

Суперконденсаторы на основе графена

А.В. Елецкий, К.Л. Дао

Рассмотрены проблемы разработки суперконденсаторов, связанные с повышением рабочих характеристик этих устройств, таких как удельный объём запасаемой энергии, удельная выделяемая мощность, время зарядки/разрядки, способность выдерживать максимальное количество циклов зарядки/разрядки без снижения уровня запасаемой энергии и др. Один из подходов к решению указанных проблем связан с использованием графена и материалов на его основе в качестве электродов для суперконденсаторов. Рассматриваются работы, направленные на исследование материалов на основе графена с целью их применения в суперконденсаторах. Особое внимание уделяется гибридным системам, в которых материалы на основе графена используются в сочетании с оксидами металлов. Такие системы, называемые псевдосуперконденсаторами, обладают более высокими рабочими характеристиками по сравнению с обычными суперконденсаторами благодаря возможности протекания электрохимических процессов на границе между электродом и электролитом.

Ключевые слова: суперконденсаторы, псевдосуперконденсаторы, графен

PACS numbers: 68.65.Pq, 82.47.Uv, 88.80.fh

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.11.039816>

Содержание

1. Введение (635).
 2. Суперконденсаторы: принцип действия и преимущества (636).
 - 2.1. Двухслойные электрохимические суперконденсаторы.
 - 2.2. Псевдосуперконденсаторы.
 - 2.3. Теория двойного электрического слоя.
 - 2.4. История создания и развития суперконденсаторов.
 3. Электролиты для суперконденсаторов (641).
 - 3.1. Водный электролит.
 - 3.2. Органические электролиты.
 - 3.3. Ионные жидкости.
 4. Электродные материалы для суперконденсаторов (642).
 - 4.1. Материалы для двухслойных суперконденсаторов.
 - 4.2. Материалы с псевдоёмкостью.
 - 4.3. Проводящие полимеры в составе электродных материалов.
 5. Графен как электродный материал (643).
 - 5.1. Строение графена.
 - 5.2. Свойства графена.
 - 5.3. Методы получения графена.
 - 5.4. Графен в качестве электродного материала.
 6. Заключение (656).
- Список литературы (656).

1. Введение

Быстрый рост мировой экономики и значительное повышение качества жизни вызывают во всём мире некоторые серьёзные проблемы, такие как ускоренное истощение запасов ископаемого топлива и ухудшение экологической ситуации (например, увеличение выбросов парниковых газов и загрязнение воды и воздуха). В результате

технологиям с нулевым уровнем выбросов и возобновляемым источникам энергии придаётся первостепенное значение.

Несмотря на определённые достижения учёных, вопросы, связанные с хранением и передачей электроэнергии всё ещё остаются актуальными. Наличие у известных в настоящее время способов хранения энергии определённых недостатков вызывает острую потребность в разработке и создании новых систем, которые могут отвечать требованиям различных задач энергетики.

В последние годы в научном сообществе большое внимание уделяется системе хранения энергии на основе так называемых суперконденсаторов (СК). Большой интерес к этим устройствам проявляется как в академических кругах, так и в промышленности, поскольку они имеют некоторые явные преимущества, такие как более высокая удельная мощность, быстрая скорость зарядки/разрядки и длительный срок службы по сравнению с батареями и топливными элементами. Мировой рынок СК оценивался в 3,27 млрд долл. США в 2019 г., и по прогнозам к 2027 г. он достигнет 16,95 млрд долл. США, что означает среднегодовой темп роста в 23,3 % в период с 2020 по 2027 гг. [1]. В ближайшем будущем СК может стать альтернативой литий-ионному аккумулятору в силу ограниченных запасов Li, а также из соображений безопасности. Кроме того, СК более универсальны и стабильны, чем обычные батареи, которые широко применяются в мобильных устройствах, портативных медиаплеерах, GPS, ноутбуках и т.д.

Преимущества СК перед традиционными устройствами для хранения и передачи энергии обусловлены существенными особенностями в принципе действия этих систем. Различные типы СК объединены единым принципом действия, который заключается в аккумулировании энергии в двойном электрическом слое, образующемся на границе электрод/электролит. Функциональные свойства СК существенно зависят от характери-

А.В. Елецкий (*), К.Л. Дао (**)

Национальный исследовательский университет
"Московский энергетический институт",
ул. Красноказарменная 14, 111250 Москва, Российская Федерация
E-mail: (*) eletskii@mail.ru, (**) linhdaokhanhsp2@gmail.com

Статья поступила 16 октября 2024 г.

стик электродного материала и электролита. Одним из лучших кандидатов в качестве электродного материала для суперконденсаторов считается графен благодаря своим уникальным характеристикам, сочетающим хорошую электропроводность, большую удельную площадь поверхности, высокую химическую и термическую стабильность, большую гибкость и отличные механические свойства. В настоящее время разработаны относительно простые эффективные способы получения графена в макроскопических количествах, что позволяет рассчитывать на промышленное использование этого материала. Наряду с методами, разработанными на ранней стадии исследований в области графена, такими как механическое расслоение графита и химическое осаждение паров (Chemical Vapor Deposition, CVD), широкое распространение получили существенно более производительные подходы, основанные на восстановлении оксида графена [2]. Хотя подход, основанный на химическом восстановлении оксида графена, обычно рассматривается как эффективный метод недорогого и массового производства данного материала, этот метод требует использования токсичных, экологически вредных химических соединений. Указанных недостатков лишена процедура термического восстановления оксида графена. И хотя графеновые хлопья, получаемые в результате термического восстановления, обладают значительным количеством дефектов, высокая проводимость этого материала открывает возможность его использования в суперконденсаторах.

Целью данной работы является исследование возможности создания суперконденсаторов с использованием графена в качестве электродного материала.

2. Суперконденсаторы: принцип действия и преимущества

Детальное описание принципа действия, рабочих характеристик и конкретных моделей суперконденсаторов содержится в обзоре Ю.М. Вольфовича [3]. Суперкон-

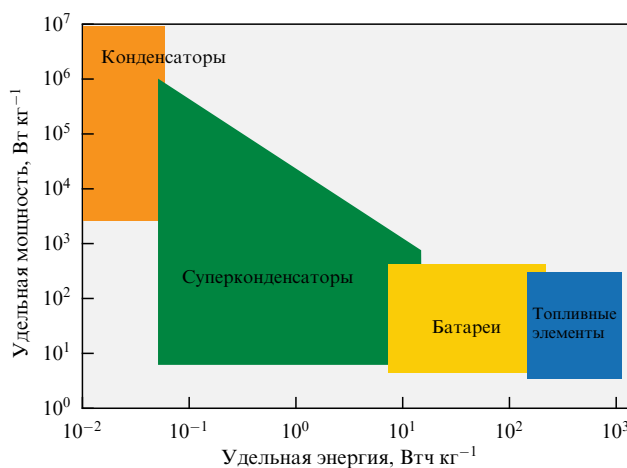


Рис. 1. Сравнительное представление удельной мощности и удельной энергии для СК, традиционных конденсаторов, батарей и топливных элементов [4].

денсаторы (или ионисторы, ультраконденсаторы) являются относительно новыми электрохимическими устройствами накопления и хранения электрической энергии, аналогичные аккумулятору по конструкции и изготовлению. По своим характеристикам СК занимают промежуточную позицию между обычными конденсаторами и аккумуляторными батареями. По сравнению с батареями СК имеют более низкую удельную энергию, но большую скорость передачи заряда. СК отличаются от обычных конденсаторов более высокой плотностью энергии. На рисунке 1 изображён график Рагона, который показывает значения удельной мощности и удельной энергии для типичных устройств хранения и преобразования энергии [4, 5].

Преимущества и недостатки СК по сравнению с традиционными конденсаторами и батареями можно увидеть из сравнительного анализа их рабочих характеристик и стоимости, который приведён в табл. 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика традиционных конденсаторов, СК и батарей

Характеристика	Традиционные конденсаторы	Суперконденсаторы	Батареи	Литература
Удельная мощность, Вт кг ⁻¹	< 100000	< 10000	1000	[5]
Удельная энергия, Втч кг ⁻¹	< 0,1	1 – 10	30 – 40	[5]
Время зарядки	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³ с	0,3 – 30 с	1 – 5 ч	[5]
Время разрядки	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³ с	0,3 – 30 с	0,3 – 3 ч	[5]
Напряжение	6 – 800 В	2,3 – 2,75 В на ячейку	1,2 – 4,2 В на ячейку	[5]
Жизненный цикл (цикл)	Почти бесконечность	> 500000	~ 1000	[6]
Эффективность заряда/разряда, %	95	85 – 98	70 – 85	[5]
Рабочая температура, °С	от –20 до +100	от –40 до +85	от –20 до +65	[5]
Стоимость, долл. кВтч ⁻¹	—	8000 – 10000 (большая система)	250 – 1000 (большая система, литий-ионный)	[7]
Стоимость, долл. кВт ⁻¹	—	8 – 12	100 – 200 (литий-ионный)	[7]
Стоимость, долл. кг ⁻¹	—	100 (большая система)	100 (большая система, литий-ионный)	[6]

Известные на сегодняшний день суперконденсаторы можно разделить на две главные группы: двухслойные электрохимические суперконденсаторы и псевдосуперконденсаторы [8].

2.1. Двухслойные электрохимические суперконденсаторы

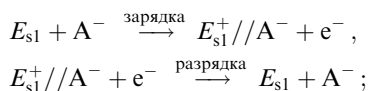
В первой группе СК электрическая энергия запасается в виде энергии разделения разноимённых ионов в двойном электрическом слое. В этом случае механизм накопления заряда не является фарадеевским и в нём не участвуют химические окислительно-восстановительные реакции. Такие суперконденсаторы имеют относительно длительный жизненный цикл, потому что происходит только физический перенос заряда, а химические реакции отсутствуют. Возникновение поверхностного заряда является результатом различных процессов, в том числе поверхностной диссоциации электролита, адсорбции ионов из электролита в порах и на кристаллических дефектах электрода. Разноимённые заряды при этом генерируются вдоль границы электрод/электролит при сохранении общей электронейтральности. Толщина двойного электрического слоя сильно зависит от природы электролита. Она может меняться при изменении концентрации электролита и размера ионов. Обычные конденсаторы хранят мало энергии из-за ограниченных площадей хранения заряда и геометрических ограничений расстояния между двумя заряженными пластинами. Однако суперконденсаторы на основе двойного электрического слоя могут запасать гораздо больше энергии благодаря большой межфазной поверхности и малому расстоянию между слоями зарядов разного знака.

Накопление энергии в двухслойных суперконденсаторах происходит в результате разделения зарядов на границе раздела между электродом и электролитом. Энергия СК E выражается через напряжение на его электродах U следующим соотношением:

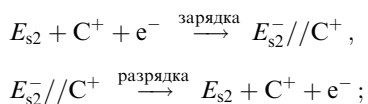
$$E = \frac{1}{2} C U^2, \quad (1)$$

где $C = \varepsilon \varepsilon_0 S/d$ — ёмкость суперконденсатора, ε — диэлектрическая постоянная электролита, ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума.

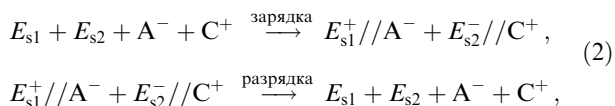
Электрохимические процессы для двухслойного суперконденсатора можно представить как [3, 9]: на положительном электроде:



на отрицательном электроде:



общий процесс зарядки и разрядки:



где E_{s1} и E_{s2} представляют собой поверхность положительного электрода и отрицательного электрода, $//$ —

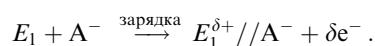
двойной электрический слой, где заряды находятся по обе стороны границы раздела, A^- и C^+ — анионы и катионы электролита соответственно.

В процессе зарядки электроны перетекают от положительного электрода к отрицательному через наружный источник питания. Внутри электролита катионы движутся к отрицательно заряженному электроду, а анионы — к положительному электроду. В процессе разрядки электроны перетекают от отрицательного электрода к положительному через нагрузку, и таким образом накопленный заряд высвобождается, а энергия, запасённая в СК, преобразуется в полезную работу. Адсорбированные ионы на поверхности электрода поступают обратно в объём электролита. При таком механизме накопления и высвобождения электростатического заряда практически не происходит структурных или объёмных изменений материалов электродов. В результате двухслойные суперконденсаторы могут иметь чрезвычайно длительный жизненный цикл зарядки/разрядки (обычно от 10^5 до 10^6 циклов) [10]. Более того, поскольку в этом процессе зарядки/разрядки не участвуют многие кинетически ограниченные процессы, такие как химические реакции и диффузионные процессы, весь процесс в высокой степени обратим, а накопление и высвобождение заряда могут быть очень быстрыми, что приводит к высокой удельной мощности двухслойного суперконденсатора (> 500 Вт кг $^{-1}$) [9, 10]. Однако основным недостатком двухслойного суперконденсатора является их гораздо более низкая плотность энергии (< 10 Втч кг $^{-1}$) по сравнению с батареями (35–150 Втч кг $^{-1}$), поскольку механизм накопления заряда не включает в себя химические процессы, а область накопления заряда ограничивается границей раздела электрод/электролит [10, 11].

2.2. Псевдосуперконденсаторы

В отличие от первой группы СК, псевдосуперконденсаторы основаны на фарадеевских окислительно-восстановительных реакциях с участием материалов на основе оксидов металлов, легированного металлами углерода или проводящих полимеров. Электрическая ёмкость псевдосуперконденсаторов зависит от химического сродства электродного материала к ионам электролита. По сравнению с двухслойными суперконденсаторами псевдосуперконденсаторы имеют более высокую плотность энергии. Однако недостаток таких устройств обусловлен самим принципом работы, поскольку во время зарядки и разрядки электроды подвергаются механическому напряжению и быстрее деградируют. Это вызывает увеличение внутреннего сопротивления суперконденсаторов. Таким образом, псевдосуперконденсаторы имеют относительно низкую стабильность и циклируемость. Другим существенным минусом псевдосуперконденсаторов является низкая скорость зарядки/разрядки.

Приложение потенциала к псевдосуперконденсатору вызывает быстрые и обратимые окислительно-восстановительные реакции, включающие прохождение зарядов между электродом и электролитом. Механизм зарядки и разрядки псевдосуперконденсатора аналогичен механизму зарядки и разрядки аккумуляторов. В процессе зарядки реакцию на положительном электроде можно представить следующим образом [12]:



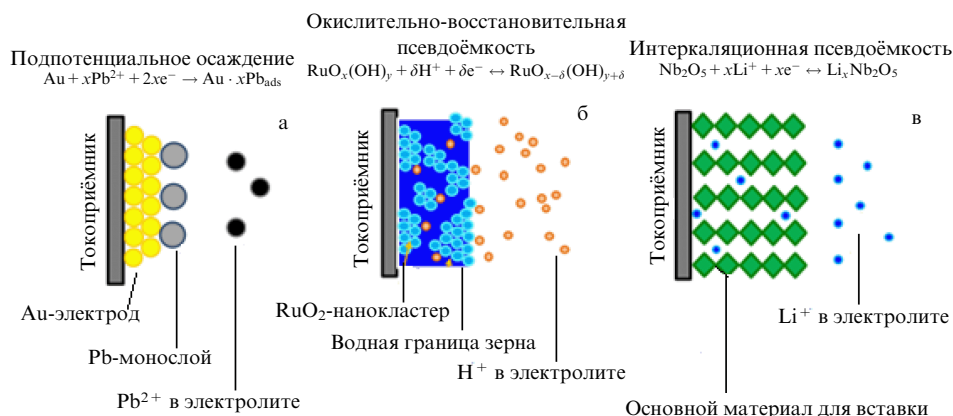
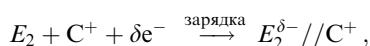


Рис. 2. Распространённые типы обратимых фарадеевских механизмов, которые генерируют псевдоёмкость: (а) осаждение при пониженном напряжении, (б) окислительно-восстановительная псевдоёмкость, (в) интеркаляционная псевдоёмкость [12].

При этом реакцию на отрицательном электроде можно представить как



где E_1 и E_2 представляют собой поверхность положительного и отрицательного электрода, $//$ — интерфейс электролит/электрод, A^- и C^+ — анионы и катионы электролита соответственно, δe^- — валентность электросорбции, связанная с окислительно-восстановительными реакциями.

