

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 038167

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2021.07.19

(21) Номер заявки  
201791078

(22) Дата подачи заявки  
2015.11.18

(51) Int. Cl. *C01B 31/02* (2006.01)  
*C01F 5/02* (2006.01)  
*C01G 3/02* (2006.01)  
*C01G 31/02* (2006.01)  
*C01G 39/02* (2006.01)  
*C01G 49/06* (2006.01)  
*C01G 51/04* (2006.01)  
*C01G 53/04* (2006.01)  
*C01G 55/00* (2006.01)  
*H01G 9/00* (2006.01)

### (54) КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ ВЗАИМОСВЯЗАННОЙ СКЛАДЧАТОЙ УГЛЕРОДНОЙ СЕТКИ (ICCN)

(31) 62/081,237

(32) 2014.11.18

(33) US

(43) 2018.03.30

(86) PCT/US2015/061400

(87) WO 2016/081638 2016.05.26

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
ДЗЕ РИДЖЕНТС ОФ ДЗЕ  
ЮНИВЕРСИТИ ОФ КАЛИФОРНИЯ  
(US)

(72) Изобретатель:  
Эль-Кадри Махер Ф., Канер Ричард Б.,  
Хванг Дзее Йоун (US)

(74) Представитель:  
Медведев В.Н. (RU)

(56) LEE, KYOUNG G. et al., "Sonochemical-assisted synthesis of 3D graphene/nanoparticle foams and their application in super capacitor", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2 May 2014 (e-pub), vol. 22, pages 422-428 See abstract; page 422, right column, line 17 - page 423, left column, line 23; page 425, left column, lines 3-5; page 425, right column, line 22, page 426, left column, line 1; page 427, left column, lines 17-19; figures 1-4 and 6; and table 1.

GUARDIA, L. et al., "UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene-metal nanoparticle hybrids and dye degradation", *Carbon*, 2012, vol. 50, no. 3, pages 1014-1024. See abstract; page 1015, left column, line 56 - right column, line 32 and figure 6.

XIE, GUOXIN et al., "Direct electrochemical synthesis of reduced graphene oxide (rGO)/copper composite films and their electrical/electroactive properties", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 May 2014 (e-pub), vol. 6, no. 10, pages 7444-7455. See abstract; page 7445, left column, line 40 - right column, line 69 and figures 3, 5.

YAN, JUN et al., "Fast and reversible surface redox reaction of graphene MnO<sub>2</sub> composites as super capacitor electrodes", *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 13, pages 3825-3833. See abstract and figures 1, 4.

WO-A1-2013134207

(57) Описаны композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN) и способы его получения. Пористый композит ICCN получают из множества углеродных слоев, которые взаимосвязаны и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор. В указанном множестве пор расположены металлические наночастицы. В одном из вариантов реализации изобретения описан способ получения пористого ICCN композита посредством только воздействия света. В другом варианте реализации описан способ получения пористого ICCN композита посредством воздействия света и метода электроосаждения. В другом иллюстративном варианте реализации описан конденсатор, имеющий первый электрод и второй электрод, отделенный от первого электрода диэлектриком, при этом по меньшей мере один из первого электрода и второго электрода получен из пористого ICCN композита.

038167 B1

038167 B1

### Область техники

Настоящее описание относится к композиту на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), имеющему повышенную плотность энергии и повышенную плотность мощности.

### Уровень техники

Электрохимические конденсаторы имеют значительные преимущества по сравнению с обычными накопителями, такими как батареи и конденсаторы, обеспечивают существенно более высокую плотность энергии, чем обычные конденсаторы, и демонстрируют более высокую мощность и более продолжительный циклический ресурс, чем батареи. Электрохимические конденсаторы можно разделить на две основные категории: конденсаторы с двойным электрическим слоем (EDLC) и псевдоконденсаторы. EDLC накапливают электростатический заряд на поверхности раздела между электродом и электролитом, при этом заряд накапливается на поверхности электрода. Важнейшие атрибуты EDLC электрода - это большая площадь поверхности и высокая пористость, поскольку количество накопленного заряда связано с открытой площадью поверхности.

Последние достижения в области углеродных материалов, таких как углеродные нанотрубки, двухмерные углеродные листы толщиной в один атом и активированный углерод (AC) обеспечили их применение в качестве активного материала в EDLC. Двухмерные углеродные листы толщиной в один атом являются наиболее перспективными материалами для таких применений благодаря их исключительно большой площади поверхности, превосходной электрической и тепловой проводимости, электрохимической стабильности и механическим свойствам. Хотя EDLC на основе углерода могут обеспечивать теоретическую емкость до 550 Ф/г, этого недостаточно для многих практических применений, особенно по сравнению с электрохимическими батареями. Псевдоконденсаторы, которые основаны на окислительно-восстановительных реакциях материала электрода, могут иметь до 10 раз более высокую емкость, чем EDLC, но их повсеместное применение ограничено более низкой плотностью мощности и неудовлетворительной стабильностью при повторении циклов.

В псевдоконденсаторах только поверхность и ближайшие к поверхности центры могут участвовать в накоплении заряда посредством окислительно-восстановительных реакций, где материалы электрода представляют собой традиционно применяемые оксиды металлов или проводящие полимеры. Среди оксидов металлов в качестве материала для применения в псевдоконденсаторах широко изучен оксид рутения ( $\text{RuO}_2$ ) благодаря его исключительно большой удельной емкости (1300-2200 Ф/г), характеристикам легкой обратимости заряда-разряда, широкому диапазону потенциала и высокой электрической проводимости ( $10^5$  См/см). Для практического применения  $\text{RuO}_2$  в качестве электрода псевдоконденсатора необходимо улучшить плотность мощности и циклический ресурс.

### Сущность изобретения

Описаны композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN) и способы его получения. Пористый композит ICCN получают из множества углеродных слоев, которые взаимосвязаны и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор. В указанном множестве пор расположены металлические наночастицы.

Авторы настоящего изобретения сконцентрировались на разработке гибридной системы, в которой сочетаются достоинства EDLC и псевдоконденсаторов для преодоления недостатков каждой отдельной технологии. Такие гибридные электрохимические конденсаторы, описанные в настоящем документе, обладают улучшенной плотностью энергии и мощности, а также улучшенной стабильностью при повторении циклов. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что нанокompозиты из углерода и оксида металла с высокой электрической проводимостью представляют интерес в качестве электродов для гибридных электрохимических конденсаторов, предположив, что они будут иметь преимущество электрической проводимости углерода и высокой емкости оксидов металлов, что обеспечит получение систем как с более высокой плотностью энергии, так и с более высокой плотностью мощности.

Авторы настоящего изобретения обнаружили также способ минимизации количества стадий при получении электрохимического конденсатора, включая, например, ограничение необходимого количества стадий последующей обработки, тем самым максимизируя потенциал указанных способов для более широкого практического применения в промышленности.

Небольшие суперконденсаторы, называемые микросуперконденсаторами, возникли как перспективные источники энергии для снабжения энергией микроэлектроники. Авторы настоящего изобретения обнаружили применение углеродных/ $\text{RuO}_2$  электродов в микросуперконденсаторах, которые выходят за пределы обычных плоских суперконденсаторов, например, применение углеродных электродов, таких как углеродные/ $\text{RuO}_2$  электроды, в миниатюрных встречно-гребенчатых суперконденсаторах. Такое существенное усовершенствование позволяет избежать трудностей, характерных для производства и переработки гибридных материалов в структурированные микроэлектроды.

Некоторые желательные характеристики углеродных материалов, которые подходят для применений, описанных в настоящем документе, включают большую площадь поверхности, контролируемую пористость и простоту переработки в электроды. Сочетание углерода с оксидами металлов обеспечивает получение гибридных электродов с более высокой удельной емкостью по сравнению с электродами из чистого углерода, которые до настоящего времени ограничивают плотность энергии имеющихся на рын-

ке суперконденсаторов. Объект изобретения, описанный в настоящем документе, также обеспечивает возможность получения и переработки электродов из углерода/оксида металла в суперконденсаторы различных структур и конфигураций, особенно для миниатюрной электроники, избегая многих проблем, неизбежных в традиционных способах получения и производства. Авторы настоящего изобретения обнаружили и описали в настоящем документе композиционный материал, который применим для создания электродов для устройств накопления энергии, имеющих повышенную плотность энергии и повышенную плотность мощности, а также промышленно масштабируемые способы получения указанного композиционного материала.

В одном аспекте в настоящем документе описан композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), содержащий множество углеродных слоев, которые взаимосвязаны и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор. В некоторых вариантах реализации пористая ICCN имеет средний диаметр малой оси указанного множества пор от около 2 до около 550 нм. В некоторых вариантах реализации пористая ICCN имеет средний диаметр малой оси указанного множества пор от около 10 до около 450 нм, или от около 25 до около 400 нм, или от около 50 до около 350 нм, или от около 75 до около 300 нм, или от около 100 до около 250 нм. В некоторых вариантах реализации указанный диапазон составляет от около 50 до около 500 нм.

В некоторых вариантах реализации предложен пористый ICCN композит, в котором металлические наночастицы имеют форму наночеток. В некоторых применениях металлические наночастицы представляют собой частицы металла. В следующих или дополнительных вариантах реализации металлические наночастицы представляют собой частицы оксида металла. В некоторых вариантах реализации металлические наночастицы представляют собой частицы диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ), диоксида рутения ( $\text{RuO}_2$ ), оксида кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), оксида никеля ( $\text{NiO}$ ), оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), оксида меди ( $\text{CuO}$ ), триоксида молибдена ( $\text{MoO}_3$ ), пентоксида ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), гидроксида никеля ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) или сочетание одного или более из них.

