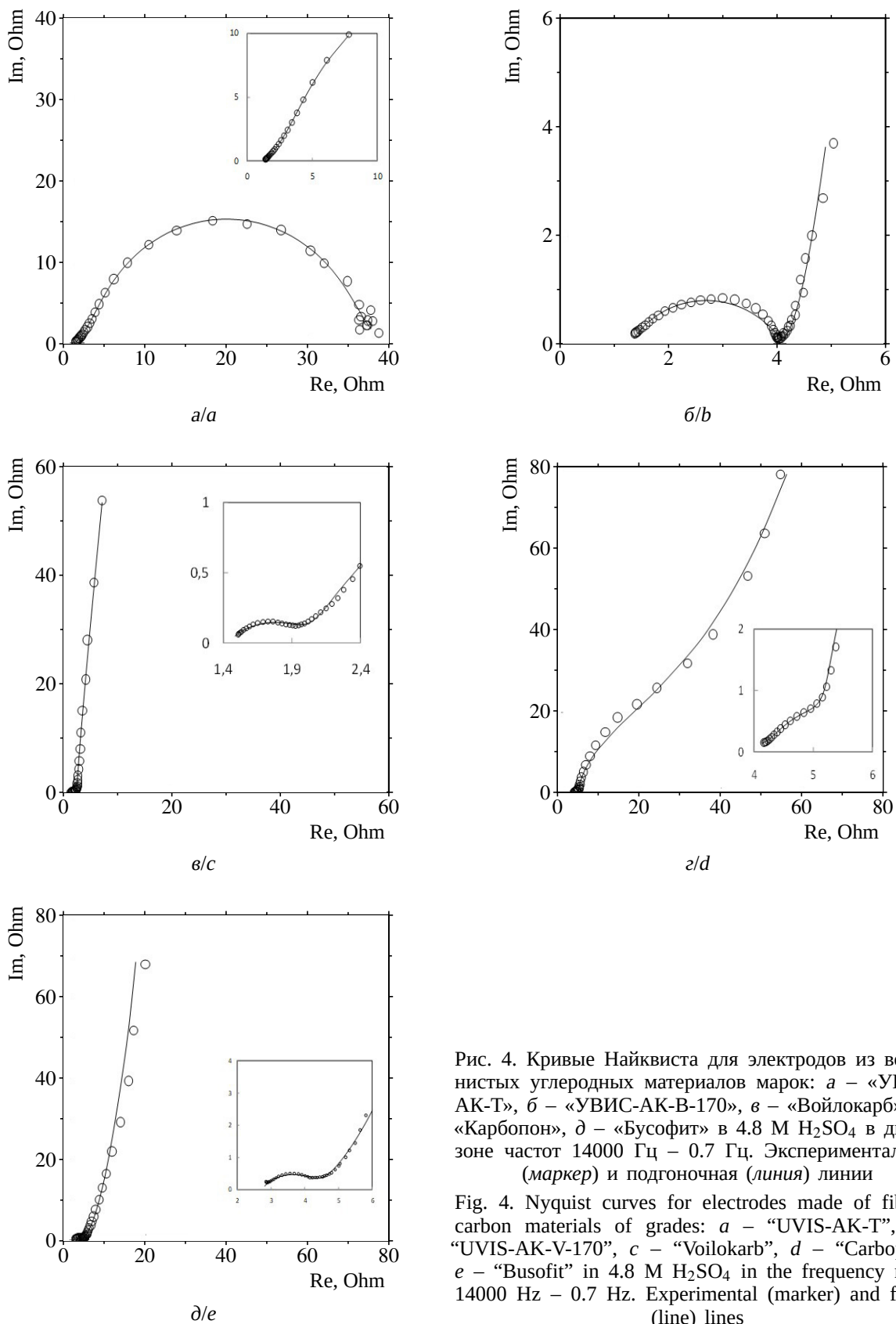


Рис. 4. Кривые Найквиста для электродов из волокнистых углеродных материалов марок: а – «УВИС-АК-Т», б – «УВИС-АК-В-170», в – «Войлоккарб», г – «Карбопон», д – «Бусофит» в 4.8 М H₂SO₄ в диапазоне частот 14000 Гц – 0.7 Гц. Экспериментальная (маркер) и подгоночная (линия) линии