В частности, Conway [13] выявил несколько фарадеевских механизмов, которые могут привести к улучшению характеристик ёмкости: 1) подпотенциальное осаждение (underpotential deposition), 2) окислительно-восстановительная псевдоёмкость (redox pseudocapacitance) (как в $RuO_2 \cdot nH_2O$) и 3) интеркаляционная псевдоёмкость (intercalation pseudocapacitance). Рисунок 2 иллюстрирует эти процессы на примере псевдосуперконденсатора с электродами из Ru и Au.

Подпотенциальное осаждение происходит, когда ионы металлов образуют адсорбированный монослой на поверхности другого металла при менее отрицательном потенциале по сравнению с равновесным потенциалом для восстановления металла. Одним из классических примеров подпотенциального осаждения является осаждение свинца на поверхности золотого электрода [14].

Окислительно-восстановительная псевдоёмкость возникает, когда ионы электрохимически адсорбируются на поверхности или вблизи поверхности материала с одновременным фарадеевским переносом заряда. Оксиды металлов, такие как RuO_2 , NiO , Co_3O_4 и MnO_2 , а также проводящие полимеры (полипиррол и полианилин) являются классическими примерами окислительно-восстановительных псевдоёмкостных материалов.

Интеркаляционная псевдоёмкость включает в себя объём электродных материалов и заключается в интеркаляции между слоями или в туннелях зарядов, возникающих в результате фарадеевской реакции, которая не изменяет кристаллографию.

Помимо двух перечисленных типов, сегодня существуют и гибридные суперконденсаторы, которые представляют собой сочетание двухслойных суперконденсаторов и псевдосуперконденсаторов. Основным преимуществом гибридных суперконденсаторов является более высокая объёмная и гравиметрическая плотность энер-

гии, а также возможность обеспечения больших токов. Более высокая плотность энергии гибридных суперконденсаторов обусловлена протеканием фарадеевской реакции на отрицательном электроде. Положительный электрод обычно изготавливается из активированного угля, так что электростатическая энергия накапливается в двойном слое на поверхности электрода. Благодаря электростатическому взаимодействию между носителями заряда и поверхностью электрода со стороны положительного электрода, гибридные суперконденсаторы могут обеспечивать большие токи. С точки зрения конструкции и эксплуатации такие устройства близки к литий-ионным батареям. В настоящее время на рынке нет коммерчески доступных гибридных суперконденсаторов, но они исследуются в лабораторных условиях [8].

Следует отметить, что под термином "суперконденсатор" часто понимают именно классические двухслойные суперконденсаторы, которые являются наиболее изученными и широко применяемыми на практике.

2.3. Теория двойного электрического слоя

Теория двойного электрического слоя была предложена ещё в 1853 г. Г.Л.Ф. Гельмгольцем и получила дальнейшее развитие в трудах Г. Гуи, Д.Л. Чепмена и О. Штерна [15–17]. Различные модели, описывающие строение двойного электрического слоя, представлены на рис. 3.

Согласно теории Гельмгольца, на границе раздела электрод/электролит образуются два слоя противоположного заряда, разделённые расстоянием d порядка размера атома (рис. 3а). Данная модель является относительно простой и аналогична модели обычных плоских конденсаторов. При модификации этой модели Гуи и Чепмен учитывали непрерывное распределение ионов электролита, вызванное тепловым движением. Они указывали на существование диффузного слоя (рис. 3б). Однако модель Гуи–Чепмена приводит к завышению ёмкости двойного электрического слоя. Ёмкость двух разделённых массивов зарядов увеличивается обратно пропорционально разделяющему их расстоянию, поэтому в случае ионов с точечным зарядом, близких к поверхности электрода, модель даёт завышенное значение ёмкости. Позже Штерн разработал новую модель, объединив модели Гельмгольца и Гуи–Чепмена. Согласно этой модели, существуют две области распределения ионов: внутренняя область, называемая компактным

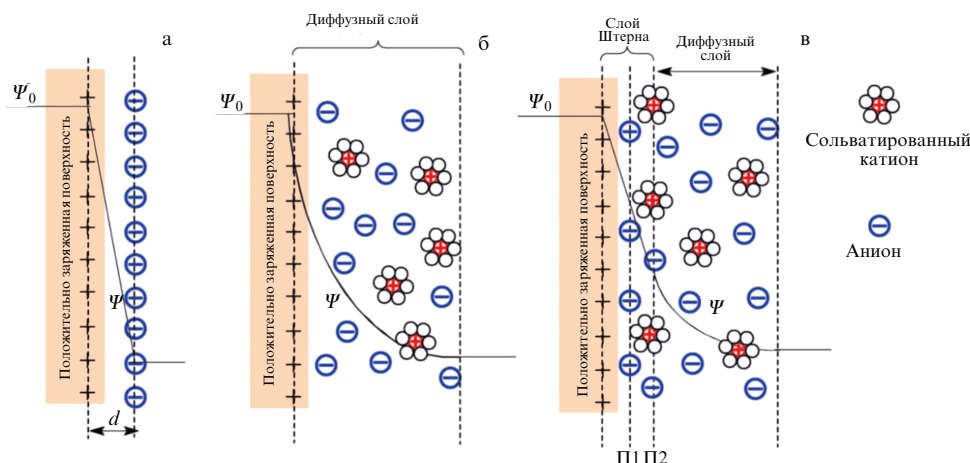


Рис. 3. Модели двойного электрического слоя на положительно заряженной поверхности: (а) модель Гельмгольца, (б) модель Гуи – Чепмена, (в) модель Штерна (П1 — внутренняя плоскость Гельмгольца; П2 — внешняя плоскость Гельмгольца, Ψ_0 и Ψ — потенциалы на поверхности электрода и на границе электрод/электролит соответственно) [18].

слоем, или слоем Штерна, и диффузный слой (рис. 3в). В компактном слое ионы сильно адсорбируются электродом. Существуют внутренняя и внешняя плоскости Гельмгольца, которые показывают расстояние наибольшего сближения специфически и неспецифически адсорбированных ионов. Компактный слой состоит из специфически адсорбированных ионов (обычно анионов) и неспецифически адсорбированных противоионов. Понятие специфически адсорбированных ионов относится к ионам, которые адсорбируются на поверхности электрода с образованием химических связей или через сильные взаимодействия, обычно связанные с обменом или переносом электронов. Как правило, эти ионы непосредственно контактируют с поверхностью электрода и образуют внутреннюю плоскость Гельмгольца. Неспецифически адсорбированные противоионы — это ионы, которые удерживаются на поверхности электрода слабыми физическими силами, такими как электростатические взаимодействия, без образования химических связей. Эти ионы находятся во внешней плоскости Гельмгольца и не контактируют непосредственно с поверхностью электрода. Внутренняя плоскость Гельмгольца и внешняя плоскость Гельмгольца используются для различения этих двух типов адсорбированных ионов. Важное значение имеет также расстояние наибольшего сближения специфически адсорбированных ионов и неспецифически адсорбированных противоионов. Внешняя плоскость Гельмгольца также является границей, с которой начинается диффузный слой. Таким образом, ёмкость в двойном электрическом слое (C_{dl}) можно рассматривать как комбинацию двух ёмкостей из компактного двойного слоя Штерна (C_H) и диффузионной области (C_{diff}), и она определяется следующим уравнением:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}}. \quad (3)$$

Поведение двойного электрического слоя на плоской поверхности электрода зависит от электрического поля на электроде, типов ионов электролита, растворителя, в котором растворены ионы электролита, и химического сродства между адсорбированными ионами и поверхностью электрода. Также следует отметить, что поведе-

ние двойного электрического слоя на поверхности пористого электрода более сложное, чем на бесконечной плоской поверхности, поскольку на транспорт ионов в ограниченной системе может сильно повлиять ряд параметров, таких как извилистый путь массопереноса, ограниченное пространство внутри пор, омическое сопротивление, связанное с электролитом, и смачивание поверхности пор электролитом.

2.4. История создания и развития суперконденсаторов

Несмотря на то что первая теория двойного электрического слоя появилась ещё в XIX веке, история создания и развития СК началась только в 1950-х годах, т.е. почти на 100 лет позже. Впервые эксперименты с конденсаторами с пористыми углеродными электродами проводились группой инженеров американской компании General Electric. Уже в 1957 г. Г.Е. Беккер разработал и запатентовал [19] первое электрохимическое конденсаторное устройство, которое представляло собой систему из двух электродов, погружённых в сосуд с раствором серной кислоты (рис. 4). Поскольку подобная конструкция является непрактичной, конденсатор Беккера не нашёл применения, однако подход Беккера привлёк к себе большое внимание других исследователей и считается исходной точкой в истории создания высокоёмких электрохимических конденсаторов.

Стандартная конструкция СК, используемая сегодня, была изобретена в 1966 г. Р.А. Райтмайром — химиком из компании Standard Oil of Ohio (США). В 1971 г. японская компания Nippon Electronic Company разработала водно-электролитные конденсаторы по лицензии Standard Oil of Ohio для энергосберегающих устройств в электронике. Это приложение рассматривалось как начало коммерческого применения электрохимических конденсаторов, или суперконденсаторов. Сегодня многие компании, такие как TESLA, Maxwell Technologies, Panasonic, Nesscap, EPCOS, NEC, ELNA и TOKIN, вкладывают значительные средства в разработку и совершенствование СК [19–21].

Наиболее часто встречаются на практике симметричные СК, строение и принципиальная схема которых показаны на рис. 5. Эти устройства, как правило, состоят из двух погружённых в электролит электродов с

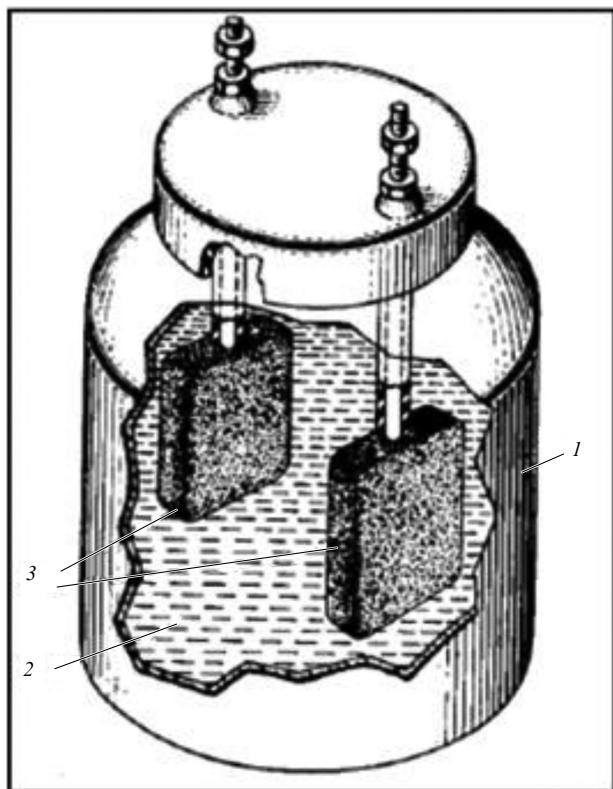


Рис. 4. Электрохимический конденсатор Беккера: изолирующий слой (1), кислотный электролит (2) и пористые углеродные электроды (3) [19].

развитой поверхностью, разделённых пористой мембраной (сепаратором). Задача последнего заключается в предотвращении электрического контакта между разноимённо заряженными электродами.

Как следует из рис. 5, СК работают на основе обратимой адсорбции разноимённо заряженных ионов на поверхности электрода при приложении к ним разности потенциалов, в результате чего на границе электрод/электролит образуется двойной электрический слой.

Простые оценки позволяют объяснить большую электрическую ёмкость (и соответственно большую запасаемую электроэнергию) у СК по сравнению с традиционными электростатическими конденсаторами. Ёмкость C обычного конденсатора, состоящего из диэлектрика (изолятора), помещённого между двумя металлическими пластинами, определяется по фор-

муле

$$C = \frac{Q}{V} = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{d}, \quad (4)$$

где Q — электрический заряд, V — электрический потенциал, ε — диэлектрическая постоянная среды, разделяющей заряды, ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, S — площадь металлической пластины, d — расстояние между пластинами [23].

Фактически СК, в котором на каждой границе электрод/электролит образуется двойной электрический слой, можно рассматривать как два последовательно соединённых конденсатора (рис. 5б). Следовательно, общая ёмкость суперконденсатора (C_{sc}) определяется следующим уравнением [4, 24, 25]:

$$\frac{1}{C_{sc}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad (5)$$

где C_1 и C_2 — ёмкости двух электродов.

Расстояние между зарядами в двойном электрическом слое (d), как уже отмечалось, обычно составляет несколько нанометров ($\sim 10^{-9}$ м), а удельная поверхностная площадь пористых электродов (S) может достигать $1000 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и более, параметр S/d для СК может достигать значений порядка 10^{12} м г^{-1} . Это приводит к тому, что значения удельной электрической ёмкости C_{sc} для суперконденсаторов могут достигать $10\text{--}100 \text{ Ф г}^{-1}$. Для сравнения, классические конденсаторы имеют значения S/d в интервале $10\text{--}10^3 \text{ м г}^{-1}$, а их удельные ёмкости — в интервале $10^{-12}\text{--}10^{-6} \text{ Ф г}^{-1}$.

Энергия конденсатора E зависит от электрической ёмкости C и пропорциональна квадрату напряжения U ; она определяется следующей формулой:

$$E = \frac{1}{2} CU^2. \quad (6)$$

На основе формулы (6) также можно сделать сравнительную оценку количества энергии, которое могут сохранить классические конденсаторы и СК. Для электростатических конденсаторов напряжение U строго лимитировано электростатической устойчивостью изолятора и обычно не превышает 100 В. Таким образом, их удельная энергетическая ёмкость находится в пределах от 10^{-9} до $10^{-2} \text{ Дж г}^{-1}$. Рабочее напряжение СК в основном зависит от природы электролитов. Самое низкое рабочее напряжение имеют СК с водными электролитами, оно обычно не превышает 1,23 В — значение

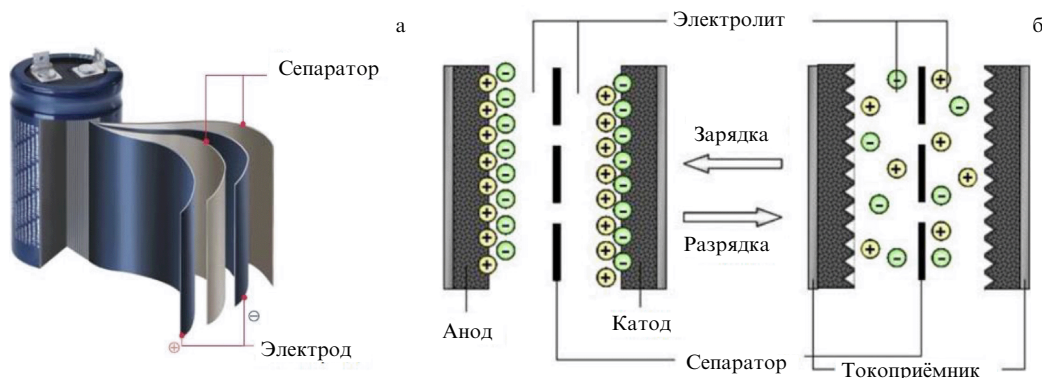


Рис. 5. Строение СК (а) и распределение зарядов в СК в заряженном и разряженном состояниях (б) [22].