В другом аспекте предложен пористый ICCN композит, в котором электрическая проводимость множества углеродных слоев составляет более чем около 0,1 См/м. В некоторых вариантах реализации пористый ICCN композит имеет электрическую проводимость от около 900 до около 1750 См/м. В некоторых вариантах реализации предложенный пористый ICCN композит имеет электрическую проводимость более чем около 0,5 См/м, или более чем около 1 См/м, или более чем около 5 См/м, или более чем около 10 См/м, или более чем около 15 См/м, или более чем около 25 См/м, или более чем около 50 См/м, или более чем около 100 См/м, или более чем около 200 См/м, или более чем около 300 См/м, или более чем около 400 См/м, или более чем около 500 См/м, или более чем около 600 См/м, или более чем около 700 См/м, или более чем около 800 См/м, или более чем около 900 См/м, или более чем около 1000 См/м, или более чем около 1100 См/м, или более чем около 1200 См/м, или более чем около 1300 См/м, или более чем около 1400 См/м, или более чем около 1500 См/м, или более чем около 1600 См/м, или более чем около 1700 См/м.

Другой аспект объекта изобретения, описанного в настоящем документе, представляет собой пористый ICCN композит, в котором общая площадь поверхности на единицу массы множества углеродных слоев составляет по меньшей мере около 1500 м<sup>2</sup>/г, или по меньшей мере около 2000 м<sup>2</sup>/г, или по меньшей мере около 3000 м<sup>2</sup>/г, или по меньшей мере около 4000 м<sup>2</sup>/г, или по меньшей мере около 5000 м<sup>2</sup>/г, или по меньшей мере около 10000 м<sup>2</sup>/г, или по меньшей мере около 15000 м<sup>2</sup>/г, или по меньшей мере около 25000 м<sup>2</sup>/г.

Другой аспект объекта изобретения, описанного в настоящем документе, представляет собой пористый ICCN композит, в котором процент покрытия металлических наночастиц на площади поверхности множества углеродных слоев составляет от около 10 до около 95%. В некоторых вариантах реализации процент покрытия металлических наночастиц на площади поверхности множества углеродных слоев составляет по меньшей мере около 15%, или по меньшей мере около 20%, или по меньшей мере около 25%, или по меньшей мере около 30%, или по меньшей мере около 35%, или по меньшей мере около 40%, или по меньшей мере около 45%, или по меньшей мере около 50%, или по меньшей мере около 60%, или по меньшей мере около 70%, или по меньшей мере около 80%, или по меньшей мере около 90%, или по меньшей мере около 95%.

Другой аспект объекта изобретения, описанного в настоящем документе, представляет собой пористый ICCN композит, в котором пористый ICCN композит обеспечивает плотность энергии от около 2 до около 41 Вт-ч/л. В некоторых вариантах реализации пористый ICCN композит обеспечивает плотность энергии, которая составляет по меньшей мере около 2 Вт-ч/л, или по меньшей мере около 5 Вт-ч/л, или по меньшей мере около 10 Вт-ч/л, или по меньшей мере около 15 Вт-ч/л, или по меньшей мере около 20 Вт-ч/л, или по меньшей мере около 25 Вт-ч/л, или по меньшей мере около 30 Вт-ч/л, или по меньшей мере около 35 Вт-ч/л, или по меньшей мере около 40 Вт-ч/л.

Дополнительные описанные аспекты объекта изобретения представляют собой способы получения пористого ICCN композита. Например, в одном из вариантов реализации указанный способ включает заготовку пленки, содержащей смесь металлического прекурсора и оксида на основе углерода; и воздей-

ствие света по меньшей мере на часть этой пленки с получением композита на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), содержащего множество углеродных слоев, которые взаимосвязаны и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор, при этом свет обеспечивает превращение металлического прекурсора в металлические наночастицы. В следующих или дополнительных вариантах реализации предложен способ получения пористого ICCN композита, в котором заготовка пленки, получаемой из смеси металлического прекурсора и оксида на основе углерода, включает заготовку раствора, содержащего жидкость, металлический прекурсор и оксид на основе углерода; нанесение раствора с жидкостью, металлическим прекурсором и оксидом на основе углерода на подложку и выпаривание жидкости из раствора с получением пленки. В одном из вариантов реализации предложен способ получения композита на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), включающий получение пористой ICCN, содержащей множество углеродных слоев, которые взаимосвязаны и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и электроосаждение металлических наночастиц в указанном множестве пор. В другом варианте реализации указанный способ включает заготовку пленки, получаемой из смеси металлического прекурсора и оксида на основе углерода, что включает в себя заготовку раствора, содержащего жидкость, металлический прекурсор и оксид на основе углерода; нанесение раствора с жидкостью, металлическим прекурсором и оксидом на основе углерода на подложку и выпаривание жидкости из раствора с получением пленки. В некоторых применениях оксид на основе углерода представляет собой оксид графита.

В другом аспекте способы электроосаждения металлических наночастиц в множестве пор включают погружение пористой ICCN в водный раствор, содержащий металлический прекурсор; и подачу электрического тока через пористую ICCN для электроосаждения металлических наночастиц в множестве пор. В некоторых вариантах реализации электрический ток имеет плотность тока по меньшей мере около 250 мкА/см<sup>2</sup>. В некоторых вариантах реализации электрический ток имеет плотность тока по меньшей мере около 350 мкА/см<sup>2</sup>, или по меньшей мере около 450 мкА/см<sup>2</sup>, или по меньшей мере около 500 мкА/см<sup>2</sup>, или по меньшей мере около 650 мкА/см<sup>2</sup>, или по меньшей мере около 750 мкА/см<sup>2</sup>, или по меньшей мере 1000 мкА/см<sup>2</sup>.

В иллюстративном варианте реализации описан способ получения пористого ICCN композита посредством только воздействия света. В другом иллюстративном варианте реализации описан способ получения пористого ICCN композита посредством воздействия света и метода электроосаждения. В другом иллюстративном варианте реализации описан конденсатор, имеющий первый электрод и второй электрод, отделенный от первого электрода диэлектриком, при этом по меньшей мере один из первого электрода и второго электрода получен из пористого ICCN композита.

Специалистам в данной области техники после прочтения следующего подробного описания вместе с сопроводительными чертежами станут понятны границы объема настоящего описания и его дополнительные аспекты.

### **Краткое описание графических материалов**

Сопроводительные чертежи, включенные в данное описание и составляющие его часть, иллюстрируют некоторые аспекты настоящего описания и вместе с представленным описанием служат для объяснения принципов настоящего описания.

На фиг. 1 представлено поперечное сечение чешуйки оксида на основе углерода.

На фиг. 2 представлено поперечное сечение пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), которая образуется в результате восстановления чешуйки оксида на основе углерода, изображенной на фиг. 1.

На фиг. 3 представлено поперечное сечение пористого ICCN композита, который содержит металлические наночастицы, расположенные в порах пористой ICCN, представленной на фиг. 2.

На фиг. 4 представлен способ получения пленочного композита на углеродной основе, который содержит чешуйки оксида на основе углерода и металлический прекурсор.

На фиг. 5А показаны встречно-гребенчатые электроды, полученные с помощью направляемого компьютером лазера для восстановления частей пленочного композита на углеродной основе, изображенного на фиг. 4, в электродные структуры из пористого ICCN композита, изображенного на фиг. 3.

На фиг. 5В представлено увеличенное изображение микросуперконденсатора, полученного с применением встречно-гребенчатых электродов, получение которых показано на фиг. 5А.

На фиг. 5В' представлен вид сверху, иллюстрирующий встречно-гребенчатые электроды, изображенные на фиг. 5А.

На фиг. 5С представлено изометрическое изображение, иллюстрирующее полностью собранный микросуперконденсатор, показанный на фиг. 5В.

На фиг. 6 представлена блок-схема, иллюстрирующая способ электроосаждения для добавления металлических наночастиц в пористую ICCN, представленную на фиг. 2, с получением пористого ICCN композита, представленного на фиг. 3.

На фиг. 7А представлено СЭМ-изображение части электрода, содержащего пористый ICCN композит.

На фиг. 7В представлено более крупное СЭМ-изображение фиг. 7А.

На фиг. 7С представлено СЭМ-изображение наноцветковой морфологии электроосажденного  $\text{MnO}_2$ .

На фиг. 7D представлено СЭМ-изображение пористого ICCN композита в поперечном сечении.

#### Подробное описание изобретения

Варианты реализации, представленные ниже, обеспечивают возможность практического осуществления настоящего описания специалистами в данной области техники. После прочтения следующего описания в свете сопроводительных чертежей специалистам в данной области техники станет понятна концепция настоящего описания и применение указанных концепций, не описанное в явном виде в настоящем документе. Следует понимать, что указанные концепции и применения входят в границы объема настоящего описания и сопроводительной формулы изобретения.

Следует понимать, что если элемент, такой как слой, область или подложка, упомянут как расположенный "поверх", "на", "в" или выступающий "над" другим элементом, он может быть расположен непосредственно поверх, непосредственно на, непосредственно в или может выступать непосредственно над другим элементом, либо могут присутствовать также промежуточные элементы. Напротив, если элемент указан как расположенный "непосредственно поверх", "непосредственно на", "непосредственно в" или выступающий "непосредственно над" другим элементом, то промежуточные элементы отсутствуют. Также следует понимать, что если элемент упомянут как "соединенный" или "связанный" с другим элементом, он может быть напрямую соединен или связан с другим элементом или могут присутствовать промежуточные элементы. Напротив, если элемент упомянут как "соединенный напрямую" или "связанный напрямую" с другим элементом, то промежуточные элементы отсутствуют.

Относительные термины, такие как "под", или "над", или "выше", или "ниже", или "горизонтальный", или "вертикальный", могут быть использованы в настоящем документе для описания взаимного соотношения одного элемента, слоя или области с другим элементом, слоем или областью, как показано на чертежах. Следует понимать, что указанные термины и термины, рассмотренные выше, предназначены для охвата различных ориентаций устройств, помимо ориентации, изображенной на чертежах.