Fig. 4. Nyquist curves for electrodes made of fibrous carbon materials of grades: a – “UVIS-AK-T”, b – “UVIS-AK-V-170”, c – “Voilokarb”, d – “Carbopon”, e – “Busofit” in 4.8 M H₂SO₄ in the frequency range 14000 Hz – 0.7 Hz. Experimental (marker) and fitting (line) lines

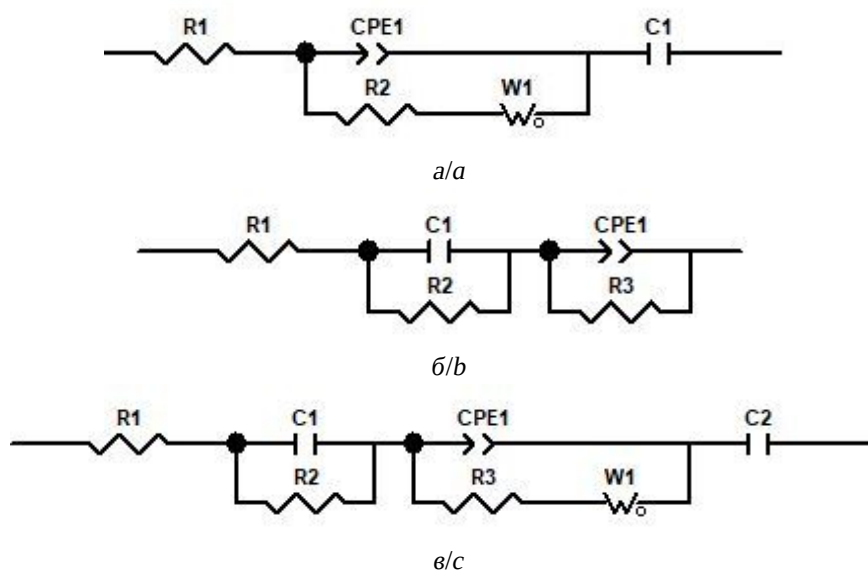


Рис. 5. Эквивалентные схемы для аппроксимации импедансных спектров электродов на основе «УВИС-АК-В-170», «Войлокарб» и «Бусофит» (а), «УВИС-АК-Т» (б) и «Карбопон» (в)

Fig. 5. Equivalent circuits for approximating the impedance spectra of electrodes based on “UVIS-AK-V-170”, “Voilokarb”, and “Busofit” (a), “UVIS-AK-T” (b), and “Carbopon” (c)

Таблица 5 / Table 5

Значения элементов предложенных эквивалентных схем, рассчитанные из импедансных спектров углеродных электродов из материалов «УВИС-АК-В-170», «Войлокарб», «Бусофит»

The values of the elements of the proposed equivalent circuits, calculated from the impedance spectra of carbon electrodes from the materials “UVIS-AK-V-170”, “Voilokarb”, “Busofit”

Элемент схемы		Углеродный материал		
		УВИС-АК-В-170	Войлокарб	Бусофит
R1, Ом		1.28	1.33	2.72
CPE1	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	0.002	0.103	0.005
	n	0.6	0.3	0.6
R2, Ом		2.8	1.0	1.7
W1, $\text{Ом} \cdot \text{с}^{-0.5}$		3.9	2.2	54
C1, Ф		10.69	1.07	1.05
C1, $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$		254	31	27

Таблица 6 / Table 6

Значения элементов предложенных эквивалентных схем, рассчитанные из импедансных спектров углеродных электродов из материала «УВИС-АК-Т»

The values of the elements of the proposed equivalent circuits, calculated from the impedance spectra of carbon electrodes from the material “UVIS-AK-T”