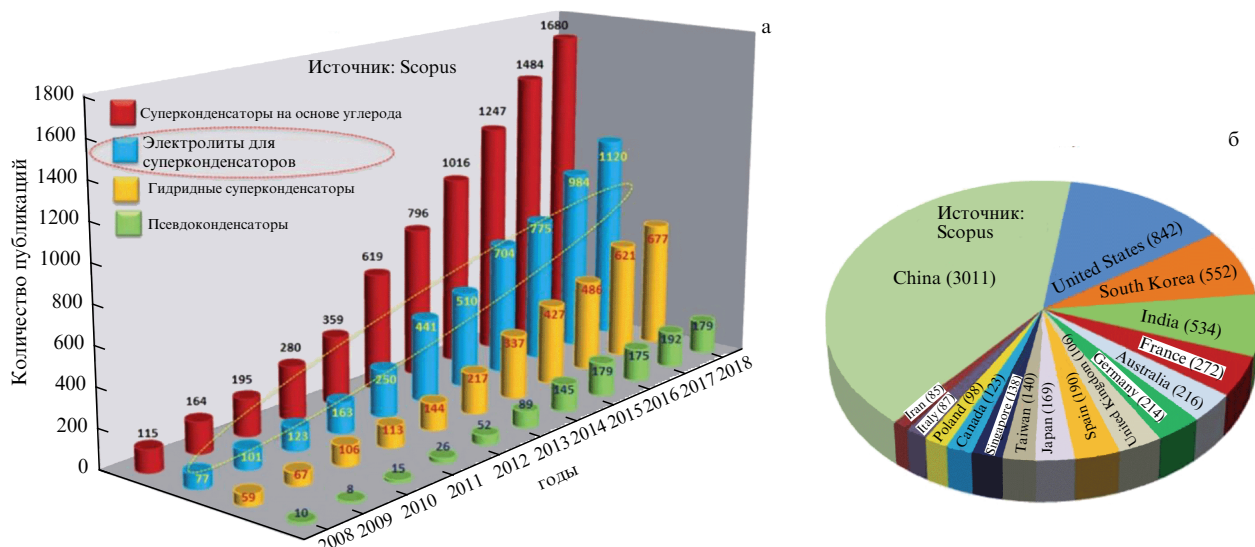


Рис. 6. (а) Общее количество опубликованных в литературе исследований, связанных с углеродными суперконденсаторами, электролитами для суперконденсаторов, гибридными суперконденсаторами и псевдоконденсаторами с 2008 по 2018 гг. (б) Распределение публикаций, касающихся электролитов для суперконденсаторов, по странам [26].

напряжения, при котором происходит электролиз воды. Соответственно удельная энергетическая ёмкость таких устройств может достигать значений $7-80 \text{ Дж г}^{-1}$. Энергия, сохраняемая в СК с неводными электролитами, может быть больше в 3–4 раза.

3. Электролиты для суперконденсаторов

Выбор электролита является важной задачей, определяющей условия функционирования суперконденсатора. Разработка оптимальных электролитов для суперконденсаторов вызывает большой интерес исследователей во всём мире. На рисунке 6 показано общее количество опубликованных в литературе исследований, связанных с углеродными суперконденсаторами, электролитами для суперконденсаторов, гибридными суперконденсаторами и псевдоконденсаторами с 2008 по 2018 гг. и распределение публикаций, касающихся электролитов для суперконденсаторов, по странам. Как видно, вклад учёных РФ в развитие исследований и разработок в области СК пренебрежимо мал.

Известные на сегодняшний день электролиты, используемые в СК, можно разделить на три группы: водные, органические электролиты и ионные жидкости. Данная классификация основана на природе растворителей. Два первых электролита получают при использовании водных и органических растворителей, в то время как в состав ионных жидкостей растворитель не входит.

Помимо перечисленных электролитов, известны и гель-полимерные и редокс-активные электролиты. Твёрдые или квазитвёрдые тела также рассматриваются как перспективные электролиты для СК [27, 28]. На рисунке 7 представлена классификация электролитов.

3.1. Водный электролит

Водные электролиты можно разделить на кислотные, щелочные и нейтральные растворы, в которых наиболее часто используемыми компонентами являются H_2SO_4 , KOH и Na_2SO_4 . Концентрация таких электролитов часто варьируется в пределах от 0,5 до 6 М [29].

В силу большой диэлектрической проницаемости воды (около 80 при комнатной температуре) в сочетании с большой поляризуемостью молекулы H_2O СК на основе водных электролитов характеризуются весьма высокими значениями удельной ёмкости. Кроме того, молекула воды имеет значительно меньшие размеры, чем молекулы органических растворителей. Высокая подвижность ионов H^+ и OH^- обеспечивается благодаря их относительно малым размерам и механизму "цепного" переноса (цепной перенос ионов H^+ (протонов) и OH^- (гидроксид-ионов) осуществляется в водных растворах, где они перемещаются от одной молекулы воды к другой через серию промежуточных шагов). В случае протонов (H^+) это происходит благодаря образованию ионов гидроксония (H_3O^+), которые передают протон следующей молекуле воды, создавая новый ион H_3O^+ . Подобный процесс осуществляется также и для ионов OH^- , что способствует их высокой подвижности в водных растворах и, как следствие, более высокой проводимости водного электролита и мощности тока в цепи СК на основе водных электролитов по сравнению с

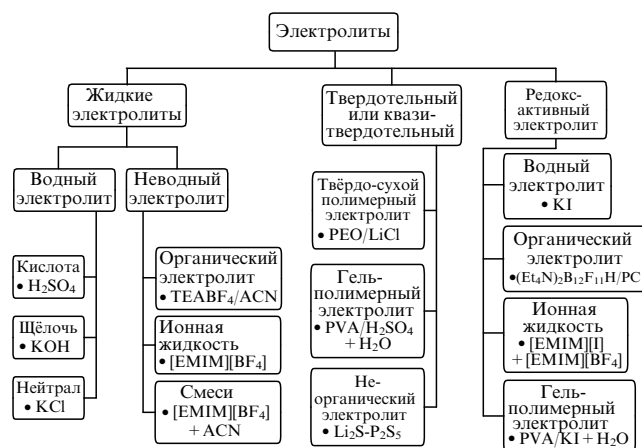


Рис. 7. Классификация электролитов для суперконденсаторов [28, 29].

неводными. Кроме того, водные электролиты могут быть приготовлены и использованы без строгого контроля процессов и условий приготовления. Их относительно низкая стоимость также является большим преимуществом.

К существенному недостатку водных электролитов, ограничивающему их применение, можно отнести невысокое значение максимально допустимого напряжения (1,23 В), при превышении которого происходит электролиз воды. Как уже было отмечено, этот параметр непосредственно влияет на значения удельной энергии и мощности СК. Чем выше напряжение, тем выше значения этих параметров. Однако были разработаны нейтральные электролиты, которые, в отличие от кислотных и щелочных электролитов, допускают более широкий диапазон изменения максимального напряжения, достигающего значений 2,0–2,3 В. Преимуществами нейтральных электролитов также являются их меньшее коррозионное действие и большая безопасность. Представителями данного класса электролитов для СК являются соли лития (LiCl , Li_2SO_4 и LiClO_4), натрия (NaCl , Na_2SO_4 и NaNO_3), калия (KCl , K_2SO_4 и KNO_3), кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) и магния (MgSO_4) [29].

3.2. Органические электролиты

По сравнению с водными электролитами органические электролиты могут обеспечивать диапазон напряжений до 3,5 В. Это большое преимущество органических электролитов над водными. В качестве растворителя для органических электролитов чаще всего используют ацетонитрил и пропиленкарбонат. Ацетонитрил способен растворить большее число солей по сравнению с другими растворителями, но при этом он обладает токсичностью и имеет вредное экологическое воздействие. Более безвредными и экологичными являются электролиты на основе пропиленкарбоната. Наряду с этим, они обладают широким диапазоном изменения напряжения, широким температурным интервалом работы, а также хорошей проводимостью. Кроме того, в качестве электролитов для СК также используют органические соли, в частности тетрафторборат тетраэтиламмония, тетрафторборат тетраэтилфосфония и тетрафторборат триэтилметиламмония. Соли, у которых структура менее симметрична, как правило, обладают более низкой энергией кристаллической решётки (crystal-lattice energy) и повышенной растворимостью. Однако следует отметить, что органические электролиты, как правило, не должны содержать больше 3–5 ppm воды. В противном случае напряжение СК будет значительно снижено [8].

Помимо токсичности, существенным недостатком неводных электролитов является относительно низкая диэлектрическая проницаемость, что приводит к меньшему значению ёмкости СК по сравнению с СК на водных электролитах. Кроме того, более высокая вязкость неводных электролитов обуславливает меньшую подвижность ионов и повышенное внутреннее сопротивление СК. Они часто теряют работоспособность в условиях низких температур, как, например, электролиты на основе пропиленкарбоната [8, 29].

3.3. Ионные жидкости

Ионные жидкости обычно определяют как соли с температурой плавления ниже 100 °С, состоящие исключи-

тельно из ионов [29]. Такие жидкости обычно содержат крупные асимметричные органические катионы и неорганические или органические анионы. В отличие от классических неводных электролитов, ионные жидкости обладают высокой термостабильностью (до 300 °С) и высоким значением допустимого напряжения (до 4,5 В) [30]. К недостаткам ионных жидкостей относится их высокая стоимость, относительно низкая проводимость и высокая вязкость. Последние приводят к увеличению внутреннего сопротивления СК, что определяет более низкую удельную мощность. Такие недостатки существенно ограничивают промышленное использование СК на основе ионных жидкостей. Известна небольшая группа протонных ионных жидкостей, которые содержат в качестве анионов формиат, нитрат или лактат. Эти жидкости имеют высокую диэлектрическую проницаемость. Однако возможность их использования в СК в качестве электролита практически не исследована, что, вероятно, является следствием высокой стоимости и малой электрохимической стойкости анионов в органических нефторированных кислотах [29].

4. Электродные материалы для суперконденсаторов

Другой важной задачей при проектировании суперконденсаторов является выбор электродных материалов. Структура электродного материала влияет не только на электрическую ёмкость, но и на энергетическую плотность и мощность устройства. Электродные материалы суперконденсаторов можно разделить на три основные группы: материалы для двухслойных суперконденсаторов, материалы с псевдоёмкостью и проводящие полимеры в составе электродных материалов.

4.1. Материалы для двухслойных суперконденсаторов

В качестве материалов с двухслойной ёмкостью распространены преимущественно различные модификации углерода [19]. К таким материалам относятся углеродные нанотрубки, графен, оксид графена и наноструктурированный графит. Указанные структуры обладают большой удельной площадью поверхности, доступностью и устоявшимися технологиями производства электродов. Поскольку механизм накопления энергии при использовании углеродных материалов основан на формировании электрохимического двойного слоя, образующегося на границе между электродом и электролитом, ёмкость в основном зависит от площади поверхности, доступной для ионов электролита. Важными факторами, влияющими на электрохимические характеристики СК на основе углеродных материалов, являются удельная площадь поверхности, форма и структура пор, распределение пор по размерам, функциональность поверхности и электропроводность. Высокая удельная поверхность углеродных наноматериалов определяет их существенную способность к накоплению заряда на границе раздела электрода и электролита.

Характеристики некоторых углеродных материалов, часто используемых в качестве электродов для суперконденсаторов, представлены в табл. 2.

У каждого углеродного материала имеются достоинства и недостатки. Выигрыш в функциональных свойствах материала может сопровождаться трудностью его получения и, как следствие, его высокой стоимостью.

Таблица 2. Характеристики углеродных материалов для суперконденсаторов

Углеродный материал	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	Удельная ёмкость, Ф г^{-1}	Литература
Активированный уголь	~ 2000	94–413	[31]
Активированное углеродное волокно	~ 1200	60–300	[31]
Углеродный аэрогель	400–1000	100–125	[32, 33]
Углеродные нанотрубки	120–1035	15–135	[32, 33]
Материалы на основе графена	< 1500	14–264	[33]

Ярким примером таких материалов являются углеродные нанотрубки. Благодаря уникальной трубчатой пористой структуре и высоким электрическим характеристикам, их использование способствует значительному увеличению плотности энергии СК. Однако существенным недостатком углеродных нанотрубок является высокая стоимость производства, которая значительно ограничивает их применение в промышленном масштабе. Другим примером служит графен, который представляет собой двумерную углеродную наноструктуру. Имея большую удельную площадь поверхности и высокую проводимость, он одновременно легко мнётся, что вызывает трудность при изготовлении электрода. Трёхмерные углеродные материалы, в том числе активированный уголь и углеродный материал, изготовленный по шаблону, являются перспективными благодаря большой удельной поверхности и наличию многочисленных развитых пор. Однако из-за присутствия большого числа микропор в них и невысокой проводимости, величина удельной ёмкости таких материалов меньше, чем при использовании углеродных нанотрубок и графена [34, 35].

Следует отметить, что на сегодняшний день в производстве коммерческих СК в качестве электродного материала используют в основном активированный уголь. Процесс его получения включает различные физико-химические и активационные стадии.

Согласно классификации международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), углеродные материалы в зависимости от размера пор делятся на микропористые ($< 2 \text{ нм}$), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые ($> 50 \text{ нм}$) [36].

При слишком маленьком размере пор углеродного материала диффузия сольватированных ионов затруднена в порах, что, в свою очередь, вызывает уменьшение внутренней эффективной поверхности пор для формирования двойного электрического слоя. Это особенно выражено в случае, когда размер ионов является относительно большим. Наоборот, большие поры легко доступны для ионов, однако в этом случае общая площадь поверхности пор оказывается значительно ниже. Таким образом, для электродов СК более целесообразно применять углеродные материалы с мезопорами, нежели микропористые и макропористые структуры.

4.2. Материалы с псевдоёмкостью

Среди псевдоёмкостных материалов наиболее широко исследованными являются оксиды. В общем случае оксиды металлов могут обеспечить более высокую

плотность энергии для СК, чем обычные углеродные материалы. Это связано с тем, что существенный вклад в ёмкость СК вносят окислительно-восстановительные реакции оксидов металлов.

Среди оксидов металлов-кандидатов для электрода СК наиболее изученным является RuO_2 . Поведение RuO_2 в водных растворах было тщательно исследовано, величина удельной ёмкости конденсатора с серной кислотой в качестве электролита составила приблизительно 750 Ф г^{-1} . Следует отметить, что в таких СК вклад ёмкости двойного электрического слоя составляет всего примерно 10 % [8]. Другими перспективными материалами для электродов СК являются оксиды переходных металлов, такие как NiO , MnO_2 , Co_2O_3 , Co_3O_4 , V_2O_5 и др. [8]. Однако нерешённой задачей при использовании таких оксидов в качестве электродного материала является создание на электродах поверхности с высокой величиной активности. Кроме того, существенным недостатком, ограничивающим возможности широкого применения оксидов металлов в качестве электрода СК, является их высокая цена.

4.3. Проводящие полимеры в составе электродных материалов

Ещё один класс материалов, используемых в СК, — проводящие полимеры. К преимуществам электропроводящих полимеров следует отнести сравнительно низкую стоимость и простоту синтеза, стойкость к окислению на воздухе и более высокую электропроводность по сравнению с используемыми в электродах оксидами переходных металлов. Среди них первые места занимают такие проводящие полимеры, как полианилин, полипиррол и политиофен. СК с использованием полианилина (PANI) в составе электродных структур демонстрируют высокую удельную ёмкость до $233–1220 \text{ Ф г}^{-1}$ [8].

Существенным недостатком проводящих полимеров является то, что они нестабильны в процессах зарядки/разрядки. Это связано с механической деградацией электрода и ухудшением электрохимических характеристик в результате циклирования. Например, для электродов на основе полипиррола удельная ёмкость может уменьшиться на 50 % после 1000 циклов зарядки/разрядки [8].

Следует отметить, что в настоящее время активно ведутся исследования композитных электродных материалов. Например, для композитов PANI с оксидом графена величина удельной ёмкости может достигнуть значений от 210 до 1130 Ф г^{-1} . В последнее время значительное внимание уделяется исследованию свойств гибридных структур оксида марганца с различными углеродными материалами (активированными углями, углеродными аэрогелями, углеродными нанотрубками, графеном и т.д.) [8].

5. Графен как электродный материал

Графен, впервые выделенный в 2004 г. [128] и представляющий собой аллотропную модификацию углерода, привлекает к себе быстрорастущее внимание. Благодаря своей уникальной структуре графен обладает некоторыми замечательными свойствами, такими как большая удельная площадь поверхности, высокая электропроводность, высокая химическая и термическая стабильность,

большая гибкость и отличные механические свойства. Эти уникальные свойства делают графен хорошим материалом для хранения энергии в суперконденсаторах.

5.1. Структура графена

Графен, по определению, представляет собой плоскую двумерную гексагональную структуру толщиной в один атом, в которой атомы взаимодействуют друг с другом посредством sp^2 -связей. Из четырёх электронов внешней оболочки каждого атома углерода в графеновом листе три занимают гибридные орбитали sp^2 -комбинации орбиталей s , p_x и p_y , которые образуют σ -связь и обеспечивают стабильность графена. Как показано на рис. 8, длина этих связей составляет около 0,142 нм. Оставшийся электрон занимает p_z -орбиталь, образуя π -связь, ориентированную перпендикулярно плоскости решётки и отвечающую за проводимость графена и другие его электронные свойства [37].

На рисунке 9 представлены связи каждого атома углерода в решётке графена.

Графен можно рассматривать как исходную структуру всех других размерных углеродных материалов, включая свёрнутые 0D-фуллерены, свёрнутые 1D-нанотрубки и сложенный 3D-графит, как показано на рис. 10 [39, 40].