Для целей настоящего описания в некоторых вариантах реализации термин "растянутые", который относится к множеству углеродных слоев, которые растянуты в стороны друг от друга, означает, что смежные углеродные слои отстоят друг от друга по меньшей мере на 2 нм. Кроме того, для целей настоящего описания в некоторых вариантах реализации множество углеродных слоев также описано как имеющее электрическую проводимость более чем около 0,1 См/м. Кроме того, каждый из множества углеродных слоев описан как представляющий собой двухмерный материал толщиной только в один атом углерода.

На фиг. 1 представлено поперечное сечение чешуйки оксида 10 на основе углерода, содержащей множество углеродных листов 12 толщиной в один атом. Атомы 14 кислорода расположены между каждым из множества углеродных листов 12 толщиной в один атом. Подходящий материал для оксида 10 на основе углерода обычно упомянут как оксид графита. Направленное воздействие света, имеющего мощность от около 5 до около 350 мВт, вызывает соединение атомов кислорода с некоторыми атомами углерода с образованием газообразного диоксида углерода, который обуславливает разделение в некоторых положениях множества углеродных листов 12 толщиной в один атом. Газообразный диоксид углерода выходит из оксида 10 на основе углерода, тем самым восстанавливая оксид 10 на основе углерода.

На фиг. 2 представлено поперечное сечение пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN) 16, которая образуется в результате восстановления оксида 10 на основе углерода, изображенного на фиг. 1. Пористая ICCN 16 содержит множество растянутых и взаимосвязанных углеродных слоев 18, которые взаимосвязаны и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор 20. Средний диаметр малой оси множества пор 20 составляет от 2 до 550 нм. В иллюстративном варианте реализации средний диаметр малой оси составляет от 50 до 500 нм.

На фиг. 3 представлено поперечное сечение пористого ICCN композита 22, который содержит металлические наночастицы 24, расположенные во множестве пор 20. Металлические наночастицы 24 могут представлять собой, но не ограничиваются ими, частицы диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ), диоксида рутения ( $\text{RuO}_2$ ), оксида кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), оксида никеля ( $\text{NiO}$ ), оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), оксида меди ( $\text{CuO}$ ), триоксида молибдена ( $\text{MoO}_3$ ), пентоксида ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), гидроксида никеля ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) и их сочетания. В других вариантах реализации металлические наночастицы представляют собой частицы металлов, которые включают, но не ограничиваются ими, платину (Pt), палладий (Pd), серебро (Ag), золото (Au) и их сочетания. Кроме того, по меньшей мере, в некоторых вариантах реализации металлические наночастицы имеют формы, которые включают, но не ограничиваются ими, форму наноцветка, форму чешуек и их сочетания.

По меньшей мере, в некоторых вариантах реализации пористый ICCN композит 22 имеет электрическую проводимость более 900 См/м. Кроме того, общая площадь поверхности на единицу массы множества растянутых и взаимосвязанных углеродных слоев 18 составляет от 1500 до 1620 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, процент покрытия металлических наночастиц 24 на площади поверхности множества растянутых и взаимосвязанных углеродных слоев 18 составляет от около 50 до 95%.

Пористый ICCN композит 22, заряженный в конфигурации конденсатора, обеспечивает плотность энергии от 2 до 41 Вт-ч/л. По меньшей мере, в некоторых вариантах реализации пористый ICCN композит 22, заряженный в конфигурации конденсатора, обеспечивает плотность энергии от 2 до 20 Вт-ч/л. В других вариантах реализации пористый ICCN композит 22, заряженный в конфигурации конденсатора, обеспечивает плотность энергии от 20 до 41 Вт-ч/л.

На фиг. 4 представлен способ получения пленки 26 из композита на углеродной основе, которая содержит оксид 10 на основе углерода (фиг. 1) и металлический прекурсор 28. Металлический прекурсор 28 может представлять собой, но не ограничивается ими, гидрат хлорида рутения ( $\text{RuCl}_3$ ), хлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ), хлорид никеля ( $\text{NiCl}_2$ ), хлорид ванадия ( $\text{VCl}_3$ ), хлорид железа ( $\text{FeCl}_3$ ), хлорид меди ( $\text{CuCl}_2$ ), хлорид молибдена ( $\text{MoCl}_3$ ), гексахлорплатинат водорода ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), гексахлорпалладат водорода ( $\text{H}_2\text{PdCl}_6$ ), тетрахлораурат водорода ( $\text{HAuCl}_4$ ) и их сочетания.

Способ начинается с заготовки оксида 10 на основе углерода, жидкости 30 и металлического прекурсора 28 в растворе 32 (стадия 100). Способ продолжается обработкой раствора 32 ультразвуком для увеличения диспергирования и суспендирования металлического прекурсора 28 и оксида 10 на основе углерода (стадия 102). После обработки ультразвуком металлический прекурсор 28 диспергируют непосредственно на оксиде 10 на основе углерода. Способ продолжается капельным отливом раствора на подложку 34 (стадия 104). Затем начинается стадия выпаривания жидкости 30 из раствора 32 (стадия 106). Выпаривание жидкости 30 может представлять собой принудительную сушку с применением нагревания и потока воздуха или естественную сушку в условиях относительно низкой влажности. По меньшей мере в одном варианте реализации жидкость 30 представляет собой деионизированную воду.

На фиг. 5A-5C представлен иллюстративный способ получения микросуперконденсатора 36, содержащего первый электрод 38 и второй электрод 40 из пористого ICCN композита 22, изображенного на фиг. 3. Электронные структуры 42, разработанные на компьютере 44, могут быть скопированы в пленку 26 из композита на основе углерода на подложке 34 посредством применения света для восстановления частей пленки 26 из композита на основе углерода в первый электрод 38 и второй электрод 40. Иллюстративный способ начинается, когда компьютер 44 регулирует расположение и мощность светового потока 46 из источника света 48, так что части пленки 26 поглощают свет 46 и превращаются в пористый(-ые) ICCN композит(-ы) с образованием первого электрода 38 и второго электрода 40 (стадия 200).

В данном иллюстративном варианте реализации источник света 48 представляет собой лазерный диод, который позиционируется компьютером 44 в радиальном направлении вдоль радиальной траектории R и дуговой траектории  $\theta$ . Благодаря точности лазера может быть использовано устройство для непосредственной маркировки диска для перевода разработанных компьютером структур, таких как электродные структуры 42, в пленку 26 из композита на основе углерода с получением первого электрода 38 и второго электрода 40. Точное регулирование источника света 48, обеспечиваемое компьютером 44, дает возможность получения встречно-гребенчатой структуры из первого электрода 38 и второго электрода 40. Первый электрод 38 и второй электрод 40 переносят на подложку 50 корпуса, как показано на фиг. 5B.

Вид сверху, представленный на фиг. 5B', лучше всего демонстрирует, что оксид 10 на основе углерода служит хорошим изолятором между первым электродом 38 с электродными пальцами 38D и вторым электродом 40 с электродными пальцами 40D. Иллюстративная длина L электродных пальцев 38D и 40D составляет около 4800 мкм. Иллюстративная ширина W электродных пальцев 38D и 40D составляет около 1770 мкм. Однако следует понимать, что размеры первого электрода 38 и второго электрода 40 являются масштабируемыми и ограничены только нанодиапазоном длины волны света, используемого для отслаивания оксида 10 на основе углерода.

В частности, на фиг. 5B представлено увеличенное изображение микросуперконденсатора 36, содержащего первый электрод 38 и второй электрод 40, которые изготовлены из пористого ICCN композита 22 (фиг. 3), содержащего растянутые и взаимосвязанные углеродные слои 18 (фиг. 3), проводящие электричество. Пористый ICCN композит 22 имеет электрическую проводимость от 900 до около 1738 См/м. Кроме того, по меньшей мере один из первого электрода 38 и второго электрода 40 обеспечивает удельную емкость от 1100 до 1400 Ф/г. Следует понимать, что либо первый электрод 38, либо второй электрод 40 может быть изготовлен в том числе и из металла, в то время как другой из первого электрода 38 или второго электрода 40 изготавливается из пористого ICCN композита 22. Однако первый электрод 38 и второй электрод 40 обычно размечают лазером из пленки 26, которую переносят на подложку 50, такую как полиэтилентерефталат (PET) или кремний (Si), имеющую изолирующий слой 52, такой как слой из диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

Первая проводящая полоска 54 и вторая проводящая полоска 56 связаны с первым электродом 38 и вторым электродом 40 для обеспечения электропроводящих клемм для подключения к внешним электронным схемам (не показаны). Иллюстративные внешние электронные схемы, работающие от микросуперконденсатора 36, могут представлять собой, но не ограничиваются ими, интегральные схемы и другие электрические микроустройства. Прокладка 58, которая не является электропроводной, закрывает части первого электрода 38 и второго электрода 40, которые связаны с первой проводящей полоской 54 и второй проводящей полоской 56. Прокладка 58 имеет центральное окно, через которое электролит 60 при-

водят в контакт с первым электродом 38 и вторым электродом 40. В качестве прокладки 58 может быть использована полиимидная лента. Электролит может представлять собой гелеобразный электролит, такой как нанопорошок пирогенного диоксида кремния (FS), смешанный с ионной жидкостью. Иллюстративная ионная жидкость представляет собой 1-бутил-3-метилимидазолия бис-(трифторметилсульфонил)имид. Другой подходящий гелеобразный электролит представляет собой гидрогель, такой как поливиниловый спирт (PVA)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Подходят также другие электролиты, но описанные электролиты обеспечивают диапазон напряжений от максимального зарядного напряжения до минимального разрядного напряжения около 2,5 В.

На фиг. 5С изображен полностью собранный микросуперконденсатор 36. На данном иллюстративном изображении первая проводящая полоска 54 становится положительной клеммой, а вторая проводящая полоска 56 становится отрицательной клеммой. Следует понимать, что первая проводящая полоска 54 и вторая проводящая полоска 56 могут быть изготовлены из электрического проводника, такого как медь (Cu), алюминий (Al), и/или из дополнительных структур, состоящих из пористого ICCN композита 22.