Элемент схемы	Углеродный материал «УВИС-АК-Т»
R1, Ом	1.28
C1, Ф	0.003
R2, Ом	25.8
CPE1 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	0.025
n	0.5
R3, Ом	12.27

Таблица 7 / Table 7

Значения элементов предложенных эквивалентных схем, рассчитанные из импедансных спектров углеродных электродов из материала «Карбопон»

The values of the elements of the proposed equivalent circuits, calculated from the impedance spectra of carbon electrodes from the material "Carbopon"

Элемент схемы	Углеродный материал «Карбопон»
R1, Ом	3.61
C1, Ф	0.006
R2, Ом	0.20
CPE1 Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ n	0.024 0.3
R3, Ом	0.75
W1-R, Ом·с ^{-0.5}	3.1
C2, Ф	0.097
C2, Ф·г ⁻¹	0.89

да R2. Этим можно объяснить более низкую емкость материала по сравнению с «УВИС-АК-В-170», несмотря на то, что последний обладает площадью вдвое меньшей, чем «УВИС-АК-Т» (см. табл. 2).

Рассчитанные методом импедансной спектроскопией емкости для образцов электродов из волокнистых материалов коррелируют со значениями емкостей, полученными предыдущими методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были охарактеризованы углеродные волокнистые материалы «УВИС-АК-Т», «УВИС-АК-В-170», «Войлокарб», «Карбо-

пон», «Бусофит» (производитель ООО «НПЦ "Увиком"»).

Электрохимические свойства электродов на основе данных материалов были исследованы методами циклической вольтамперометрии и гальваностатическими методами. Было показано, что среди волокнистых материалов лучшим является углеродный активированный войлок УВИС-АК-В-170, характеризующийся емкостями до 400 Ф/г.

Методом импедансной спектроскопии были изучены процессы, протекающие на электродах, а также предложены электрические эквивалентные схемы и рассчитаны значения элементов этих схем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu S., Zhang S., Pan N., Hsieh Y.-L. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 270. P. 106–112. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.063>
2. Qian H., Diao H., Shirshova N., Greenhalgh E. S., Steink J. G. H., Shaffe M. S. P., Bismarck A. Activation of structural carbon fibres for potential applications in multifunctional structural supercapacitors // *J. Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 395, № 1. P. 241–248. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.015>

3. Jin Z., Yan X., Yu Y., Zhao G. Sustainable activated carbon fibers from liquefied wood with controllable porosity for high-performance supercapacitors // *J. Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, № 30. P. 11706–11715. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA01413H>
4. Dong L., Xu C., Yang Q., Fang J., Li Y., Kang F. High-performance compressible supercapacitors based on functionally synergic multiscale carbon composite textiles // *J. Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3, № 8. P. 4729–4737. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA06494A>

5. Abd Razak S. I., Wahab I. F., Fadil F., Dahli F. N., Md Khudzari A. Z., Adeli H. A review of electrospun conductive polyaniline based nanofiber composites and blends : Processing features, applications, and future directions // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2015. Article ID 356286. 19 p. <https://www.doi.org/10.1155/2015/356286>

6. Mijailović D. M., Vukčević M. M., Stević Z. M., Kalijadis A. M., Stojanović D. B., Panić V. V., Uskoković P. S. Supercapacitive performances of activated highly microporous natural carbon macrofibers // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164, № 6. P. A1061–A1068. <https://www.doi.org/10.1149/2.0581706jes>

7. Nakagawa H., Shudo A., Miura K. High-capacity electric double-layer capacitor with high-density activated carbon fiber electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147, № 1. P. 38–42. <https://www.doi.org/10.1149/1.1393154>

8. Kim Y. J., Matsuzawa Y., Ozaki S., Park K. C., Kim C., Endo M., Yoshida H., Masuda G., Sato T., Dresselhaus M. S. High energy-density capacitor based on ammonium salt type ionic liquids and their mixing effect by propylene carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152. P. A710–A715. <https://www.doi.org/10.1149/1.1869232>