Толщина графенового листа оценивается значением 0,35 нм, что составляет 1/200000 диаметра человеческого волоса. Тем не менее структура графена весьма стабильна. Связь между атомами углерода достаточно прочная, чтобы выдерживать внешнее воздействие. Электронные свойства графенового листа в значительной степени зависят от структуры его границы. Различают структуры границ трёх типов: кресло, зигзаг и произвольный угол ориентации границы по отношению к оси графенового листа (рис. 11). Разнообразие структуры границ приводит к различному характеру проводимости. Графеновая нанолента с зигзагообразной границей

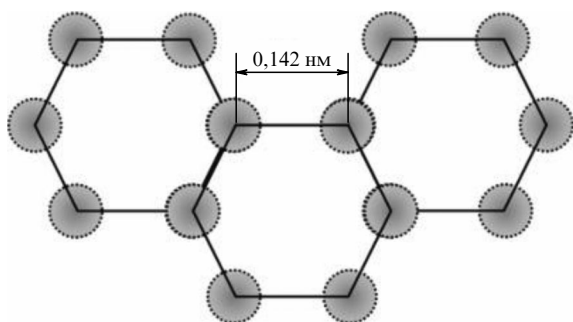


Рис. 8. Гексагональная структура графена [37].

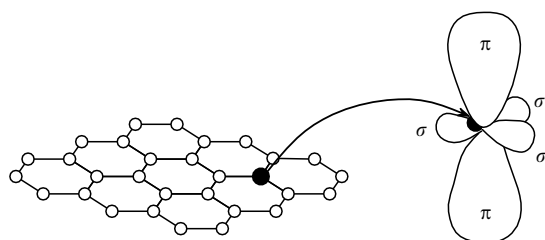


Рис. 9. Связи каждого атома углерода в решётке графена [38].

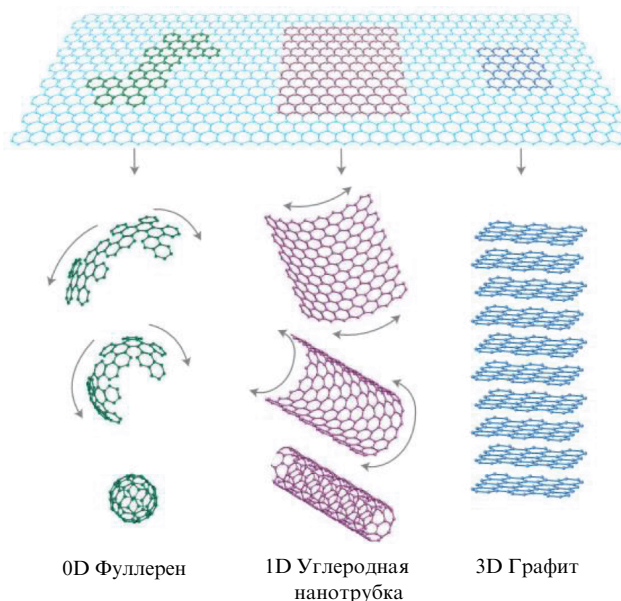


Рис. 10. Графен как двумерный строительный материал для углеродных материалов всех других размерностей [39].

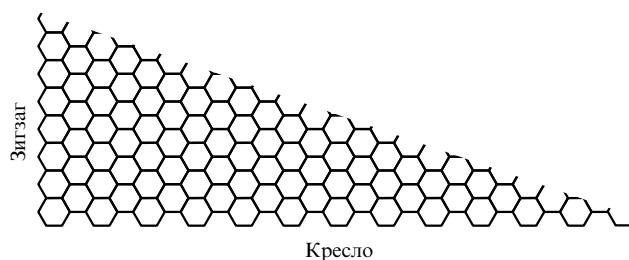


Рис. 11. Типы границ графеновой наноленты [37].

обычно ведёт себя как металл, тогда как нанолента с кресельной границей может проводить электричество, как металл или полупроводник, в зависимости от её ширины [37].

5.2. Свойства графена

Среди различных кандидатов на электроды для суперконденсаторов графен привлекает всё большее внимание благодаря своим выдающимся свойствам. Его высокий потенциал в качестве электрода суперконденсатора следующего поколения обусловлен тремя основными особенностями.

- Графен обладает наибольшей известной удельной поверхностью $2630 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [41] и достаточно низкой плотностью $2,28 \text{ г см}^{-3}$ [42]. Благодаря этим характеристикам, материал одновременно имеет высокую способность к плотной упаковке и очень большую удельную поверхность для взаимодействия электронов и ионов.

- Графен отличается превосходной электропроводностью и очень высокой подвижностью электронов, которая может достигать $200000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре [40, 43, 44], что обеспечивает быстрый перенос электронов и ионов через различные границы раздела устройства (электрод/электролит и электрод/токоприёмник). Также благодаря высокой электропроводности графен может действовать одновременно как активный материал и токоприёмник, что позволяет

избежать использования дополнительных материалов, таких как связующие и добавки.

• Графен также демонстрирует высокую механическую прочность с модулем Юнга ~ 1 ТПа и обратимой деформацией до 25 % [45] при сохранении высокого значения удельной ёмкости, что делает его пригодным для применения в гибкой электронике и печатной электронике.

Графен состоит только из одного атомного слоя углерода, поэтому он сверхтонкий и сверхлёгкий, что является его преимуществом. Его планарная плотность составляет $0,77 \text{ мг м}^{-2}$. Как показано на рис. 8, элементарная структура графена представляет собой гексагональное углеродное кольцо площадью $0,052 \text{ нм}^2$. В такой структуре каждый атом в вершине принадлежит трём единичным кольцам. Благодаря толщине в один атом графен имеет очень высокую прозрачность — 97,7 %, т.е. он поглощает только 2,3 % видимого света [46].

5.3. Методы получения графена

Для производства графена используются различные методы (см., например, обзор [129]), такие как механическое расслоение графита, широко известное как метод скотча [40], и химическое осаждение паров (CVD) [47, 48]. Однако оба указанных метода не подходят для получения графена в макроскопических количествах из-за низкой производительности и высоких производственных затрат. Альтернативой этих методов, открывающей возможность для производства больших количеств графена, является восстановление оксида графена. Среди всех методов восстановления у исследователей популярны химическая и термическая обработки благодаря относительной простоте реализации и хорошему качеству конечного продукта. Поскольку метод химического восстановления требует использования токсичных и экологически вредных химических соединений, метод термического восстановления, который отличается относительной простотой процедуры и не требует использования ядовитых химических соединений, является наиболее предпочтительным [49, 50].

Оксид графена и графен различаются по структуре. Это различие в основном связано с наличием большого количества функциональных групп кислорода, включая эпоксид ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), кислород с одинарной связью ($\text{C}-\text{O}$), гидроксильные ($\text{C}-\text{OH}$) и карбонильные ($\text{C}=\text{O}$) группы [41, 51], присоединённые к углеродным плоскостям и структурным дефектам внутри этой плоскости. Оксид графена практически не проводит электричество. При восстановлении оксида графена частично восстанавливается желаемая структура и свойства графена за счёт удаления функциональных групп, а также частичного устранения структурных дефектов. Различные процессы восстановления приводят к различным свойствам восстановленного оксида графена, что, в свою очередь, влияет на конечные характеристики материала. Температура играет важнейшую роль в термическом восстановлении оксида графена, поскольку от неё напрямую зависит качество конечного продукта. Слишком быстрое увеличение температуры термообработки вызывает взрывообразное разрушение материала, поэтому скорость нагрева должна быть ограничена значением порядка 1 К мин^{-1} [52].

Внезапное изменение температуры вызывает тепловой удар, и из решётки оксида графена удаляются

функциональные группы в виде водяного пара, CO и CO_2 . Выделение газов создаёт давление между соседними слоями оксида графена, что является ключевым фактором отшелушивания. Согласно уравнению состояния, давление 40 МПа создаётся при 300°C , а при 1000°C давление возрастает до 130 МПа [53], тогда как оценка константы Гамакера предсказывает, что для отшелушивания графенового слоя требуется давление всего 2,5 МПа [53]. При температуре от 140 до 180°C доминирует процесс испарения интеркалированных молекул воды, тогда как при повышении температуры до 180 – 600°C происходит удаление основных карбоксильных групп. В интервале температур 600 – 800°C происходит удаление всех остаточных карбоксильных и частично гидроксильных групп. Дальнейшее повышение температуры примерно до 1000°C приводит к удалению остаточных гидроксильных и частично эпоксидных групп, что приводит к образованию большого количества структурных дефектов, вызванных плоскостным $\text{C}=\text{C}$ -растрескиванием [54]. Кроме того, сообщалось, что соотношение C/O составляет менее 7 для температуры нагрева менее 500°C , и это соотношение увеличивается до более 13, когда температура нагрева достигает 750°C [55].

Помимо температуры отжига, атмосфера отжига также важна для термического восстановления оксида графена. Поскольку скорость реакции окисления кислородом резко увеличивается при высоких температурах, во время отжига следует исключить газообразный кислород. По этой причине восстановление отжигом обычно проводят в вакууме [56], в инертной среде [57] или восстановительной атмосфере [57–60]. Эксперименты [57] показывают, что ключевым моментом для восстановления оксида графена является качественный вакуум ($< 10^{-5}$ Торр), в противном случае плёнки легко разрушаются в результате реакции с остаточным кислородом в системе. Это же условие следует учитывать и в инертной атмосфере. Поэтому для поглощения остаточного кислорода добавляется газ-восстановитель, такой как H_2 . Кроме того, благодаря высокой восстановительной способности водорода при повышенных температурах восстановление оксида графена может быть реализовано в атмосфере H_2 при относительно низкой температуре. Оксид графена хорошо восстанавливается при 450°C в течение 2 ч в смеси Ar/H_2 (1:1) с итоговым соотношением C/O 14,9 и электропроводностью около 10^3 См см^{-1} [49]. Восстановление оксида графена приводит к повышению электропроводности в результате удаления кислородсодержащих групп. Резкий скачок проводимости происходит в интервале температур 150 – 200°C , где проводимость изменяется примерно на пять порядков величины от 10^{-3} до 100 См м^{-1} . Максимальное значение проводимости (около 3500 См м^{-1}), достигнутое при температуре 800°C , примерно на порядок ниже эталонного значения проводимости графита. Однако нагрев образцов до 800°C приводит к снижению их плотности примерно в 2,4 раза (с 1,2 до $0,5 \text{ г см}^{-3}$). Если учитывать, что плотность восстановленного оксида графена, обработанного при 800°C , составляет около $0,5 \text{ г см}^{-3}$, что примерно в 4,5 раза ниже плотности кристаллического графита ($2,2 \text{ г см}^{-3}$), то получим, что эта проводимость в расчёте на один слой всего в два раза ниже, чем значение проводимости графита [61].

Основным недостатком метода получения графена, основанного на термическом восстановлении оксида графена, является то, что нагревание повреждает пластинки графена, так как при нагревании между слоями графена накапливается давление и выделяется диоксид углерода. Помимо повреждения структуры графена, это также приводит к уменьшению массы оксида графена примерно на 30 %, что создаёт дефекты и вакансии. Кроме того, это может повлиять на механическую прочность получаемого графена [62].

5.4. Графен в качестве электродного материала

Новаторская работа по использованию графена в качестве электрода СК была проведена Stoller и его группой [41]. Они применили химически модифицированный графен (CMG), полученный методом механического расслоения, в качестве электродного материала и обнаружили, что его удельная ёмкость составляет 135 и 99 Ф г^{-1} в водных и органических электролитах соответственно. На рисунке 12а показано изображение в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) поверхности частиц агломерата. Рисунок 12б представляет собой изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), на котором показаны отдельные листы графена, выступающие от внешней поверхности. На рисунке 12в показаны два СЭМ-изображения (низкое и высокое увеличение) поверхности готового электрода. На рисунке 12г дана схема двухэлектродной испытательной ячейки суперконденсатора и сборки приспособления.

В последнее время исследователей привлекает возможность создания и использования различных структур на основе графена. Недавние исследования сосредоточены на электродных материалах на основе графена в соответствии с их макроструктурной сложностью, т.е. нульмерными (0D) (отдельно стоящие графеновые точки и частицы), одномерными (1D) (волокнистые и нитевидные структуры), двумерными (2D) (графены и плёнки на основе графена) и трёхмерными (3D) (графеновые пены и композиты) [63]. Далее кратко рассматриваются подобные структуры и обсуждается возможность их использования в качестве элементов СК.

5.4.1. Графеновые точки и порошки в качестве электродов суперконденсатора.

Графеновые точки и частицы могут быть получены путём химического расслоения графита до оксида графена с последующим контролируемым восстановлением оксида графена (с помощью восстановителя, такого как гидразин-гидрат). Полученные частицы графена легко агломерируются, а восстановленный оксид графена становится гидрофобным в результате последующего восстановления, что влияет на дальнейшую обработку в воде или водных растворах. Напротив, оксид графена является уникальным амфифилом с отрицательно заряженными гидрофильными краями и гидрофобной базальной плоскостью. Этот уникальный характер открывает возможность избирательного взаимодействия оксида графена с определёнными поверхностно-активными веществами (ПАВ), способствуя тем самым регулированию амфифильности оксида графена и контролю сборки восстановленного оксида графена.

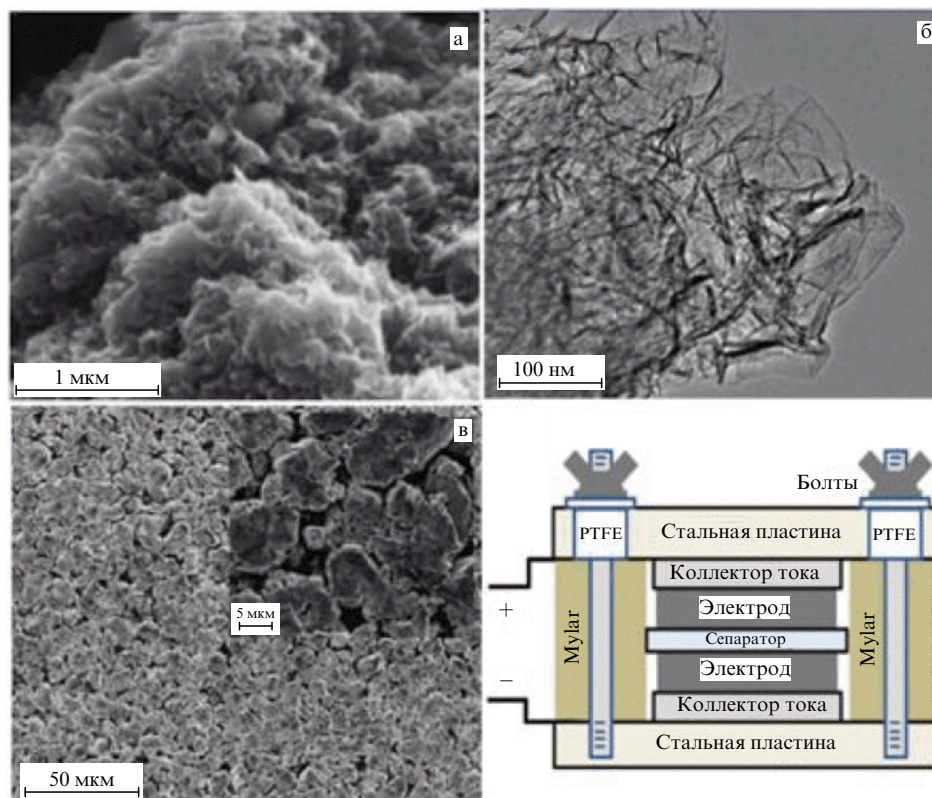


Рис. 12. (а) СЭМ-изображения поверхности частиц CMG, (б) ПЭМ-изображения, показывающие отдельные листы графена, выступающие от поверхности частиц CMG, (в) СЭМ-изображения поверхности электрода из частиц CMG с низким и большим увеличением (вставка), (г) схема сборки ячейки [41].