Следовательно, первый электрод 38 и второй электрод 40 могут быть напрямую использованы в качестве компонентов плоских микросуперконденсаторов после нанесения электролитного покрытия, как показано на фиг. 5В и 5С. В отличие от обычных способов микропроизводства технология прямой лазерной разметки, представленная на фиг. 5А, не требует масок, дорогостоящих материалов, последующей обработки или работы в сверхчистых помещениях. Кроме того, технология прямой лазерной разметки является экономичной и легко масштабируемой.

Между макромасштабом и наномасштабом существует субмикронный диапазон, которые включает ряд микросуперконденсаторов, подходящих для электрических интегральных схем. Следовательно, такие микросуперконденсаторы могут быть интегрированы с интегральной схемой, так что указанная интегральная схема и микросуперконденсаторы могут быть изготовлены в одном корпусе интегральной схемы.

Пористый ICCN композит 22 согласно настоящему описанию также применим для изготовления относительно крупного первого и второго электродов, разделенных электролитом, который обеспечивает достаточную емкость заряда для питания электрических транспортных средств размером с легковой автомобиль. Кроме того, суперконденсаторы, изготовленные в соответствии с настоящим описанием, применимы также для подачи электрического тока в промышленные электрические электросети во время пикового потребления энергии. Например, первый электрод 38 и второй электрод 40 суперконденсатора согласно настоящему описанию могут быть доведены до такого размера, чтобы поставлять максимальную мощность в электросеть мегаваттной емкости.

На фиг. 6 представлена блок-схема, на которой показан иллюстративный способ электроосаждения для добавления металлических наночастиц в пористую ICCN 16 (фиг. 2) для получения пористого ICCN композита 22, представленного на фиг. 3. Способ электроосаждения начинается с получения пористой ICCN 16 (стадия 300). Пористая ICCN 16 может быть получена воздействием света на оксид 10 на основе углерода (фиг. 1) из источника света 48 (фиг. 5А). Несмотря на то, что по меньшей мере в одном варианте реализации используют лазер для источника света 48, следует понимать, что может быть использована импульсная лампа, а также другие источники света столь же высокой интенсивности для восстановления оксида на основе углерода до пористой ICCN 16. Способ электроосаждения продолжается погружением пористой ICCN 16 в водный раствор, содержащий металлический прекурсор 28 (стадия 302). Пористую ICCN 16 используют в качестве рабочего электрода, а электроосаждение металлических наночастиц 24 во множестве пор 20 (фиг. 2 и 3) осуществляют посредством подачи электрического тока через пористую ICCN 16 (стадия 304). Электроосаждение продолжается до достижения заранее определенного времени (стадия 306), когда электроосаждение прекращают (стадия 308).

По меньшей мере в одном варианте реализации металлические частицы, электроосажденные на стадии 304 электроосаждения, представляют собой частицы диоксида марганца (MnO<sub>2</sub>). В данном случае металлический прекурсор представляет собой 0,02 молярный раствор нитрата марганца (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) в 0,1 молярном растворе нитрата натрия (NaNO<sub>3</sub>).

В иллюстративном варианте реализации для электроосаждения металлических наночастиц подходит стандартная трехэлектродная установка электроосаждения. Например, пористую ICCN 16 используют в качестве рабочего электрода, серебро (Ag) или хлорид серебра (AgCl) используют в качестве электрода сравнения, и платиновую фольгу используют в качестве противоелектрода. Иллюстративный электрический ток, подаваемый через пористую ICCN 16, имеет плотность тока около 250 мА/см<sup>2</sup>. Заранее определенное время для подачи электрического тока на стадии электроосаждения (304) пропорционально степени требуемого осаждения металлических наночастиц. Заранее определенное время составляет от около 3 до около 960 мин. В одном из вариантов реализации заранее определенное время составляет от 30 до 240 мин. В другом варианте реализации заранее определенное время составляет от 240 до 480 мин. В другом варианте реализации заранее определенное время составляет от 480 до 960 мин. В пределах указанных диапазонов заранее определенного времени для стадии 304 электроосаждения процент покрытия металлических наночастиц, электроосажденных на площади поверхности множества растянутых и

взаимосвязанных углеродных слоев 18 (фиг. 3) в порах 20, составляет от около 10 до около 95%.

Синтез и характеристика 3D-макропористых ICCN/MnO<sub>2</sub> электродов.

Для экспериментальной реализации электродов суперконденсатора с высокой плотностью энергии и высокой мощностью, 3D-каркас из размеченного лазером графена (LSG) с высокой проводимостью и большой площадью поверхности, который представляет собой форму взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), интегрировали с MnO<sub>2</sub>, как схематически показано на фиг. 3. ICCN получали посредством лазерной разметки GO пленок описанным выше способом, в результате чего цвет изменился с золотисто-коричневого на черный. Затем на ICCN наносили *in situ* MnO<sub>2</sub> технологией электрохимического осаждения, как описано ниже в разделе "Способы". Следует отметить, что цвет ICCN электрода после электроосаждения становился темнее, что является визуальным показателем осаждения MnO<sub>2</sub>. Понятно также, что проводимость и массовое содержание активных материалов существенно влияют на электрохимические свойства электродов суперконденсатора. В данном случае массовое содержание MnO<sub>2</sub> контролировали посредством регулирования тока осаждения и времени осаждения. Содержание MnO<sub>2</sub> изменялось в зависимости от времени почти линейно при подаче тока 0,25 мА/см<sup>2</sup>, и средняя скорость осаждения составляла ~6 мкг/мин.

Помимо привлекательных электрических свойств, ICCN/MnO<sub>2</sub> электроды являются монокристаллическими и демонстрируют превосходную механическую целостность при высокой механической деформации. ICCN/MnO<sub>2</sub> электрод может быть согнут, по существу, без повреждения. Сгибаемость ICCN/MnO<sub>2</sub> электродов оценивали посредством измерения их электрического сопротивления в последовательных циклах сгибания. Сопротивление лишь незначительно изменялось при радиусе сгиба 5,0 мм и может быть полностью восстановлено после распрямления, независимо от того, является ли сгиб положительным (выпуклым) или отрицательным (вогнутым). Следует отметить, что после 1000 циклов сгибания и распрямления при радиусе вогнутого сгиба 5,0 мм сопротивление увеличилось лишь на около 2,8%.

Изменение морфологии, соответствующей различному времени осаждения, определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (фиг. 7A-D). На фиг. 7A представлено СЭМ-изображение части электрода, содержащего пористый ICCN композит. На фиг. 7B представлено более крупное СЭМ-изображение фиг. 7A. На фиг. 7C представлено СЭМ-изображение наночеток электроосажденного MnO<sub>2</sub>. На фиг. 7D представлено СЭМ-изображение пористого ICCN композита в поперечном сечении.

СЭМ-микрофотографии демонстрируют общую морфологию и детальную микроструктуру типичного образца, полученного в результате 120 мин осаждения. MnO<sub>2</sub> равномерно нанесен на поверхность графена по всей пленке. Кроме того, электроосажденные частицы MnO<sub>2</sub> демонстрируют иерархическую архитектуру в форме наночеток с четкой границей между MnO<sub>2</sub> и графеновой подложкой, что согласуется с проведенными ранее исследованиями. Более тщательное изучение наночеток MnO<sub>2</sub> показало, что они состоят из сотен ультратонких наночешуек толщиной 10-20 нм. Наночетки взаимосвязаны друг с другом с образованием мезопористого MnO<sub>2</sub> с большой доступной площадью поверхности, что обеспечивает множество электроактивных центров, доступных для электролита, и ускоряет быстрые поверхностные фарадеевские реакции.

3D-структуру ICCN/MnO<sub>2</sub> электродов дополнительно анализировали, используя СЭМ в поперечном сечении (фиг. 7D). 3D-пористая структура ICCN сохранялась после осаждения MnO<sub>2</sub> без образования каких-либо агломератов. Поверхность ICCN была равномерно покрыта MnO<sub>2</sub> по всему поперечному сечению. Кроме того, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS) обеспечивает элементные карты C, O и Mn, которые подтверждают, что в 3D макропористой структуре создано однородное покрытие MnO<sub>2</sub>.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS) успешно использовали для лучшего понимания химического состава и степени окисления Mn в ICCN/MnO<sub>2</sub> электродах. Пики Mn 2p<sub>3/2</sub> и Mn 2p<sub>1/2</sub> расположены при 642,1 и 653,9 эВ соответственно с расщеплением спиновой энергии 11,6 эВ, что хорошо согласуется с данными для 2p состояний Mn, описанными ранее. Tourin et al. показали, что расщепление пика дублета Mn 3s связано со степенью окисления Mn в оксидах марганца, при этом эталонные образцы MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub> демонстрировали расщепление 5,79, 5,50, 5,41 и 4,78 эВ соответственно. Свежеприготовленный ICCN/MnO<sub>2</sub> демонстрировал энергию расщепления 4,8 эВ для дублета Mn 3s, позволяя предположить, что оксид представляет собой MnO<sub>2</sub>, что дополнительно подтверждено спектром O 1s.

Сборка и электрохимические характеристики симметричных ICCN/MnO<sub>2</sub> суперконденсаторов.

Для испытания электрохимических характеристик макропористой структуры ICCN/MnO<sub>2</sub> собирали ячейку суперконденсатора в форме пакета из двух симметричных электродов, разделенных ионно-пористым сепаратором Celgard M824, и пропитывали 1,0 М электролитом Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ячейки испытывали циклической вольтамперометрией (CV) в широком диапазоне частот сканирования от 1 до 1000 мВ/с. Например, при рассмотрении образца ICCN/MnO<sub>2</sub> со временем осаждения 3 мин суперконденсатор демонстрировал почти прямоугольные профили CV вплоть до частоты сканирования 1000 мВ/с, свидетельствуя о превосходных характеристиках накопления заряда и ультракоротком времени срабатывания электродов. Емкости устройств, полученных с разным временем осаждения, рассчитывали по профилям CV. Следует отметить, что емкость рассчитывали, используя общий объем пакета элементов, а не одного



электрода. Он включает объем токосборника, активного материала, сепаратора и электролита.