9. Ishikawa M., Sakamoto A., Morita M., Matsuda Y., Ishida K. Effect of treatment of activated carbon fiber cloth electrodes with cold plasma upon performance of electric double-layer capacitors // *J. Power Sources*. 1996. Vol. 60. P. 233–238. [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)80016-4](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(96)80016-4)

10. Okajima K., Ohta K., Sudoh M. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 2227–2231. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.005>

11. Hsieh C. T., Teng H. Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 667–674. [https://www.doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00182-8](https://www.doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00182-8)

12. Gu W., Yushin G. Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications : Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and grapheme // *Wiley Interdisciplinary Reviews : Energy and Environment*. 2014. Vol. 3, № 5 P. 424–473. <https://www.doi.org/10.1002/wene.102>

REFERENCES

1. Hu S., Zhang S., Pan N., Hsieh Y.-L. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes. *J. Power Sources*, 2014, vol. 270, pp. 106–112. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.063>

2. Qian H., Diao H., Shirshova N., Greenhalgh E. S., Steink J. G. H., Shaffe M. S. P., Bismarck A. Activation of structural carbon fibres for potential applications in multifunctional structural supercapacitors. *J. Colloid and Interface Science*, 2013, vol. 395, no. 1, pp. 241–248. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.015>

3. Jin Z., Yan X., Yu Y., Zhao G. Sustainable activated carbon fibers from liquefied wood with controllable porosity for high-performance supercapacitors. *J. Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, no. 30, pp. 11706–11715. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA01413H>

4. Dong L., Xu C., Yang Q., Fang J., Li Y., Kang F. High-performance compressible supercapacitors based on functionally synergic multiscale carbon composite textiles. *J. Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, no. 8, pp. 4729–4737. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA06494A>

5. Abd Razak S. I., Wahab I. F., Fadil F., Dahli F. N., Md Khudzari A. Z., Adeli H. A review of electrospun conductive polyaniline based nanofiber composites and blends : processing features, applications,

and future directions. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, article ID 356286, 19 p. <https://www.doi.org/10.1155/2015/356286>

6. Mijailović D. M., Vukčević M. M., Stević Z. M., Kalijadis A. M., Stojanović D. B., Panić V. V., Uskoković P. S. Supercapacitive performances of activated highly microporous natural carbon macrofibers. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 6, pp. A1061–A1068. <https://www.doi.org/10.1149/2.0581706jes>

7. Nakagawa H., Shudo A., Miura K. High-capacity electric double-layer capacitor with high-density activated carbon fiber electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 1, pp. 38–42. <https://www.doi.org/10.1149/1.1393154>

8. Kim Y. J., Matsuzawa Y., Ozaki S., Park K. C., Kim C., Endo M., Yoshida H., Masuda G., Sato T., Dresselhaus M. S. High energy-density capacitor based on ammonium salt type ionic liquids and their mixing effect by propylene carbonate. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A710–A715. <https://www.doi.org/10.1149/1.1869232>

9. Ishikawa M., Sakamoto A., Morita M., Matsuda Y., Ishida K. Effect of treatment of activated carbon fiber cloth electrodes with cold plasma upon performance of electric double-layer capacitors. *J. Power Sources*, 1996, vol. 60, pp. 233–238. [https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)80016-4](https://www.doi.org/10.1016/S0378-7753(96)80016-4)

10. Okajima K., Ohta K., Sudoh M. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 2227–2231. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.005>

11. Hsieh C. T., Teng H. Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 667–674. [https://www.doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00182-8](https://www.doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00182-8)

12. Gu W., Yushin G. Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications : Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and grapheme. *Wiley Interdisciplinary Reviews :Energy and Environment*, 2014, vol. 3, no. 5, pp. 424–473. <https://www.doi.org/10.1002/wene.102>

Поступила в редакцию 25.12.2021; одобрена после рецензирования 10.02.2022; принята к публикации 21.03.2022
The article was submitted 25.12.2021; approved after reviewing 10.02.2022; accepted for publication 21.03.2022