Таблица 3. Характеристики различных суперконденсаторов на основе графена, стабилизированного поверхностно-активными веществами

Электродный материал	Поверхностно-активное вещество	Электролит	Условия тестирования	Ёмкость, $\Phi \text{ г}^{-1}$	Литература
Графен, стабилизированный поверхностно-активными веществами	ТВАОН	2М H_2SO_4	1 А г^{-1}	194	[64]
	СТАВ			116	
	SDBS			159	
Графен/полианилин, стабилизированный поверхностно-активным веществом	ТВАОН	2М H_2SO_4	0,2 А г^{-1}	526	[65]
	SDBS			480	

Zhang и др. [64] исследовали материалы на основе графена, стабилизированные поверхностно-активными веществами, такими как гидроксид тетрабутиламмония (ТВАОН), бромид цетилтриметиламмония (СТАВ) и додецилбензолсульфонат натрия [64, 65]. Они обнаружили, что листы восстановленного оксида графена могут интеркалироваться поверхностно-активными веществами. Удельная ёмкость 194 Ф г^{-1} была получена из стабилизированного ТВАОН графена в качестве электрода суперконденсатора при плотности тока 1 А г^{-1} , что частично связано с уменьшением степени ориентации восстановленного оксида графена и увеличением смачиваемости в присутствии интеркаляции ПАВ. Кроме того, модификация поверхностно-активным веществом позволяет гомогенно диспергировать восстановленный оксид графена в водных растворах. В таблице 3 представлены результаты тестирования суперконденсаторов на основе графена, стабилизированного поверхностно-активными веществами.

Несмотря на то что электроды суперконденсаторов, изготовленные из порошков графена, обычно демонстрируют высокую плотность мощности благодаря большой удельной площади поверхности и хорошей проводимости, они характеризуются скромной величиной удельной ёмкости (около 200 Ф г^{-1}). Поэтому плотность энергии и общая производительность устройства, как правило, ограничены. Напротив, использование некоторых оксидов переходных металлов (MnO_2 , RuO_2 , NiO , Co_3O_4 и Fe_3O_4) или гидроксидов (Ni(OH)_2 и Co(OH)_2), а также электропроводящих полимеров (PANI, полипирролы и политиофены) приводит к более высокой удельной ёмкости в результате обратимых фарадеевских окислительно-восстановительных реакций на поверхности электрода. Материалы на основе углерода (графен) являются ключевыми электродными материалами в двухслойной ёмкости. Один из путей эффективного объединения двухслойной ёмкости и псевдоёмкости связан с разработкой гибридных электродов путём интеграции оксидов/гидроксидов металлов или проводящих полимеров с графеновой сеткой. В гибридных электродах графен функционирует как проводящий канал для переноса заряда, что улучшает общую проводимость, тогда как псевдоёмкость возникает из оксидов/гидроксидов металлов или проводящих полимеров.

Среди композитов с оксидами металлов широко исследовались композиты графен/ MnO_2 . В работе [66] Yang и др. разработали простой подход к получению гидротермально восстановленных композитов графен/ MnO_2 . Их экспериментальные результаты показывают, что композитные порошки графен/ MnO_2 имеют удельную ёмкость $211,5 \text{ Ф г}^{-1}$ при скорости сканирования потенциала 2 мВ с^{-1} и при этом около 75 % ёмкости

сохраняется после 1000 циклов зарядки/разрядки в 1 М электролите Na_2SO_4 . Dai и др. [67] синтезировали нанопластины Ni(OH)_2 на листах графена. Материал гибридного электрода обладает высокой удельной ёмкостью около 1335 Ф г^{-1} при плотности тока зарядки и разрядки $2,8 \text{ А г}^{-1}$ и около 953 Ф г^{-1} при $45,7 \text{ А г}^{-1}$, а также высокой плотностью мощности и плотности энергии. Эти композиты оксидов/гидроксидов металлов на основе графена были приготовлены путём восстановления оксида графена с последующей загрузкой псевдоёмкостных материалов. Однако превосходные электрические и поверхностные свойства графена не могут быть полностью использованы из-за агломерации частиц графена и недостаточного содержания микропор, необходимых для электрохимического хранения энергии [68].

С целью повышения проводимости и удельной площади поверхности композитов было разработано несколько процессов с использованием шаблонов. Yoon и др. [69] разработали метод синтеза полых графеновых шариков с применением наночастиц Ni в качестве шаблона. В этом методе использовался процесс науглероживания для облегчения переноса углерода в наночастицы никеля с помощью раствора полиола, после чего проводился термический отжиг для стимулирования сегрегации углерода, что приводило к образованию графенового слоя на поверхности наночастиц никеля. Полученные таким образом графеновые шарики сохраняют свою сферическую форму и дисперсию во время процесса термического отжига даже после удаления основного шаблона наночастиц никеля. Аналогичным образом Lee и др. в работе [70] осуществили массовое производство мезопористых графеновых наночастиц (MGB) с помощью метода химического осаждения из паровой фазы (CVD) с прекурсором. На рисунке 13 показано морфологическое развитие полимерных сфер и мезопористого графенового наночастицы, полученного методом прекурсора CVD. На рисунке 13а показаны практически однородные по размеру и морфологии сферы SPS-COOH (Sulfonated Poly(styrene-co-methacrylic acid)) диаметром около 250 нм. На вставке рис. 13б дано СЭМ-изображение одиночного мезопористого графенового шарика крупным планом. На рисунке 13в, г представлены мезопористые графеновые наночастицы со средним диаметром пор $4,27 \text{ нм}$ и удельной площадью поверхности $508 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Как видно на вставке рис. 13в, мезопористый графеновый наночастица содержит около семи слоёв с межслоевым расстоянием $0,34 \text{ нм}$. Суперконденсаторы с электродами из мезопористого графенового наночастицы демонстрируют удельную ёмкость 206 Ф г^{-1} и сохранение ёмкости более чем на 96 % после 10000 циклов.

Совсем недавно Park и др. [71] интегрировали графеновые нанолиты в структуру порошка микро/макрораз-

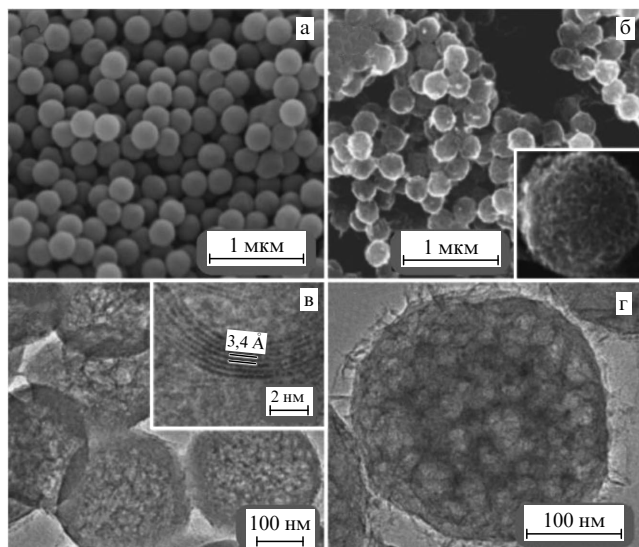


Рис. 13. СЭМ-изображения SPS-COOH (а) и мезопористых графеновых наночастиц (б), полученных методом CVD из образца (а), ПЭМ-изображения мезопористых графеновых наночастиц, сделанные вблизи краёв (в) и увеличенное изображение одиночного графенового шарика с мезопорами (г) [70].

мера. В их работе применялся процесс самосборки с помощью распыления для приготовления графеновых микросфер с использованием высокотемпературного органического растворителя. Полученный электрод суперконденсатора демонстрирует удельную ёмкость 151 Ф г^{-1} при скорости сканирования 10 мВ с^{-1} .

Исследования суперконденсаторов на основе графеновых точек и порошков обобщены в табл. 4, где приведены метод изготовления и значения ёмкости.

5.4.2. 1D-электродные материалы на основе графена (1D-волокна и нити на основе графена). Волокна и нити на основе графена имеют большой потенциал применения благодаря сочетанию таких преимуществ, как ограниченный объём, высокая гибкость и способность к плете-

нию, что обещает некоторые применения в суперконденсаторах следующего поколения для носимых и портативных устройств, а также электрических транспортных средств. Материалы на основе углерода, т.е. углеродные волокна, углеродные нанотрубки, графен и мезопористый углерод, могут быть преобразованы в различные формы волокон. Их также можно гибридизировать с избранными электроактивными материалами с фарадеевской псевдоёмкостью, т.е. с оксидами металлов, гидроксидами и проводящими полимерами (например, полипирролом, полианилином (PANI), поли(3,4-этилендиокситиофеном (PEDOT)).

Сообщалось о твёрдом электрохимическом конденсаторе, изготовленном из волокон восстановленного оксида графена, покрытых золотыми проволоками, демонстрирующем высокую удельную ёмкость $6,49 \text{ мФ см}^{-2}$ при довольно небольших потерях ёмкости (менее 1 %) даже при изгибе на 120° или скручивании в S-образную структуру. С целью снижения массы материала электродов Meng и др. [74] разработали полностью графеновый суперконденсатор, в котором золотые проволоки в качестве ядра были заменены на восстановленный оксид графена, а оболочка из графена была электрохимически нанесена на графеновый каркас. Полученные графеновые волокна имеют плотность $0,23 \text{ г см}^{-3}$, что в 7 и 86 раз ниже плотности обычных углеродных волокон ($> 1,7 \text{ г см}^{-3}$) и Au-проволоки (около 20 г см^{-3}) соответственно. Волокна, полностью состоящие из графена, обладают высокой электропроводностью и большой удельной площадью поверхности благодаря трёхмерным взаимопроникающим пористым сеткам графена. Подобные материалы, состоящие из графеновых волокон, могут при использовании гелевого электролита $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ быть положены в основу суперконденсаторов, которые обладают пружинными свойствами, высокими сжимаемостью и растяжимостью и имеют удельную ёмкость $1,2\text{--}1,7 \text{ мФ см}^{-2}$ [75]. Хотя полученные графеновые волокна лёгкие, очень гибкие и электропроводящие, однако их удельная площадь поверхности значительно ниже исходного значения для индивидуального волокна вследствие взаимодействия между отдельными

Таблица 4. Характеристики различных суперконденсаторов на основе графеновых точек и порошков

Электродный материал	Метод	Электролит	Условия тестирования	Ёмкость, Ф г^{-1}	Площадь поверхности, $\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$	Литература
Гидротермально восстановленный графен/ MnO_2	Окислительно-восстановительное осаждение	$1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	2 мВ с^{-1}	211,5	—	[66]
Ni(OH)_2 /графеновые листы	Гидротермальный	3 M NaCl	$2,8 \text{ А г}^{-1}$	1335	—	[67]
			$45,7 \text{ А г}^{-1}$	953	—	
Восстановленный оксид графена/ Co_3O_4	Химическое осаждение	6 M KOH	1 А г^{-1}	291	—	[68]
Мезопористые графеновые наночастицы	Химическое осаждение из паровой фазы	$1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	5 мВ с^{-1}	206	508	[70]
Графеновая микросфера	Глубокий прогрев с распылением	$1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	10 мВ с^{-1}	151	365	[71]
Fe_3O_4 /восстановленный оксид графена	Гидротермальный	1 M KOH	1 А г^{-1}	169	127,7	[72]
Восстановленный оксид графена/Pluronic F127	Гидротермальный, термический отжиг	6 M KOH	1 мВ с^{-1}	210	696	[73]

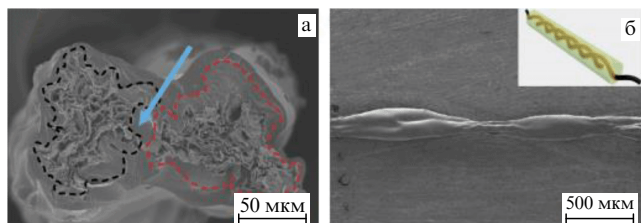


Рис. 14. СЭМ-изображения поперечного сечения (а) и вида сбоку (б) суперконденсатора на основе коаксиальных волокон [75].

графеновыми листами. Недавние исследования показали, что гибридные материалы, сочетающие 2D-листы графена с 1D-УНТ, обладают синергическим эффектом, что проявляется в заметном улучшении электропроводности, теплопроводности и механической гибкости по сравнению с любым из отдельных компонентов. В работе [76] Cheng и др. получили гибридные волокна УНТ/графен, обладающие удельной ёмкостью $1,2 - 1,3 \text{ мФ см}^{-2}$ со стабильными вольт-фарадными характеристиками ($C-V$) даже после 200 циклов изгиба в текстильных структурах. Однако вышеуказанные суперконденсаторы легко подвергаются короткому замыканию при контакте. Коу и др. [75] разработали процедуру сборки коаксиального мокрого прядения для непрерывного изготовления волокон графен/УНТ, обёрнутых карбоксиметилцеллюлозой натрия (СМС) (рис. 14). Оболочка из СМС эффективно предотвращает риск короткого замыкания. Благодаря большой удельной площади поверхности и эффективному транспорту ионов между электродами

достигается удельная ёмкость около 177 мФ см^{-2} . Стрелкой на рис. 14а показан гелевый электролит $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$, а на вставке рис. 14б дано схематическое изображение суперконденсатора на основе коаксиальных волокон.

Коаксиальные волокна использовались также в работе Коу и др. [75], где в качестве анода и катода тканевого суперконденсатора служили две отдельные сплетённые пряжи (рис. 15). Короткого замыкания волоконных электродов удалось избежать благодаря уникальной коаксиальной изолированной структуре с покрытием СМС. Тканевый суперконденсатор показал ёмкость 28 мФ при токе 10 мА (рис. 15в), что превышает соответствующие параметры коммерческих суперконденсаторов (25 мФ) [77]. Соответствующие кривые GCD не изменились при угле изгиба 180° вдоль трёх направлений (рис. 15в), что демонстрирует превосходную гибкость тканевых суперконденсаторов, сотканных из коаксиальных волокон.

Дальнейшее увеличение плотности энергии достигается в результате использования асимметричных суперконденсаторов на основе графеновых волокон. В работе [78] Wang и др. изготовили твердотельные суперконденсаторы, в которых в качестве анода и катода использовались титановые проволоки с покрытием Co_3O_4 и углеродное волокно-графен соответственно. Рабочее окно может быть увеличено до $1,5 \text{ В}$, в то время как плотность энергии повышена до $0,62 \text{ мВтч см}^{-3}$, а плотность мощности — до $1,47 \text{ Вт см}^{-3}$.

Хотя суперконденсаторы нитевого типа представляют большой интерес благодаря их высокой гибкости

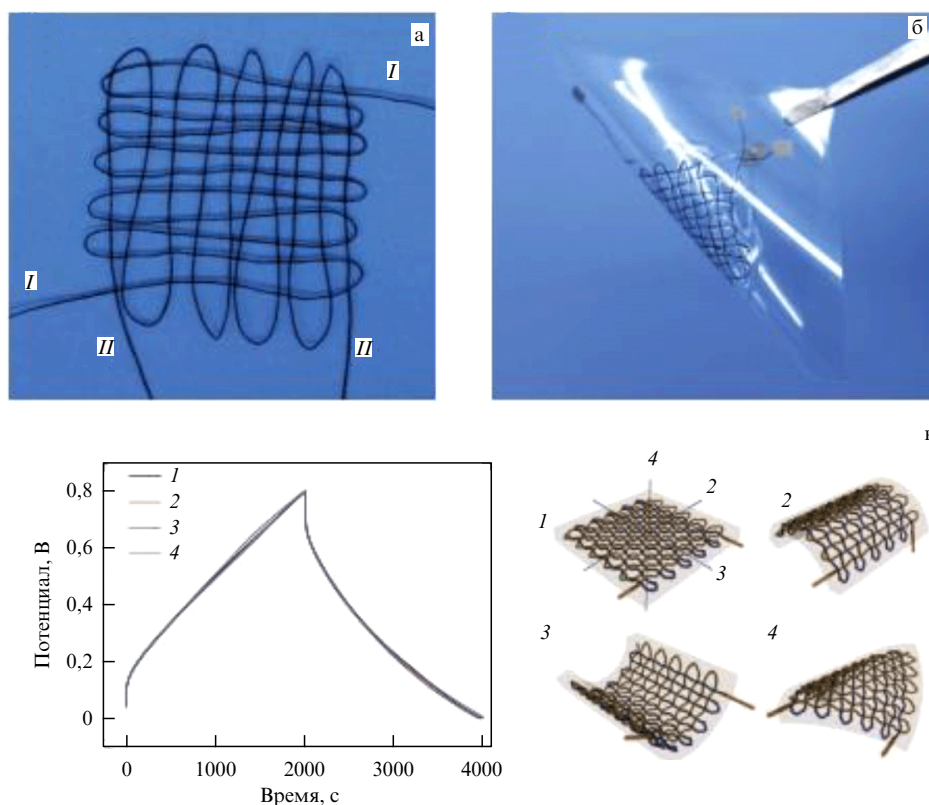


Рис. 15. (а) Ткань, сотканная из двух отдельных коаксиальных волокон. (б) Суперконденсатор на основе ткани, изготовленной из двух коаксиальных волокон. (в) Кривые GCD тканевого суперконденсатора (1 — исходный тканевый суперконденсатор без изгиба, 2, 3, 4 — тканевый суперконденсатор с углами изгиба 180° по трём направлениям) [75].