Емкость сильно зависит от содержания псевдоемкостного  $\text{MnO}_2$  и существенно увеличивается в зависимости от времени осаждения от 0 до 960 мин. Например, может быть достигнута емкость пакета до  $\sim 203 \text{ Ф/см}^3$  для образца, полученного с временем осаждения 960 мин. Это соответствует объемной емкости  $1136,5 \text{ Ф/см}^3$  при расчете по объему активного материала только на электрод. Указанное значение гораздо больше, чем емкость активированного углерода ( $60\text{--}80 \text{ Ф/см}^3$ ), углерода, полученного из карбида ( $180 \text{ Ф/см}^3$ ), пустой ICCN ( $12 \text{ Ф/см}^3$ ), активированного MEGO ( $60 \text{ Ф/см}^3$ ) и пленок из химически превращенного посредством жидкости графена (CCG) ( $263,3 \text{ Ф/см}^3$ ), что свидетельствует о том, что объемная емкость электродов на основе углерода может быть существенно улучшена посредством внедрения псевдоемкостных материалов. Кроме того, указанное значение больше, чем некоторые из лучших значений, описанных ранее для суперконденсаторов на основе  $\text{MnO}_2$ :  $16,1 \text{ Ф/см}^3$  для CNT/PPy/ $\text{MnO}_2$  губки,  $130 \text{ Ф/см}^3$  для графена/ $\text{MnO}_2$ /CNT,  $246 \text{ Ф/см}^3$  для CNT/ $\text{MnO}_2$ ,  $108 \text{ Ф/см}^3$  для мезопористого углерода/ $\text{MnO}_2$  и  $90 \text{ Ф/см}^3$  для ультрапористого углерода/ $\text{MnO}_2$ . Кроме того, в зависимости от времени осаждения может быть достигнута ультравысокая площадьная емкость до  $\sim 0,8 \text{ Ф/см}^2$  на площадь занимаемой поверхности устройства. Такое значение выгодно отличается от промышленных углеродных суперконденсаторов, которые обычно обеспечивают  $\sim 0,3 \text{ Ф/см}^2$ .

Такая беспрецедентная характеристика может быть понята после выделения вклада наночастиц  $\text{MnO}_2$  из средней емкости ICCN/ $\text{MnO}_2$  электродов. Удельную емкость, обеспечиваемую только  $\text{MnO}_2$ , рассчитывали вычитанием заряда пустой ICCN в соответствии с уравнением  $C_{s,\text{MnO}_2} = (Q_{\text{ICCN}/\text{MnO}_2} - Q_{\text{ICCN}}) / (\Delta V \times m_{\text{MnO}_2})$ . Здесь  $Q$  представляет собой вольтамперметрический заряд,  $\Delta V$  представляет собой рабочий диапазон напряжения, и  $m$  представляет собой массу. Удельная емкость  $\text{MnO}_2$  зависит от массы активного материала, достигая максимального значения  $1145 \text{ Ф/г}$ , что составляет около 83% от теоретической емкости при массовом содержании  $\text{MnO}_2$  13%. Такая выдающаяся характеристика может быть обусловлена микроструктурой электрода, которая способствует переносу ионов и электронов и предоставляет огромную поверхность для реакций переноса заряда, обеспечивая более высокое использование активных материалов.

Для демонстрации исключительных свойств ICCN/ $\text{MnO}_2$  макропористых электродов,  $\text{MnO}_2$  электроосаждали также на подложки из химически превращенного графена (CCG) и золота в таких же условиях. CCG/ $\text{MnO}_2$  не только демонстрирует более низкую емкость, но и его характеристики резко ухудшаются при более высокой скорости заряда/разряда. Это может быть обусловлено перераспределением графеновых листов во время изготовления CCG электродов, что приводит к значительному снижению площади поверхности и, в конечном итоге, закрыванию многих пор. Кроме того, Au/ $\text{MnO}_2$  суперконденсатор демонстрирует исключительно низкую емкость вследствие ограниченной площади поверхности и структурных свойств. ICCN/ $\text{MnO}_2$ , с другой стороны, демонстрирует емкость пакета  $\sim 50 \text{ Ф/см}^3$ , что более чем в четыре раза превосходит показатель для CCG/ $\text{MnO}_2$  и примерно на три порядка больше, чем для Au/ $\text{MnO}_2$ . Улучшенная емкость и возможность быстрого заряда/разряда ICCN/ $\text{MnO}_2$  дополнительно подтверждает его оптимизированную структуру, в которой синергетически комбинирована эффективная миграция ионов и большая электроактивная площадь поверхности, что обеспечивает высокие и обратимые емкостные характеристики даже при высокой скорости заряда/разряда. Оптимизированная ионная диффузия ICCN сетки также подтверждена спектроскопией электрохимического импеданса со временем срабатывания 23 мс для ICCN по сравнению с 5952 мс для CCG электродов. Фактически, ICCN/ $\text{MnO}_2$  суперконденсатор демонстрирует превосходную объемную емкость и возможность быстрого заряда/разряда по сравнению с имеющимися в продаже суперконденсаторами на основе активированного углерода, псевдоконденсаторами и литий-ионными гибридными конденсаторами.

Конструкция асимметричных суперконденсаторов.

В асимметричных суперконденсаторах (ASC) используют материалы положительного и отрицательного электродов разных типов, которые могут быть заряжены/разряжены в различных диапазонах напряжения в одном и том же электролите. Они привлекают интерес, поскольку обеспечивают высокую емкость вследствие фарадеевской реакции на положительном электроде и сохраняют быстроту заряда/разряда благодаря механизму EDL на отрицательном электроде. Кроме того, асимметричная конфигурация может расширять рабочий диапазон напряжения водных электролитов за термодинамическим пределом воды (около 1,2 В), что приводит к существенно более высокой удельной энергии, чем в симметричных суперконденсаторах с водными электролитами. Фактически, асимметричные суперконденсаторы на основе углеродных и  $\text{NiOOH}$  электродов с водным электролитом в настоящее время доступны в продаже у компании ESMA-ELTON. Однако несмотря на то, что такая конфигурация обеспечивает высокую емкость, она имеет низкое напряжение ячейки ( $< 1,5 \text{ В}$ ), что ухудшает характеристики ее энергии и мощности. Учитывая высокую псевдоемкость ICCN/ $\text{MnO}_2$  электрода и быстрый заряд/разряд емкости двойного слоя ICCN электрода, собирали асимметричный суперконденсатор, используя ICCN/ $\text{MnO}_2$  в качестве положительного электрода и ICCN в качестве отрицательного электрода. В данном случае баланса заряда между двумя электродами достигали посредством регулирования времени осаждения  $\text{MnO}_2$  на положительном электроде и толщины графеновой пленки на отрицательном электроде. Электрохимические характеристики асимметричной ячейки, в которой использовали ICCN/ $\text{MnO}_2$  с массовым содержа-

нием  $\text{MnO}_2$  13% (время осаждения 3 мин) для положительного электрода, демонстрировали идеальные емкостные показатели с почти прямоугольными профилями CV и в значительной степени треугольными кривыми CC. CV-профили сохраняли прямоугольную форму без видимых искажений при увеличении частоты сканирования до ультравысокой частоты 10000 мВ/с, свидетельствуя о возможности быстрого заряда/разряда данного асимметричного суперконденсатора. Интересно, что асимметричная ячейка обеспечивает широкий и стабильный рабочий диапазон напряжения до 2,0 В в водном электролите, который достигает высокой плотности энергии. Кроме того, при увеличении времени осаждения  $\text{MnO}_2$  с 3 до 960 мин емкость пакета существенно увеличивается от около 3 до 76  $\text{Ф/см}^3$ , что означает, что накопленная энергия и мощность могут быть значительно улучшены в асимметричной структуре. Такие ячейки также могут сохранять высокую емкость при необходимости более быстрой скорости заряда и разряда. Только что изготовленный суперконденсатор является весьма гибким и может быть согнут и скручен без ухудшения структурной целостности устройства. Кроме того, такой суперконденсатор обеспечивает почти такую же емкость даже в условиях сильного изгиба, что делает его перспективным в качестве практической системы накопления энергии для гибкой электроники.

Большой циклический ресурс является другой важной особенностью для коммерчески успешных суперконденсаторов. Действительно, асимметричный суперконденсатор является весьма стабильным, поскольку сохраняет более 96% первоначальной емкости через 10000 циклов заряда/разряда, при испытании с высокой частотой сканирования, составляющей 1000 мВ/с. Эквивалентное последовательное сопротивление (ESR) суперконденсатора во время повторения циклов контролировали с помощью диаграммы Найквиста. Устройство демонстрировало небольшое увеличение ESR в течение первых 1000 циклов с лишь незначительными изменениями в течение остальных циклов.

Трехмерные встречно-гребенчатые микросуперконденсаторы.