Таблица 5. Характеристики 1D-электродных материалов на основе графена в суперконденсаторах

Электродный материал	Метод	Электролит	Условия тестирования	Ёмкость	Площадь поверхности	Литература
Гибкое графеновое волокно	Прямой электрохимический	H ₂ SO ₄ /PVA гель	30 – 500 мВ с ⁻¹	1,2 – 1,7 мФ см ⁻²	—	[74]
Волокно УНТ/графен	Термическая обработка, химическое осаждение из паровой фазы	1М Na ₂ SO ₄	10 – 200 мкА см ⁻²	1,2 – 1,3 мФ см ⁻²	79,5 м ² г ⁻¹	[76]
Волокно графен/УНТ, нанотрубки обёрнуты карбоксиметилцеллюлозой натрия	Коаксиальное мокрое прядение	PVA/H ₃ PO ₄ гель	0,1 мА см ⁻²	177 мФ см ⁻²	—	[75]
		1М H ₂ SO ₄	0,1 мА см ⁻²	269 мФ см ⁻²		
Волокно из восстановленного оксида графена	Модифицированный метод Хаммерса, мокрое прядение	1М H ₂ SO ₄	1 А г ⁻¹	409 Ф г ⁻¹	2210 м ² г ⁻¹	[79]
			100 А г ⁻¹	56 Ф г ⁻¹		
Хлопковое волокно восстановленный оксид графена/Ni	Электрохимический электролиз, восстановление паров гидразина	1М Na ₂ SO ₄	87,9 мА см ⁻³	292,3 Ф см ⁻³	—	[80]
Однослойные углеродные нанотрубки/восстановленный оксид графена, легированный азотом	Гидротермальный, термическая обработка	1М H ₂ SO ₄	73,5 мА см ⁻³	305 Ф см ⁻³	396 м ² г ⁻¹	[81]
		PVA/H ₃ PO ₄	26,7 мА см ⁻³	300 Ф см ⁻³		

и способности к плетению, тем не менее всё ещё существуют некоторые проблемы, которые требуют дальнейших усилий для разработки устройства с высокой плотностью энергии и мощности. Будущая работа должна быть сосредоточена на уменьшении нежелательного разупорядочения листов графена и модуляции микропористых структур внутри графеновых нитей для разработки иерархически структурированных нанокомпозитных электродов.

Результаты исследований 1D-электродных материалов на основе графена в суперконденсаторах обобщены в табл. 5, где приведены метод изготовления и значения ёмкости.

5.4.3. 2D-электродные материалы на основе графена (2D-плёнки на основе графена). Среди 2D-плёнок на основе графена графеновая бумага привлекла большое внимание благодаря регулируемой толщине, структурной гибкости, лёгкому весу и электрическим свойствам, которые являются важными качествами, необходимыми для гибких суперконденсаторов. Как и в случае с другими материалами на основе графена, обработка тонких графеновых плёнок и бумаги затруднена из-за агломерации и разупорядочения листов графена, что может значительно уменьшить удельную площадь поверхности и ограничить диффузию ионов электролита между слоями графена [86–88]. Предпринимались многочисленные попытки преодоления этих факторов, например, добавление промежуточных слоёв, выращивание с использованием шаблонов и смятие графеновых листов [82–84].

Разделение с помощью подходящих промежуточных слоёв является эффективным методом улучшения укладки графеновых листов. Наиболее широко исследованные промежуточные слои включают углеродные материалы (например, углеродные частицы, УНТ), металлы (например, Pt, Au) или оксиды металлов (например, SnO₂), а также другие псевдоёмкостные материалы (оксиды переходных металлов, гидроксиды и проводящие полимеры). Wang и др. [85] разработали гибкую графе-

новую бумагу, включающую небольшие количества наночастиц технического углерода в качестве промежуточных слоёв между графеновыми листами. Это создаёт открытую структуру для накопления заряда и каналы для диффузии ионов, что приводит к значительному улучшению электрохимических характеристик (удельной ёмкости 138 Ф г⁻¹ в водном электролите при скорости сканирования 10 мВ с⁻¹ и потере только 3,85 % ёмкости после 2000 циклов при токе 10 А г⁻¹). В работе [86] Li и др. сообщили о создании гибкой бумаги из графеновой плёнки с использованием УНТ в качестве промежуточного слоя для предотвращения разупорядочения листов. Такая многослойная графеновая структура позволяет гибридным электродам иметь высокую удельную ёмкость 140 Ф г⁻¹ при плотности тока 0,1 А г⁻¹ в 1 М растворе H₂SO₄. В работе [87] Si и др. использовали Pt в качестве промежуточных слоёв для разделения листов графена и обнаружили значительное увеличение удельной ёмкости (269 Ф г⁻¹) графеновых листов с платиновыми промежуточными слоями.

Для дальнейшего увеличения плотности энергии в качестве промежуточных слоёв использовались псевдоконденсаторные материалы с большой ёмкостью. Это несколько оксидов и гидроксидов переходных металлов, таких как RuO₂, Fe₃O₄, CuO, Ni(OH)₂, MnO₂, Co₃O₄, а также проводящие полимеры, такие как полианилин (PANI), полипиррол (PPy) и политиофен (PT). Li и др. [88] разработали гибкий плёночный материал для электродов, в котором нанопластины Ni(OH)₂ интеркалированы между плотно уложенными графеновыми листами (рис. 16а–в).

Кроме того, плотно уложенные графеновые листы становятся гибкими и гораздо более пористыми, когда между ними присутствует множество нанопластинок Ni(OH)₂ (вставка на рис. 16а). Рисунок 16г показывает изображение поперечного сечения плёнки, полученной с помощью ионно-лучевой обработки. Выемка в плёнке имеет ширину 5 мкм и глубину 6 мкм. На изображении чётко видно равномерное распределение нанопластинок

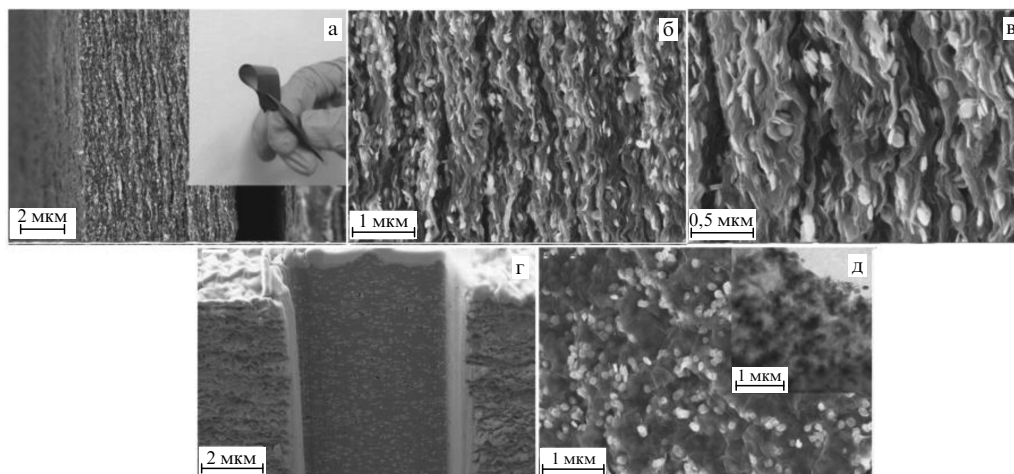


Рис. 16. (а–в) Поперечные СЭМ-изображения плотных графеновых плёнок, интеркалированных нанопластинами $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при разных увеличениях; (г) вид сбоку плёнки, обработанной фокусированным ионным пучком, в параллельном направлении к графеновым листам; (д) СЭМ и ПЭМ (вставка) изображения плёнки в перпендикулярном направлении к графеновым листам [88].

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ между слоями графена. Рисунок 16д и вставка дополнительно показывают отличное распределение нанопластин $\text{Ni}(\text{OH})_2$ между графеновыми листами. Полученный электрод способен обеспечивать высокую удельную ёмкость 573 Ф г^{-1} при $0,2 \text{ А г}^{-1}$. Когда плотность тока увеличивалась до 50 А г^{-1} , его ёмкость оставалась на уровне $413,5 \text{ Ф г}^{-1}$, что соответствует потере ёмкости всего 27,7 % по сравнению с его начальным значением при увеличении плотности тока в 250 раз.

Листы графена, интеркалированные проводящим полимером, также вызывают большой интерес. Эти композиты особенно привлекательны для применения в целях хранения энергии, например, в суперконденсаторах и батареях. Большая удельная площадь поверхности графена в сочетании с электрохимическими свойствами проводящих полимеров может привести к созданию высокоёмких и высокоэффективных устройств хранения энергии. В работе [89] Cheng и др. сообщили о процессе изготовления композитной бумаги графен-PANI с исполь-

зованием *in-situ* анодной электрополимеризации мономера анилина на графеновой бумаге. Гибридная плёнка демонстрирует прочность на разрыв 12,6 МПа и удельную ёмкость 233 Ф г^{-1} , что на 58 % больше по сравнению с графеновой бумагой (147 Ф г^{-1}), превосходя многие другие гибкие электроды на основе углерода. Это делает её особенно перспективной для гибких суперконденсаторов.

Результаты исследований 2D-электродных материалов на основе графена в суперконденсаторах обобщены в табл. 6, где приведены методы изготовления и значения ёмкости.

5.4.4. 3D-электродные материалы на основе графена.

Нанокompозитные плёнки на основе графена, содержащие двумерные графеновые листы с промежуточными слоями, могут способствовать уменьшению агрегации графена, которая ограничивает доступ ионов к общей двумерной структуре. Для дальнейшего решения этой

Таблица 6. Характеристики 2D-электродных материалов на основе графена в суперконденсаторах

Электродный материал	Поверхностно-активное вещество	Электролит	Условия тестирования	Ёмкость	Площадь поверхности	Литература
Гибкая графеновая бумага с добавлением технического углерода	Вакуумная фильтрация	6М КОН	10 мВ с^{-1}	138 Ф г^{-1}	—	[85]
УНТ/оксид графена	Вакуумная фильтрация	1М H_2SO_4	$0,1 \text{ А г}^{-1}$	140 Ф г^{-1}	—	[86]
Pt/графен	Химическое восстановление	0,5М H_2SO_4	50 мВ с^{-1}	269 Ф г^{-1}	$862 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	[87]
Плёнка графен/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$	Фильтрация с самосборкой	1М КОН	$0,2 \text{ А г}^{-1}$	573 Ф г^{-1}	—	[88]
			50 А г^{-1}	$413,5 \text{ Ф г}^{-1}$		
Бумага графен/PANI	<i>In situ</i> анодная электрохимическая полимеризация	1М H_2SO_4	2 мВ с^{-1}	233 Ф г^{-1}	$39 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	[89]
Графен/PANI	Полимеризация	1М H_2SO_4	$0,5 \text{ А г}^{-1}$	385 Ф г^{-1}	$116,2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	[90]
			1 А г^{-1}	362 Ф г^{-1}		
Графеновый нанолит/PANI	Полимеризация <i>in situ</i>	6М КОН	1 мВ с^{-1}	1046 Ф г^{-1}	—	[91]
PEDOT/восстановленный оксид графена	Электрополимеризация, электрохимическое восстановление	BMIMBF ₄	50 мВ с^{-1}	14 Ф см^{-2}	—	[92]

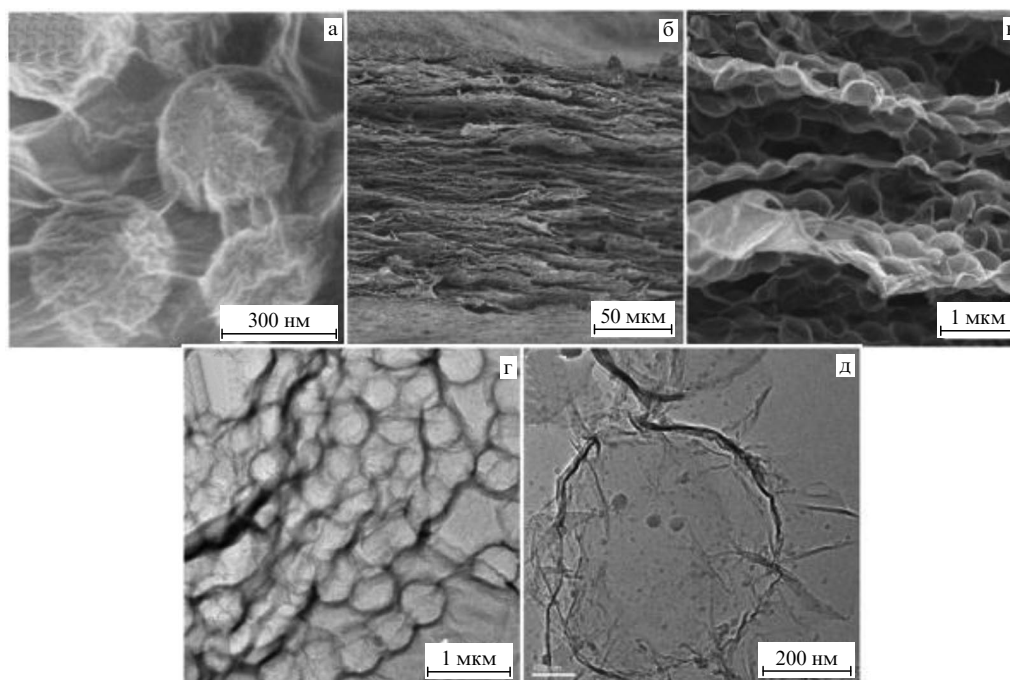


Рис. 17. СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения плёнки графен-РММА с низким (б) и большим (в) увеличением. ПЭМ-изображения с низким (г) и высоким (д) разрешением графеновых пузырьков внутри образца плёнки графен-РММА [93].

проблемы были предприняты значительные усилия по разработке макроструктур на основе графена с трёхмерными сетями, такими как аэрогели, графеновые пены и губки. Такие трёхмерные графеновые материалы, имеющие высокую удельную площадь поверхности и каналы для быстрого транспорта ионов и электронов, представляют собой весьма желательное направление для развития путей повышения энергетической плотности и мощности и улучшения общей производительности суперконденсаторов [63].

Сен и др. в работе [93] использовали монодисперсные сферы полиметилметакрилата (РММА) в качестве твёрдых шаблонов, которые затем удалялись путём прокалывания при 800°C . Полученная трёхмерная структура графена в виде пузырьков обеспечивает управляемые и достаточно равномерно распределённые макропоры, что приводит к сохранению ёмкости 67,9 % при увеличении скорости сканирования до 1000 мВ с^{-1} (рис. 17).

В дополнение к 3D-графеновым пенам, изготовленным с использованием полимерных сфер в качестве шаблона, используется также химическое осаждение из газовой фазы (CVD) на никелевой пене как эффективный процесс для синтеза графеновых пен. Такие структуры могут быть бесшовными, непрерывными и высокопроводящими с меньшим количеством дефектов, что делает их подходящим материалом для изготовления монолитных 3D-нанокompозитных электродов. Сао и др. [94] изготовили 3D-графеновые сети, используя никелевую пену в качестве шаблона, с помощью простого CVD-процесса с этанолом в качестве источника углерода (рис. 18). Полученные 3D-графеновые сети оказались превосходными шаблонами для создания композитов графен/металлический оксид для применения в суперконденсаторах. Оксид никеля (NiO) был электрохимически осаждён на 3D-графеновые сети для создания 3D-нанокompозитов графен/NiO для электродов суперконденсаторов. Высокая проводимость, почти сравнимая с

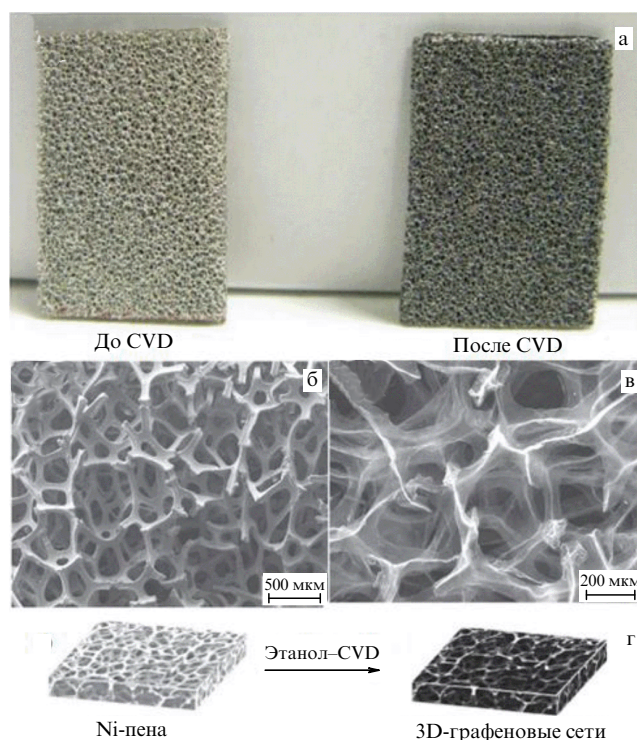


Рис. 18. (а) Фотографии никелевой пены до и после роста графена. (б) СЭМ-изображения 3D-графеновых сетей, выращенных на никелевой пене после CVD, и (в) 3D-графеновых сетей после удаления никелевой пены. (г) Схематическая иллюстрация синтеза 3D-графеновых сетей на никелевой пене методом CVD с использованием этанола [94].