Разработка миниатюрных электронных систем, таких как интеллектуальные датчики, имплантируемые медицинские устройства и микроэлектромеханические системы (MEMS), привела к увеличению спроса на микрогабаритные суперконденсаторы с высокой плотностью энергии в ограниченном пространстве. Указанная характеристика является необходимой для миниатюризации устройств накопления энергии для современных электронных устройств. Более ранние исследования были сфокусированы на увеличении плотности энергии микросуперконденсатора посредством применения различных активных материалов, таких как активированный углерод, графен, углеродные нанотрубки, полимеры и оксиды металлов. Разработка микросуперконденсаторов с высокой емкостью на площадь занимаемой поверхности необходима для миниатюризации устройств накопления энергии для современных электронных устройств. К сожалению, современные системы все еще имеют низкую площадную емкость  $<11,6 \text{ мФ/см}^2$  для углерода,  $<78 \text{ мФ/см}^2$  для проводящих полимеров и  $<56,3 \text{ мФ/см}^2$  для оксидов металлов. Были изготовлены новые гибридные микросуперконденсаторы, в которых положительный и отрицательный электроды разделены в 3D встречно-гребенчатой структуре. Такая структура получена посредством комбинирования технологий "нисходящей" литографии LightScribe с "восходящим" селективным электроосаждением. Сначала 3D встречно-гребенчатые ICCN микроэлектроды получали посредством непосредственной записи графеновых структур на GO пленках с применением пользовательского DVD прожигателя LightScribe. Изготовленное устройство содержало 16 микроэлектродов (8 положительных и 8 отрицательных), расположенных в одной плоскости, разделенных почти изолирующим GO, и расстояние между микроэлектродами было достаточно малым для сохранения короткого пути переноса ионов. Затем нанопечать  $\text{MnO}_2$  селективно электроосаждали на одном наборе ICCN микроэлектродов, используя стандартную установку из 3 элементов. Ширину микроэлектродов регулировали, чтобы она соответствовала заряду между положительным и отрицательным полюсами микроустройства. Более светлые микроэлектроды соответствуют пустому графену (отрицательные электроды), а другая сторона становится темнее после электроосаждения  $\text{MnO}_2$  (положительные электроды). Фотография из оптического микроскопа демонстрирует хорошо очерченную структуру и четкие границы между микроэлектродами.

Электрохимические характеристики демонстрируют, что асимметричный микросуперконденсатор обеспечивает улучшенную объемную емкость и возможность быстрого заряда/разряда по сравнению с обычным асимметричным суперконденсатором сэндвичевого типа. Симметричные гибридные микросуперконденсаторы демонстрируют аналогичные характеристики с площадной емкостью, приближающейся к  $400 \text{ мФ/см}^2$ . Вероятно, это обусловлено плоской структурой микроустройств, что приводит к улучшению эффективности объемной упаковки вследствие исключения необходимости в полимерном сепараторе, обычно используемом в сэндвичевой структуре во избежание короткого замыкания между электродами. Кроме того, микрогабаритная архитектура таких устройств приводит к существенному снижению среднего пути ионной диффузии между двумя микроэлектродами. Это согласуется с полученными ранее результатами для полностью графеновых микросуперконденсаторов. Предположительно, это является максимальной площадной емкостью, достигнутой на данное время в встречно-гребенчатом микросуперконденсаторе. Емкость пакета существенно увеличивается до  $\sim 250 \text{ Ф/см}^3$  (объемная емкость на электрод составляет  $1197 \text{ Ф/см}^3$ ), что гораздо выше, чем значения, описанные ранее для EDLC, псевдо- и гибридных микросуперконденсаторов:  $1,3 \text{ Ф/см}^3$  для углеродных лукович,  $2,35\text{--}3,05 \text{ Ф/см}^3$  для графена,  $1,08 \text{ Ф/см}^3$  для CNT,  $3,1 \text{ Ф/см}^3$  для графена/CNT,  $180 \text{ Ф/см}^3$  (электрод) для углерода, полученного

из карбида,  $588 \text{ Ф/см}^3$  для полианилиновых нановолокон,  $317 \text{ Ф/см}^3$  (электрод) для нанолитов из дисульфида ванадия и  $178 \text{ Ф/см}^3$  для нанолитов из дисульфида молибдена.

Обсуждение.

Плотности энергии и мощности суперконденсаторов на основе ICCN/MnO<sub>2</sub> превосходят показатели современной технологии. Для объективного сравнения полученных результатов с современной технологией получали характеристики ряда доступных в продаже суперконденсаторов на основе углерода, псевдоконденсаторов, гибридных суперконденсаторов и Li-ионных гибридных конденсаторов. Указанные устройства испытывали в таких же динамических условиях, как ICCN/MnO<sub>2</sub>. Для всех устройств расчеты проводили на основании объема всей ячейки, которая содержит токопроводящий материал, сепаратор и электролит. Плотность энергии гибридного ICCN/MnO<sub>2</sub> составляет от 22 до 42 Вт·ч/л в зависимости от конфигурации (симметричная, асимметричная и сэндвичевая, встречно-гребенчатая) и массового содержания MnO<sub>2</sub>. Для сравнения: ICCN/MnO<sub>2</sub> гибридные суперконденсаторы накапливают примерно в 6 раз больше емкости известных в данной области техники доступных в продаже SDLC углеродных суперконденсаторов. Они также превосходят псевдоконденсаторы, гибридные суперконденсаторы и гибридные суперконденсатора/литий-ионной батареи (Li-ионные конденсаторы). Кроме того, ICCN/MnO<sub>2</sub> суперконденсаторы могут обеспечивать плотность мощности до  $\sim 10 \text{ кВт/л}$ , что в 100 раз быстрее, чем высокоомощные свинцово-кислотные батареи, и в 1000 раз быстрее, чем тонкопленочные литиевые батареи.

Для удовлетворения требований высокого напряжения суперконденсаторы зачастую помещают в группу ячеек, соединенных друг с другом последовательно. В результате получают объемные модули суперконденсаторов, которые в некоторых случаях целесообразны, но зачастую вызывают проблемы при применении, если общий размер источника энергии является критичным. В настоящем документе предложена другая конструкция, в которой матрица отдельных электрохимических ячеек изготовлена напрямую, в одной плоскости и в одну стадию. Такая конфигурация демонстрирует очень хорошее управление напряжением и выходом тока. Кроме того, такая матрица может быть интегрирована с солнечными элементами для эффективного сбора и накопления солнечной энергии.

Таким образом, в настоящем описании предложен простой и масштабируемый подход к изготовлению гибридных ICCN/MnO<sub>2</sub> трехмерных суперконденсаторов и микросуперконденсаторов, которые являются компактными, надежными и обеспечивают высокую плотность энергии, высокую скорость заряда и имеют продолжительный срок службы. При этом MnO<sub>2</sub> широко используют в щелочных батареях (ежегодные продажи составляют около 10 млрд штук (34)), а материалы на основе углерода являются универсальными. В частности, ICCN/MnO<sub>2</sub> гибридные электроды являются перспективными для практического применения.

Материалы и способы.

Синтез ICCN/MnO<sub>2</sub>, Au/MnO<sub>2</sub> и CCG/MnO<sub>2</sub> электродов.

ICCN получали, фокусируя лазерный пучок из DVD прожигателя LightScribe на DVD дисках, покрытых оксидом графита. Сначала DVD диск покрывали пленкой из полиимидом с золотым покрытием (Astral Technology Unlimited, Inc.) или листом полиэтилентерефталата. Затем наносили покрытие из 2% дисперсии GO в воде, используя технологию скребка-лопатки, и оставляли для высыхания на 5 ч в условиях окружающей среды. Разработанное компьютером изображение печатали на оксиде графита с получением соответствующей ICCN структуры. После этого электроосаждали MnO<sub>2</sub> из 0,02 М раствора Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 0,1 М водном растворе NaNO<sub>3</sub>, используя стандартную трехэлектродную установку, при этом кусочек ICCN (1 см<sup>2</sup>) использовали в качестве рабочего электрода, Ag/AgCl - в качестве электрода сравнения (BASi, Индиана, США) и платиновую фольгу (2 см<sup>2</sup>, Sigma-Aldrich) - в качестве противоиэлектрода. Осаждение осуществляли подачей постоянного тока 250 мкА/см<sup>2</sup> в течение различных промежутков времени от 3 до 960 мин. После электроосаждения рабочий электрод тщательно промывали деионизированной водой для удаления избытка электролита и сушили в печи при 60°C в течение 1 ч. Количество MnO<sub>2</sub>, осажденного на ICCN, определяли по разности массы электрода до и после электроосаждения, используя высокоточные микровесы с точностью 1 мкг (Mettler Toledo, MX5).

Для сравнения MnO<sub>2</sub> электроосаждали на других подложках, таких как покрытый золотом полиимид и графеновая (CCG) бумага. Покрытый золотом полиимид приобретали у компании Astral Technology Unlimited, Inc. (Миннесота, США) и использовали без дополнительной обработки. Графеновую бумагу получали способом, описанным авторами настоящего изобретения ранее. Покрытый золотом полиимид и графеновую бумагу нарезали на прямоугольные полоски по 1 см<sup>2</sup> для дальнейшего электроосаждения MnO<sub>2</sub> в таких же условиях, как описаны выше.

Сборка гибридных суперконденсаторов сэндвичевого типа.

Гибридные суперконденсаторы с обычной сэндвичевой структурой собирали, используя электроды, полученные в предыдущем разделе. Конструировали симметричные и асимметричные суперконденсаторы. Симметричные суперконденсаторы собирали, размещая сепаратор Celgard M824 (Celgard, Северная Каролина, США) между двумя одинаковыми электродами, используя 1,0 М водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в качестве электролита. В асимметричной конструкции использовали ICCN/MnO<sub>2</sub> в качестве положительного электрода и ICCN в качестве отрицательного электрода. Для суперконденсаторов на основе ICCN и CCG к электродам присоединяли ленту из нержавеющей стали (или меди), используя серебряную краску,

в качестве токосборника. Перед сборкой электроды погружали в электролит на 1 ч для обеспечения надлежащего смачивания.

Изготовление встречно-гребенчатых гибридных микросуперконденсаторов.