проводимостью чистого графена, и большая удельная площадь поверхности способствуют быстрому доступу ионов электролита к поверхности NiO и облегчают эффективный перенос электронов между активными материалами и токоприёмниками в суперконденсаторе. 3D-

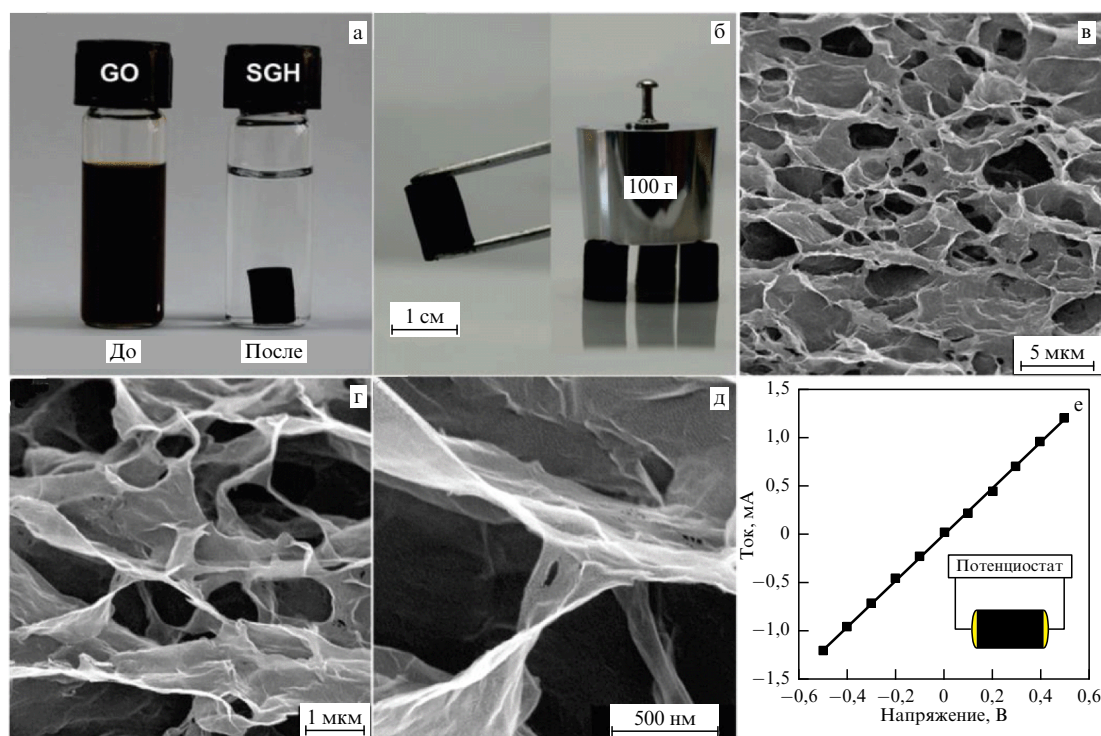


Рис. 19. (а) Фотографии однородной водной дисперсии оксида графена с концентрацией 2 мг мл^{-1} до и после гидротермального восстановления при 180°C в течение 12 ч. (б) Фотографии прочного самоорганизующегося графенового гидрогеля, обеспечивающего простоту в обращении и выдерживающего массу. (в–д) СЭМ-изображения внутренних микроструктур самоорганизующегося графенового гидрогеля при различных увеличениях. (е) Вольт-амперная характеристика самоорганизующегося графенового гидрогеля при комнатной температуре, на вставке показан двухзондовый метод измерения проводимости [96].

наноккомпозит графен/NiO обладает высокой удельной ёмкостью, около 816 Ф г^{-1} (при скорости сканирования 5 мВ с^{-1}) и стабильной циклической производительностью без значительного ухудшения после 2000 циклов.

Графеновые гидрогели и аэрогели представляют собой новый класс ультралёгких и пористых материалов на основе углерода, характеризующихся высокими значениями отношения прочности к массе и отношения удельной площади поверхности к объёму. Гидрогели (также известные как гидрофильные гели) представляют собой полимеры, которые поглощают большие количества воды без растворения. Способность гидрогелей поглощать воду обусловлена наличием гидрофильных функциональных групп, прикреплённых к основной цепи полимера, а их устойчивость к растворению обусловлена наличием поперечных связей между сетчатыми цепями. Вода внутри гидрогеля обеспечивает свободную диффузию некоторых молекул растворённых веществ, а полимер служит матрицей, удерживающей воду. Гидрогели характеризуются хорошей осмотической способностью, высокой водопоглощающей способностью, хорошей эластичностью. Помимо широкого употребления в повседневной жизни (например, фруктовое желе, контактные линзы, гель для волос), они также используются в устройствах хранения энергии (например, в суперконденсаторах). В таких системах гидрогель смешивается с электропроводящими добавками, такими как графен, что приводит к формированию проводящего композита. Аэрогели имеют структуру, похожую на структуру гидрогелей. Аэрогели можно синтезировать, заменяя жидкости в гидрогелях или других влажных гелях воздухом без разрушения взаимосвязанной микрострук-

туры. Аэрогели характеризуются низкой плотностью ($0,004\text{--}0,500 \text{ г см}^{-3}$) [95], большой удельной площадью поверхности и высокой пористостью, что делает их подходящим материалом для множества применений, таких как суперконденсаторы, адсорбенты, литий-ионные аккумуляторы и др.

В последние годы гидрогели и аэрогели на основе графена стали предметом интенсивных исследований с точки зрения применения в суперконденсаторах. Обычно гидрогели на основе графена изготавливаются с использованием оксида графена в качестве строительных блоков. Существует несколько методов гелеобразования оксида графена, включая самосборку посредством гидротермальной реакции, гелеобразование, индуцированное ионами или полимером, и сшивание химическими связями. В работе [96] Ху и др. описали графеновые гидрогели, полученные путём гидротермальной обработки суспензии оксида графена (рис. 19). Полученные графеновые гидрогели демонстрируют хорошие механические свойства, превосходную электропроводность и высокую удельную ёмкость на уровне 175 Ф г^{-1} .

Недавно Yang и др. изготовили плотноупакованную плёнку графенового гидрогеля, используя метод капиллярного сжатия [97]. Они подтвердили, что гибкие плёнки графенового гидрогеля обладают преимуществами, связанными с низким сопротивлением переносу ионов и высокой площадью поверхности, доступной для ионов, что приводит к превосходным характеристикам для суперконденсаторов ($255,5 \text{ Ф см}^{-3}$ в водных электролитах и $261,3 \text{ Ф см}^{-3}$ в органических электролитах при плотности тока $0,1 \text{ А г}^{-1}$). Высокая производительность плотноупакованных плёнок графенового гидрогеля име-

ет большой потенциал для крупномасштабных реальных применений, так как методы по существу совместимы с традиционным процессом изготовления бумаги и могут быть легко масштабированы. Пористая структура графеновых гидрогелей может позволить вставлять в трёхмерные сетки другие наноматериалы для формирования композитных материалов на основе графеновых гидрогелей. Можно ожидать, что для дальнейшего улучшения их применимости композиты, состоящие из гидрогелей графена с другими материалами, такими как проводящие полимеры, оксиды металлов и УНТ, будут демонстрировать высокие характеристики для суперконденсаторов благодаря синергетическому эффекту. Zhou и др. изготовили гибридный гидрогель, содержащий графен и поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) [98]. Они показали, что гибридный гидрогель демонстрирует отличные механические характеристики, высокую удельную ёмкость $174,4 \text{ Ф г}^{-1}$ и хорошую электропроводность,

равную $0,73 \text{ См см}^{-1}$. Эти преобладающие свойства могут быть обусловлены синергетической комбинацией превосходных свойств графена и псевдоёмкости PEDOT. Композитные гидрогели графен/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ были успешно изготовлены и применены в качестве 3D-электродных материалов для суперконденсаторов [99]. Эти гибридные гидрогели показали высокую удельную ёмкость 1247 Ф г^{-1} при скорости развёртки напряжении 5 мВ с^{-1} с превосходной стабильностью при циклировании. Композитные электродные материалы демонстрируют высокую ёмкостную эффективность, что может быть обусловлено синергетическим эффектом высокой проводимости и электрохимической стабильности графеновых гидрогелей, а также коротким расстоянием переноса заряда от графеновых гидрогелей к токоприёмникам. Исследования суперконденсаторов на основе графенового гидрогеля обобщены в табл. 7, где приведены методы изготовления и значения ёмкости.

Таблица 7. Характеристики различных суперконденсаторов на основе графенового гидрогеля

Метод	Модификация	Площадь поверхности и размер пор	Ёмкость	Условия тестирования	Электролит	Литература
Гидротермальный	—	—, —	175 Ф г^{-1}	1 А г^{-1} , двухэлектродный	5M KOH	[96]
Химическая реакция	Этилендиамин	$745 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, 47 нм	232 Ф г^{-1}	1 А г^{-1} , двухэлектродный	2M KOH	[100]
Гидротермальный	Органический амин	—, —	$190,1 \text{ Ф г}^{-1}$	10 А г^{-1} , двухэлектродный	5M KOH	[101]
Гидротермальный	Мочевина	$> 1300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, 1,7–4,3 нм	308 Ф г^{-1}	3 А г^{-1} , трёхэлектродный	6M KOH	[102]
Гидротермальный	Гидроксилламин	—, —	205 Ф г^{-1}	1 мВ с^{-1} , двухэлектродный	25 % KOH	[103]
Гидротермальный	—	$414 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, 2–70 нм	186 Ф г^{-1}	1 А г^{-1} , двухэлектродный	H_2SO_4 -PVA гель	[104]
Гидротермальный	—	$951 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, —	220 Ф г^{-1}	1 А г^{-1} , двухэлектродный	5M KOH	[105]
Химическое восстановление	L-глутатион	$315,2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, 2–10 нм	$157,7 \text{ Ф г}^{-1}$	1 А г^{-1} , двухэлектродный	0,5M Na_2SO_4	[106]
Химическое восстановление	Аскорбат натрия	—, —	240 Ф г^{-1}	$1,2 \text{ А г}^{-1}$, трёхэлектродный	1M H_2SO_4	[107]
Фильтрация	—	—, —	$255,5 \text{ Ф см}^{-3}$	$0,1 \text{ А г}^{-1}$, двухэлектродный	1M H_2SO_4	[108]
			$261,3 \text{ Ф см}^{-3}$	$0,1 \text{ А г}^{-1}$, двухэлектродный	EMIMBF ₄ /AN	
Химическое восстановление	PANI	—, —	334 Ф г^{-1}	2 А г^{-1} , трёхэлектродный	6M KOH	[109]
Сшивка полимеров	PEDOT	—, —	104 Ф г^{-1}	$0,5 \text{ А г}^{-1}$, двухэлектродный	1M Na_2SO_4	[110]
Гидротермальный	PPy	$463 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, —	330 Ф г^{-1}	$1,5 \text{ А г}^{-1}$, трёхэлектродный	3M NaClO_4	[111]
Гидротермальный	Co_3O_4	—, —	$757,5 \text{ Ф г}^{-1}$	$0,5 \text{ А г}^{-1}$, трёхэлектродный	6M KOH	[112]
Гидротермальный	УНТ	$237 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, —	318 Ф г^{-1}	$0,1 \text{ А г}^{-1}$, двухэлектродный	30 % KOH	[113]
Гидротермальный	Гидрохиноны	$297 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, 2–70 нм	441 Ф г^{-1}	1 А г^{-1} , двухэлектродный	1M H_2SO_4	[114]
Гидротермальный	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$92 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, —	1247 Ф г^{-1}	5 мВ с^{-1} , трёхэлектродный	6M KOH	[99]
Осаждение	Никелевая пена	$1260–1725 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, —	$45,6 \text{ мФ см}^{-2}$	$0,67 \text{ мА см}^{-2}$, двухэлектродный	5M KOH	[115]

Таблица 8. Характеристики различных суперконденсаторов на основе графенового аэрогеля

Метод	Модификация	Площадь поверхности и размер пор	Ёмкость, Ф г^{-1}	Условия тестирования	Электролит	Литература
Лиофилизация	—	—, —	172	1 А г^{-1} , двухэлектродный	$1\text{М H}_2\text{SO}_4$	[116]
Суперкритическая сушка	—	$870 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, 2–50 нм	153	$0,1 \text{ А г}^{-1}$, трёхэлектродный	Ионная жидкость	[119]
Лиофилизация	L-Аскорбиновая кислота	$512 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, 1,5–55 нм	128	$0,05 \text{ А г}^{-1}$, двухэлектродный	6М КОН	[120]
Суперкритическая сушка	Гипофосфористая кислота	$830 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, 4 нм	278,6	$0,2 \text{ А г}^{-1}$, трёхэлектродный	$1\text{М H}_2\text{SO}_4$	[121]
Лиофилизация	Совместное легирование азотом и бором	$249 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, —	62	5 мВ с^{-1} , трёхэлектродный	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-PVA}$	[122]
Лиофилизация	Глюкоза	$12,5\text{--}364,6 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, —	161,6	$0,5 \text{ А г}^{-1}$, трёхэлектродный	Na_2SO_4	[123]
Лиофилизация	Оксиды металлов	$350 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, 2–3,5 нм	226	1 мВ с^{-1} , трёхэлектродный	$1\text{М H}_2\text{SO}_4$	[118]
Пиролиз	Углерод	$361\text{--}763 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, 10–50 нм	122	$0,05 \text{ А г}^{-1}$, двухэлектродный	6М КОН	[124]

Замена заполняющей среды (воды) в графеновых гидрогелях на воздух без разрушения структуры сети может привести к другой трёхмерной сети — графеновым аэрогелям. Как правило, графеновые аэрогели готовятся путём сверхкритической или сублимационной сушки влажных гелей на основе графена. Изучение графеновых аэрогелей для суперконденсаторов бурно развивается в последние годы, поскольку графеновые аэрогели представляют собой крупные трёхмерные сети с непрерывной пористой структурой и большой площадью поверхности. Такая уникальная структура может обеспечить эффективный ионный транспорт и адсорбцию, что приводит к высокой производительности суперконденсаторов. В последнее время аэрогели восстановленного оксида графена успешно получены и исследованы в качестве электродных материалов для суперконденсаторов. Liu и др. [116] изготовили гибкую графеновую бумагу, сложенную из термически восстановленных аэрогелей оксида графена. В частности, аэрогель оксида графена был приготовлен путём сублимационной сушки однородной водной дисперсии оксида графена (5 мг мл^{-1}) в чашке Петри. Затем аэрогель оксида графена был преобразован в графеновый аэрогель путём прямого нагрева в предварительно нагретой электрической печи при 200°C на воздухе в течение 1,5 ч. Графеновая бумага толщиной около 10 мкм была получена путём экструзии графенового аэрогеля при 10 МПа. Авторы [116] продемонстрировали, что электроды на основе графеновой бумаги показали лучшие ёмкостные характеристики, чем доступные углеродные материалы. Более того, эти виды электродов более гибкие, автономные, не содержат связующих веществ и подходят для массового производства. Многие исследователи фокусируются на изготовлении композитных материалов на основе графенового аэрогеля для суперконденсаторов. Wu и др. [117] синтезировали графеновые аэрогели, легированные азотом и бором, путём введения аммиачного трифторида бора во влажные гели с пошаговой сублимационной сушкой. Они изготовили полностью твердотельный суперконденсатор, используя легированные графеновые аэрогели в качестве электродных материалов и гель $\text{PVA-H}_2\text{SO}_4$ в

качестве электролита. Полностью твердотельные суперконденсаторы показали удельную ёмкость около 62 Ф г^{-1} , удельную мощность около 1600 Вт кг^{-1} и превосходную циклическую стабильность. Оксиды металлов также вводятся в сети графеновых аэрогелей для формирования композитных материалов. Wu и др. изготовили композитные аэрогели на основе графена путём легирования оксидов металлов, таких как Co_3O_4 и RuO_2 [118]. Графеновые аэрогели, загруженные оксидами металлов, показали выдающуюся удельную ёмкость 226 Ф г^{-1} , высокую скорость и превосходную циклируемость благодаря сочетанию эффектов псевдоёмкостных оксидов металлов и большой площади поверхности, высокой проводимости и электрохимической стабильности графеновых аэрогелей. Результаты исследований суперконденсаторов на основе графенового аэрогеля обобщены в табл. 8, где показаны методы синтеза и значения ёмкости.

Очевидно, что с момента появления графена важные характеристики суперконденсаторов, такие как удельная ёмкость, плотность энергии и срок службы, претерпели значительные изменения. Суперконденсаторы отличаются высокой плотностью мощности (достигая примерно 10000 Вт кг^{-1} [5]), что позволяет им очень быстро заряжаться и разряжаться, однако удельная ёмкость и плотность энергии суперконденсаторов с традиционными материалами, такими как пористый углерод, обычно довольно низкие, примерно $120\text{--}200 \text{ Ф г}^{-1}$ [125] и $1\text{--}10 \text{ Втч кг}^{-1}$ соответственно [5], что ограничивает возможности их применения в устройствах, требующих длительного хранения энергии. Графен с очень большой удельной площадью поверхности (до $2630 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [41]) позволяет повысить удельную ёмкость до примерно $200\text{--}500 \text{ Ф г}^{-1}$ [126] или даже больше в некоторых случаях. Это главным образом связано с тем, что графен предоставляет больше мест для хранения заряда на поверхности электродов. Появление графена также способствует увеличению плотности энергии до $60\text{--}136 \text{ Втч кг}^{-1}$ [127]. Хотя это всё ещё не достигает уровня литий-ионных батарей, плотность энергии суперконденсаторов была значительно улучшена, что расширяет их применение,

особенно в электротранспорте и электронных устройствах. Графен также помогает увеличить срок службы суперконденсаторов благодаря его высокой химической и механической стабильности. Исследования показывают, что после 10000 циклов суперконденсаторы на основе графена сохраняют 96 % первоначальной ёмкости [125].

Графен принес множество значительных улучшений в суперконденсаторах, делая их более эффективными и долговечными, а также открывая новые перспективы для их применения в сфере накопления энергии.

6. Заключение

Один из наиболее эффективных подходов к решению проблем накопления и последующего использования электрической энергии связан с разработкой и усовершенствованием суперконденсаторов. Эти устройства рассматриваются в качестве альтернативы традиционно используемых литий-ионных батарей в связи с прогнозируемым истощением запасов лития в земной коре и ограниченными рабочими характеристиками указанных батарей. В настоящее время происходит непрерывное расширение области использования суперконденсаторов в качестве накопителей электрической энергии. Наряду с этим усилия многих лабораторий направлены на улучшение рабочих характеристик этих устройств, таких как удельный объём запасаемой энергии, удельная выделяемая мощность, время зарядки – разрядки, способность выдерживать максимальное количество циклов зарядки – разрядки без снижения уровня запасаемой энергии и др. Прогресс в разработке суперконденсаторов связывают в первую очередь с использованием новых материалов для электродов. При этом значительное внимание уделяется материалам на основе графена, который удачно сочетает такие качества, как миниатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокая химическая и термическая стабильность. Многие десятки работ посвящены исследованию материалов на основе графена с точки зрения их использования в качестве электродов в суперконденсаторах. Исследования показали, что такие материалы обладают значительным потенциалом в плане повышения рабочих характеристик суперконденсаторов. Препятствия на этом пути связаны, с одной стороны, с относительно высокой стоимостью производства графена и материалов на его основе, а с другой стороны, с необходимостью внедрения такого производства в существующую индустрию микроэлектроники. Можно надеяться, что указанные препятствия будут преодолены в ближайшие годы, и суперконденсаторы с электродами на основе графена займут достойное место в современной технике.

Работа выполнена в рамках Госзаданий FSWF-2023-0016 и FSWF-2025-0001.

Список литературы

- Idumah C I *Polymer-Plastics Technol. Mater.* **61** 1871 (2022)
- Allen M J, Tung V C, Kaner R B *Chem. Rev.* **110** 132 (2010)
- Вольфович Ю М *Электрохимия* **57** (4) 197 (2021); Volkovich Yu M *Russ. J. Electrochem.* **57** 311 (2021)
- Kötz R, Carlen M *Electrochim. Acta* **45** 2483 (2000)
- Thota S P et al. *Engineered Science* **18** 31 (2022) <https://doi.org/10.30919/es8d664>
- Raza W et al. *Nano Energy* **52** 441 (2018)
- Horn M et al. *Economic Anal. Policy* **61** 93 (2019)
- Wang G, Zhang L, Zhang J *Chem. Soc. Rev.* **41** 797 (2012)
- Zheng J P, Huang J, Jow T R J. *Electrochem. Soc.* **144** 2026 (1997)
- Burke A J. *Power Sources* **91** 37 (2000)
- Burke A F *Proc. IEEE* **95** 806 (2007)
- Sarno M, in *Catalysis, Green Chemistry and Sustainable Energy* (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 179, Eds A Basile et al.) (Amsterdam: Elsevier, 2019) p. 431, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64337-7.00022-7>
- Conway B E *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (New York: Kluwer Acad./Plenum Publ., 1999) <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>
- Herrero E, Buller L J, Abruna H D *Chem. Rev.* **101** 1897 (2001)
- Helmholtz H *Ann. Physik* **243** 337 (1879)
- Chapman D L *Philos. Mag.* **25** 475 (1913)
- Stern O Z. *Elektrochem. angew. phys. Chem.* **30** 508 (1924) <https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>
- Zhang L L, Zhao X S *Chem. Soc. Rev.* **38** 2520 (2009)
- Becker H I "Low voltage electrolytic capacitor", U.S. Patent No. 2800616 (1957); <https://patents.google.com/patent/US2800616A/en>
- Rightmire R A "Electrical energy storage apparatus", U.S. Patent No. 3288641 (1962); <https://patents.google.com/patent/US3288641A/en>
- Boos D L "Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes", U.S. Patent No. 3536963 (1970); <https://patents.google.com/patent/US3536963A/en>
- Li X, Wei B *Nano Energy* **2** (2) 159 (2013)
- Зильберман Г Е *Электричество и магнетизм* (Долгопрудный: Интеллект, 2015)
- Miller J R, Dimon P *Science* **321** 651 (2008)
- Brett C M A, Brett A M O *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1993)
- Pal B et al. *Nanoscale Adv.* **1** 3807 (2019)
- Choudhury N A, Sampath S, Shukla A K *Energy Environ. Sci.* **2** 55 (2009)
- Sequeira C, Santos D (Eds) *Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications* (Cambridge: Woodhead Publ., 2010)
- Zhong C et al. *Chem. Soc. Rev.* **44** 7484 (2015)
- Armand M et al. *Nature Mater.* **8** 621 (2009)
- Hall P J et al. *Energy Environ. Sci.* **3** 1238 (2010)
- Pandolfo A G, Hollenkamp A F J. *Power Sources* **157** 11 (2006)
- Sun Y, Wu Q, Shi G *Energy Environ. Sci.* **4** 1113 (2011)
- Dubey R, Guruviah V *Ionics* **25** 1419 (2019)
- Borenstein A et al. *J. Mater. Chem. A* **5** 12653 (2017)
- Sing K S W et al. *Pure Appl. Chem.* **57** 603 (1985)
- Zhu H et al. (Eds) *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications* (London: Academic Press, 2017)
- Dubois S M-M et al. *Eur. Phys. J. B* **72** 1 (2009)
- Geim A K, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
- Lee T-W *Graphene for Flexible Lighting and Displays* (Cambridge, MA: Woodhead Publ., 2020)
- Stoller M D et al. *Nano Lett.* **8** 3498 (2008)
- Kelly B T *Physics of Graphite* (London: Applied Science, 1981)
- Morozov S V et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 016602 (2008)
- Boscá A et al. *J. Appl. Phys.* **117** 044504 (2015)
- Si C, Sun Z, Liu F *Nanoscale* **8** 3207 (2016)
- Nair R R et al. *Science* **320** 1308 (2008)
- Berger C et al. *Science* **312** 1191 (2006)
- Patel R B et al. *J. Mater. Res.* **29** 1522 (2014)
- Pei S, Cheng H-M *Carbon* **50** 3210 (2012)
- Larciprete R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17315 (2011)
- Dreyer D R et al. *Chem. Soc. Rev.* **39** 228 (2010)
- Бочаров Г С, Елецкий А В *Журн. структурной химии* **59** 841 (2018); Bocharov G S, Eletsii A V *J. Struct. Chem.* **59** 806 (2018)
- McAllister M J et al. *Chem. Mater.* **19** 4396 (2007)
- Agarwal V, Zetterlund P B *Chem. Eng. J.* **405** 127018 (2021)
- Schniepp H C et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 8535 (2006)
- Becerril H A et al. *ACS Nano* **2** 463 (2008)
- Wang X, Zhi L, Müllen K *Nano Lett.* **8** 323 (2008)
- Wu Z-S et al. *Carbon* **47** 493 (2009)
- Wu Z-S et al. *ACS Nano* **3** 411 (2009)
- Li X et al. *J. Am. Chem. Soc.* **131** 15939 (2009)

61. Bocharov G S, Eletsii A V, Melnikov V P *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **9** (1) 98 (2018)
62. Sharon M, Sharon M (Eds) *Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications* (Hoboken, NJ: Wiley, 2015)
63. Ke Q, Wang J J. *Materiomics* **2** 37 (2016)
64. Zhang K et al. *J. Mater. Chem.* **21** 7302 (2011)
65. Mao L et al. *J. Mater. Chem.* **22** 80 (2012)
66. Li Z et al. *J. Power Sources* **196** 8160 (2011)
67. Wang H et al. *J. Am. Chem. Soc.* **132** 7472 (2010)
68. Wang H-W et al. *Mater. Chem. Phys.* **130** 672 (2011)
69. Yoon S-M et al. *ACS Nano* **6** 6803 (2012)
70. Lee J-S et al. *ACS Nano* **7** 6047 (2013)
71. Park S-H et al. *Chem. Mater.* **27** 457 (2015)
72. Ke Q et al. *Mater. Res. Express* **1** 025015 (2014)
73. Ke Q et al. *RSC Adv.* **4** 26398 (2014)
74. Meng Y et al. *Adv. Mater.* **25** 2326 (2013)
75. Kou L et al. *Nat. Commun.* **5** 3754 (2014)
76. Cheng H et al. *Nanoscale* **5** 3428 (2013)
77. Pech D et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 651 (2010)
78. Wang X et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 1849 (2014)
79. Aboutalebi S H et al. *ACS Nano* **8** 2456 (2014)
80. Liu L et al. *Nat. Commun.* **6** 7260 (2015)
81. Yu D et al. *Nature Nanotechnol.* **9** 555 (2014)
82. Lei Z, Christov N, Zhao X S *Energy Environ. Sci.* **4** 1866 (2011)
83. Vickery J L, Patil A J, Mann S *Adv. Mater.* **21** 2180 (2009)
84. Khan A A et al. *J. Phys. Chem. B* **128** 9586 (2024)
85. Wang G et al. *Small* **8** 452 (2012)
86. Qiu L et al. *Chem. Eur. J.* **16** 10653 (2010)
87. Si Y, Samulski E T *Chem. Mater.* **20** 6792 (2008)
88. Li M et al. *Adv. Funct. Mater.* **24** 7495 (2014)
89. Wang D-W et al. *ACS Nano* **3** 1745 (2009)
90. Meng Y et al. *Adv. Mater.* **25** 6985 (2013)
91. Yan J et al. *Carbon* **48** 487 (2010)
92. Lehtimäki S et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 22137 (2015)
93. Chen C-M et al. *Chem. Commun.* **48** 7149 (2012)
94. Cao X et al. *Small* **7** 3163 (2011)
95. Muhammad A et al. *Polymers* **13** 1347 (2021)
96. Xu Y et al. *ACS Nano* **4** 4324 (2010)
97. Yang T et al. *J. Mater. Chem. A* **5** 16537 (2017)
98. Zhou H et al. *Carbon* **59** 495 (2013)
99. Xu Y et al. *Nano Res.* **6** 65 (2013)
100. Luan V H et al. *J. Mater. Chem. A* **1** 208 (2013)
101. Chen P et al. *Nano Energy* **2** 249 (2013)
102. Guo H-L et al. *J. Mater. Chem. A* **1** 2248 (2013)
103. Chang Y et al. *J. Power Sources* **238** 492 (2013)
104. Xu Y et al. *ACS Nano* **7** 4042 (2013)
105. Zhang L, Shi G J. *Phys. Chem. C* **115** 17206 (2011)
106. Gao H et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 2801 (2012)
107. Sheng K et al. *New Carbon Mater.* **26** 9 (2011)
108. Yang X et al. *Science* **341** 534 (2013)
109. Tai Z, Yan X, Xue Q J. *Electrochem. Soc.* **159** A1702 (2012)
110. Zhang X et al. *J. Mater. Chem.* **21** 6494 (2011)
111. Zhao Y et al. *Adv. Mater.* **25** 591 (2013)
112. Yuan J et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 12940 (2013)
113. Wang Y et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 23192 (2011)
114. Xu Y et al. *Adv. Mater.* **25** 5779 (2013)
115. Chen J et al. *Adv. Mater.* **24** 4569 (2012)
116. Liu F et al. *Adv. Mater.* **24** 1089 (2012)
117. Wu X-L, Xu A-W J. *Mater. Chem. A* **2** 4852 (2014)
118. Wu Z-S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **134** 19532 (2012)
119. Wu X et al. *J. Mater. Chem.* **22** 23186 (2012)
120. Zhang X et al. *J. Mater. Chem.* **21** 6494 (2011)
121. Si W et al. *Nanoscale Res. Lett.* **8** 247 (2013)
122. Wu Z-S et al. *Adv. Mater.* **24** 5130 (2012)
123. Ji C-C et al. *J. Colloid Interface Sci.* **407** 416 (2013)
124. Meng F et al. *J. Mater. Chem.* **21** 18537 (2011)
125. Bokhari S W et al. *Energy Rep.* **6** 2768 (2020)
126. Kumar N et al. *Nanomaterials* **12** 3708 (2022)
127. Liu C et al. *Nano Lett.* **10** 4863 (2010)
128. Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
129. Елецкий А В и др. *УФН* **185** 225 (2015); Eletsii A V et al. *Phys. Usp.* **58** 209 (2015)

Graphene-based supercapacitors

A.V. Eletsii^(*), K.L. Dao^(**)

National Research University Moscow Power Engineering Institute,
ul. Krasnokazarmennaya 14, 111250 Moscow, Russian Federation
E-mail: ^(*) eletsii@mail.ru, ^(**) linhdaokhanhsp2@gmail.com

Problems of supercapacitor development have been considered related to the enhancement of operating characteristics of systems such as specific energy storage, specific released energy, charging-discharging time, and the ability to withstand the maximum charge-discharge cycling times without lowering the stored energy. One of the approaches to solving the above-listed problems relates to the use of graphene and related materials as electrodes for supercapacitors. The presented article reviews studies addressing the investigation of graphene-based materials with the aim of their use in supercapacitors. Special attention is devoted to hybrid systems in which graphene-based materials are used in combination with metal oxides. Such systems, called pseudocapacitors, possess higher operation characteristics than conventional supercapacitors do due to the possibility of executing electro-chemical processes at the interface between the electrode and electrolyte.

Keywords: supercapacitors, pseudocapacitors, graphene

PACS numbers: 68.65.Pq, 82.47.Uv, 88.80.fh

Bibliography — 129 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (6) 635–657 (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.11.039816>

Received 16 October 2024

Physics – Uspekhi **68** (6) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.11.039816>