Процесс изготовления микросуперконденсатора представлен на фиг. 5В и описан ниже. Во-первых, встречно-гребенчатые ICCN микроэлектроды печатали непосредственно на GO пленке на подложке из покрытого золотом полиимида (или полиэтилентерефталата), используя пользовательскую марку DVD прожигателя. Во-вторых, выращивали наночетки  $\text{MnO}_2$  на одной группе встречно-гребенчатых электродов, используя установку электроосаждения, описанную выше. Подачу тока нормализовали по активной площади осаждения ICCN при плотности тока  $250 \text{ мкА/см}^2$ , а массовое содержание контролировали, регулируя время осаждения. Аналогичным образом получали также симметричные микросуперконденсаторы на основе ICCN/ $\text{MnO}_2$  в качестве положительного и отрицательного электродов. В данном случае процесс изготовления является таким же, за исключением того, что две стороны (вместо одной стороны) пустых встречно-гребенчатых ICCN электродов соединяли друг с другом медной лентой и использовали в качестве рабочего электрода во время электроосаждения.

Гибридные электролиты, представленные в настоящем описании, могут обеспечивать энергию и мощность, превосходящие показатели любых запатентованных или опубликованных способов, указанных в следующем списке литературных источников. Они также превосходят доступные в продаже суперконденсаторы на основе углерода, псевдоконденсаторы, гибридные суперконденсаторы и литий-ионные конденсаторы, испытанные в таких же условиях.

В настоящем документе описана простая технология миниатюризации указанных гибридных суперконденсаторов до микроразмера. Представленные микросуперконденсаторы могут достигать сверх-высокой площадной емкости, составляющей более  $400 \text{ мФ/см}^2$ , что выше любого показателя, достигнутого на сегодняшний момент в предыдущих публикациях и патентных заявках. Гибридные суперконденсаторы также могут обеспечивать плотность энергии  $22 \text{ Вт-ч/л}$ , что более чем в два раза превосходит аналогичный показатель тонкопленочной литиевой батареи. Очевидно, что такие гибридные суперконденсаторы являются предпочтительными по сравнению с известным уровнем техники.

Другая проблема представляет собой рабочее напряжение существующих суперконденсаторов, которое обычно ниже 3 В, тогда как конденсаторы, используемые для обычных применений в электронике, как правило, варьируются от нескольких вольт до 1 кВ. Для решения данной проблемы в настоящем описании представлен, но не ограничиваясь им, один из вариантов реализации, который представляет собой другую конструкцию, в которой матрица электрохимических ячеек напрямую изготовлена в одной плоскости и в одну стадию. Такая конфигурация обеспечивает диапазон рабочего напряжения 6 В. Кроме того, в настоящем документе описан способ дополнительного увеличения напряжения. Указанные матрицы могут быть интегрированы с солнечными элементами с получением систем эффективного сбора и накопления солнечной энергии.

Применение гибридных суперконденсаторов, описанных в настоящем документе, включает, но не ограничивается ими, следующие области:

1. Портативная электроника: например сотовые телефоны, компьютеры, фотоаппараты.
2. Медицинские устройства: медицинские устройства поддержания и улучшения качества жизни, включая электрокардиостимуляторы, дефибрилляторы, слуховые аппараты, обезболивающие устройства и помпы для лекарств.
3. Электрические автомобили: для усовершенствования промышленности электрических транспортных средств необходимы высокомошнные батареи с продолжительным сроком службы.
4. Космос: высокомошнные батареи с продолжительным сроком службы могут быть использованы в космосе для питания космических систем, включая планетоходы, посадочные модули, космические скафандры и электронное оборудование.
5. Батареи для военных целей: в вооруженных силах используют специальные батареи для питания множества электронных устройств и приборов. Конечно, весьма предпочтительна меньшая масса/объем.
6. Электрические воздушные суда: воздушное судно, работающее на электрических двигателях вместо двигателей внутреннего сгорания, получающее электричество от солнечных элементов или батарей.
7. Накопление энергии по сетке: батареи широко используют для накопления электрической энергии во время, когда выработка (на электростанциях) превышает потребление, и накопленную энергию используют во время, когда потребление превышает выработку.
8. Возобновляемая энергия: поскольку солнце не светит ночью, и ветер дует не всегда, батареи находят свое применение в удаленных энергетических системах для хранения избытка электричества из возобновляемых источников энергии и его применения в часы после захода солнца и после прекращения ветра. Конечно, высокомошнные батареи могут получать энергию из солнечных элементов с более высокой эффективностью, чем современные батареи.
9. Электрические инструменты: высокомошнные батареи с продолжительным сроком службы могут обеспечивать быстро заряжаемые беспроводные электрические инструменты, такие как дрели, шуруповерты, пилы, гаечные ключи и шлифовальные машинки. Проблема современных батарей заключается в

большом времени перезарядки.

10. Миниатюрная электроника: микроразмерные гибридные суперконденсаторы могут быть использованы для обеспечения питанием микроэлектронных устройств, таких как микроэлектромеханические системы (MEMS), интеллектуальные датчики, имплантируемые медицинские устройства и метки радиочастотной идентификации (RFID), для которых критична высокая емкость на площадь занимаемой поверхности.

В настоящее время суперконденсаторы играют важную роль в развитии гибридных и электрических транспортных средств, потребительских электронных товаров, военных и космических применений. Растет потребность в разработке систем гибридных суперконденсаторов для преодоления ограничений по плотности энергии суперконденсаторов на основе углерода современного поколения. В настоящем документе представлены 3D высокоэффективные гибридные суперконденсаторы и микросуперконденсаторы на основе графена и  $\text{MnO}_2$ , получаемые рациональной разработкой микроструктуры электрода и комбинированием активных материалов с электролитами, которые работают при высоком напряжении. В результате получают гибридные электроды с ультравысокой объемной емкостью более  $1100 \text{ Ф/см}^3$ . Это соответствует удельной емкости компонента  $\text{MnO}_2$ , составляющей  $1145 \text{ Ф/г}$ , которая близка к теоретическому значению  $1380 \text{ Ф/г}$ . Плотность энергии всего устройства составляет  $22\text{--}42 \text{ Вт}\cdot\text{ч/л}$  в зависимости от конфигурации устройства, что превосходит показатели имеющихся в продаже суперконденсаторов с двойным слоем, псевдоконденсаторов, литий-ионных конденсаторов и гибридных конденсаторов, испытанных в таких же условиях, и сопоставимо с показателем свинцово-кислотных батарей. В таких гибридных суперконденсаторах используют водные электролиты, и их собирают на воздухе, без работы в дорогостоящих "помещениях с осушенной атмосферой", необходимых для изготовления современных суперконденсаторов. Кроме того, представлена простая технология изготовления матриц суперконденсатора для высоковольтных применений. Такие матрицы могут быть интегрированы с солнечными элементами для систем эффективного сбора и накопления энергии.

В результате быстро растущих энергетических потребностей в современной жизни развитие высокоэффективных устройств накопления энергии привлекает все больше внимания. Суперконденсаторы представляют собой перспективные устройства накопления энергии со свойствами, промежуточными между свойствами батарей и традиционных конденсаторов, но при этом их усовершенствование происходит быстрее, чем усовершенствование батарей и традиционных конденсаторов. За последние пару десятков лет суперконденсаторы стали основными компонентами повседневных изделий, заменяя батареи и конденсаторы в растущем количестве применений. Их высокая плотность мощности и превосходные характеристики при низких температурах обусловили выбор данной технологии как оптимальной для резервного питания, холодного запуска, фотоаппаратов с фотовспышкой, рекуперативного торможения и гибридных электрических транспортных средств. Дальнейшее развитие данной технологии зависит от дальнейшего улучшения плотности энергии, плотности мощности, календарной и циклической долговечности, а также от стоимости производства.

В соответствии с механизмом накопления заряда суперконденсаторы классифицируют на двухслойные электрические конденсаторы (EDLC) или псевдоконденсаторы. В EDLC заряд накапливается вследствие быстрой адсорбции/десорбции ионов электролита на углеродных материалах с большой площадью поверхности, тогда как псевдоконденсаторы накапливают заряд посредством быстрых и обратимых фарадеевских реакций вблизи поверхности оксидов металлов или проводящих полимеров. Большинство суперконденсаторов, имеющихся в настоящее время в продаже, представляют собой симметричные EDLC, характеризующиеся электродами из активированного углерода и органическими электролитами, которые обеспечивают напряжение ячейки до  $2,7 \text{ В}$  (2). Несмотря на то, что промышленные EDLC демонстрируют более высокую плотность мощности и превосходный циклический ресурс, они имеют недостаток низкой плотности энергии вследствие ограниченной емкости электродов на основе углерода. Удельная псевдоемкость фарадеевских электродов (обычно  $300\text{--}1000 \text{ Ф/г}$ ) превышает данный показатель для EDLC на основе углерода, однако их характеристики резко ухудшаются при повторении цикла (2-4).

Исследования, проведенные в течение нескольких последних лет, показали перспективную альтернативу обычным EDLC и псевдоконденсаторам при применении гибридных систем. Используя фарадеевские и нефарадеевские процессы для накопления заряда, гибридные конденсаторы могут достигать плотности энергии и мощности, превышающей показатели EDLC, без ущерба для стабильности и осуществимости циклов, которые в настоящее время ограничивают успешность псевдоконденсаторов. Для получения гибридных суперконденсаторов исследованы некоторые сочетания материалов, таких как  $\text{RuO}_2$  (6),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (7),  $\text{NiO}$  (8),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (9),  $\text{Ni(OH)}_2$  (10) и  $\text{MnO}_2$  (11). Среди них особенно перспективными являются системы на основе  $\text{MnO}_2$ , поскольку  $\text{MnO}_2$  представляет широко распространенный и экологически безопасный материал с высокой теоретической удельной емкостью  $1380 \text{ Ф/г}$  (12). Однако слабая ионная ( $10^{-13} \text{ См/см}$ ) и электронная ( $10^{-5}\text{--}10^{-6} \text{ См/см}$ ) проводимость чистого  $\text{MnO}_2$  зачастую ограничивает его электрохимические свойства. В недавних отчетах было показано, что некоторые высокоэффективные результаты могут быть достигнуты только для ультратонких пленок  $\text{MnO}_2$ , имеющих толщину нескольких десятков нанометров. Тем не менее, толщина и нормализованная по площади емкость указанных

электродов не являются целесообразными для большинства применений. Перспективным подходом для реализации практического применения  $\text{MnO}_2$  является внедрение наноструктурированного  $\text{MnO}_2$  в материалы подложки с высокой проводимостью и большой площадью поверхности, такие как пеноникель, никелевые наноконусы,  $\text{Mn}$  нанотрубки, активированный углерод, пеноуглерод, углеродная ткань, проводящие полимеры, углеродные нанотрубки и графен. Несмотря на то, что достигнута многообещающая удельная емкость 148–410  $\text{Ф/г}$ , такие значения получены лишь в условиях малой скорости заряда/разряда, и было обнаружено, что они резко снижаются при увеличении скорости разряда. Кроме того, многие из указанных материалов имеют низкую плотность упаковки с большим объемом пор, что означает, что для изготовления устройства необходимо большое количество электролита, что увеличивает массу устройства без улучшения емкости. Соответственно плотность энергии и плотность мощности указанных систем весьма ограничены на уровне устройства. Для решения указанных важнейших проблем авторами настоящего изобретения разработаны перспективные гибридные электроды на основе трехмерного графена, легированного наночетками  $\text{MnO}_2$ . Рационально разрабатывая структуру графеновой подложки для достижения высокой проводимости, подходящей пористости и большой удельной площади поверхности, можно ожидать не только достижения высокой гравиметрической емкости, но и улучшения объемной емкости. Кроме того, большая площадь поверхности наноструктурированного  $\text{MnO}_2$  обеспечивает больше активных центров для фарадеевских реакций и сокращает пути ионной диффузии, которые критичны для реализации его полной псевдоемкости. Авторами было показано, что гибридные суперконденсаторы на основе указанных материалов могут достигать плотности энергии до 41  $\text{Вт}\cdot\text{ч/л}$  по сравнению с 7  $\text{Вт}\cdot\text{ч/л}$  для известных в данной области техники, доступных в продаже суперконденсаторов на основе углерода. Примечательно, что в таких гибридных суперконденсаторах из графена/ $\text{MnO}_2$  используют водные электролиты, и их собирают на воздухе, без работы в дорогостоящих "помещениях с осушенной атмосферой", необходимых для изготовления современных суперконденсаторов.

В то время как были предприняты серьезные попытки изготовления макроразмерных гибридных суперконденсаторов, лишь небольшое количество исследований посвящено разработке и интеграции гибридных материалов в микросуперконденсаторы. Вероятно, это обусловлено сложностью технологий микропроизводства, которые зачастую подразумевают создание 3D-микроэлектродов с микрометровыми отступами. В настоящем документе представлена простая, но универсальная технология изготовления 3D-гибридных микросуперконденсаторов на основе графена и  $\text{MnO}_2$ . Указанные микроустройства обеспечивают ультравысокую емкость на площадь занимаемой поверхности, приближающуюся к 400  $\text{мФ/см}^2$ , что относится к наивысшим значениям, достигнутым для любых микросуперконденсаторов. Они также могут обеспечивать плотность энергии до 22  $\text{Вт}\cdot\text{ч/л}$ , что более чем в два раза превосходит аналогичный показатель тонкопленочных литиевых батарей. Представленные разработки являются перспективными для микроэлектронных устройств, таких как биомедицинские датчики и метки радиочастотной идентификации (RFID), для которых критична высокая емкость на площадь занимаемой поверхности.

Рациональная разработка высокоэффективных гибридных суперконденсаторов.

При разработке электродов суперконденсатора особые усилия были предприняты для того, чтобы они могли обеспечивать высокую плотность энергии и высокую плотность мощности. Для этого необходима оптимизация условий получения для облегчения ионного и электронного переноса в электродах. Однако это является весьма проблематичным, особенно для псевдоконденсаторов на основе оксидов металлов, вследствие низкой электрической проводимости и длинного пути ионной диффузии в обычных пленках из оксидов металлов. Таким образом, в обычных компактных тонкопленочных электродах из  $\text{MnO}_2$  для электролита открыт только верхний слой, что означает, что в накоплении заряда участвует лишь ограниченное количество активного материала. Для решения указанных проблем в литературе исследованы различные подходы. Например, электрохимическое использование электродов было усовершенствовано посредством применения наноструктурированного  $\text{MnO}_2$ , такого как наночастицы, наностержни, нанопровода и наночетки. Пористая структура таких электродов максимизирует площадь активного материала, открытую для электролита и, следовательно, доступную для разряда, по сравнению с поверхностью твердого электрода. Хотя такая система демонстрирует более высокую плотность энергии, она все еще имеет низкую электрическую проводимость, характерную для  $\text{MnO}_2$ , что обуславливает низкий выход тока. Для улучшения электрической проводимости пленки из  $\text{MnO}_2$  в наноструктурированные  $\text{MnO}_2$  электроды внедрены проводящие материалы, такие как порошкообразный углерод, углеродные нанотрубки и графен. Однако электронные носители заряда должны двигаться через небольшие площади контакта между частицами, которые оказывают дополнительное сопротивление, вызывающее неудовлетворительный транспорт электронов из материала электрода в токосборник. Идеальный электрод может быть получен посредством выращивания наноструктур  $\text{MnO}_2$  на ICCN с высокой электрической проводимостью и большой площадью поверхности. В такой структуре проводящая ICCN действует как 3D-токосборник, обеспечивая "супермагистрали" для накопления и доставки заряда, в то время как наноструктурированный  $\text{MnO}_2$  обеспечивает быстрые, обратимые фарадеевские реакции с короткими путями ионной диффузии. Другая интересная особенность такой структуры заключается в том, что каждая наночастица  $\text{MnO}_2$  электрически соединена с токосборником, так что все наночастицы вносят свой вклад в емкость, а "мертвая" масса практически отсутствует.

### Синтез и характеристика 3D макропористых ICCN/MnO<sub>2</sub> электродов.

Для экспериментальной реализации электродов суперконденсатора с высокой плотностью энергии и высокой мощностью, ICCN с высокой проводимостью и большой площадью поверхности интегрировали с MnO<sub>2</sub>, как схематически показано на фиг. 3. ICCN получали посредством лазерной разметки пленок на основе углерода, таких как оксид графита (GO), в результате чего цвет изменился с золотисто-коричневого на черный. Затем на ICCN наносили *in situ* MnO<sub>2</sub> технологией электрохимического осаждения, как описано ниже в разделе "Способы". Такая технология выращивания *in situ* обеспечивает возможность прочного закрепления MnO<sub>2</sub> на ICCN, что позволяет снизить контактное сопротивление и улучшить электрохимическое использование MnO<sub>2</sub>. Цвет ICCN электрода после электроосаждения стал темнее, что является визуальным показателем осаждения MnO<sub>2</sub>. Понятно также, что проводимость и массовое содержание активных материалов существенно влияют на электрохимические свойства электродов суперконденсатора. В данном случае массовое содержание MnO<sub>2</sub> контролировали посредством регулирования тока осаждения и времени осаждения. Содержание MnO<sub>2</sub> изменялось в зависимости от времени почти линейно при подаче тока 0,25 мА/см<sup>2</sup>, и средняя скорость осаждения составляла ~6 мкг/мин.

Помимо привлекательных электрических свойств, ICCN/MnO<sub>2</sub> электроды являются монокристаллическими и демонстрируют превосходную механическую целостность при высокой механической деформации. ICCN/MnO<sub>2</sub> электрод может быть согнут, по существу, без повреждения. Сгибаемость ICCN/MnO<sub>2</sub> электродов оценивали посредством измерения их электрического сопротивления в последовательных циклах сгибания. Сопротивление лишь незначительно изменялось при радиусе сгиба 5,0 мм и может быть полностью восстановлено после распрямления, независимо от того, является ли сгиб положительным (выпуклым) или отрицательным (вогнутым). Следует отметить, что после 1000 циклов сгибания и распрямления при радиусе вогнутого сгиба 5,0 мм сопротивление увеличилось лишь на около 2,8%. Указанные измерения демонстрируют превосходные электрохимические свойства ICCN/MnO<sub>2</sub> электродов, которые весьма желательны для применения в гибких и носимых электронных устройствах.

Изменение морфологии, соответствующей различному времени осаждения, определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-микрофотографии демонстрируют общую морфологию и детальную микроструктуру типичного образца, полученного в результате 60 мин осаждения. MnO<sub>2</sub> равномерно нанесен на поверхность графена по всей пленке. Кроме того, электроосажденные частицы MnO<sub>2</sub> демонстрируют иерархическую архитектуру в форме наночеток с четкой границей между MnO<sub>2</sub> и графеновой подложкой, что согласуется с проведенными ранее исследованиями. Более тщательное изучение наночеток MnO<sub>2</sub> показало, что они состоят из сотен ультратонких наночешуек толщиной 10-20 нм. Наночетки взаимосвязаны друг с другом с образованием мезопористого MnO<sub>2</sub> с большой доступной площадью поверхности, что обеспечивает множество электроактивных центров, доступных для электролита, и ускоряет быстрые поверхностные фарадеевские реакции.

3D-структуру ICCN/MnO<sub>2</sub> электродов дополнительно анализировали, используя СЭМ в поперечном сечении. 3D пористая структура ICCN сохранялась после осаждения MnO<sub>2</sub> без образования каких-либо агломератов. Поверхность графена была равномерно покрыта MnO<sub>2</sub> по всему поперечному сечению. Кроме того, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS) обеспечивает элементные карты C, O и Mn, которые подтверждают, что в ICCN создано однородное покрытие MnO<sub>2</sub>. В качестве контрольного образца для сравнения осуществляли электроосаждение MnO<sub>2</sub> на подложках из химически превращенного графена (CCG) и золота. В отличие от ICCN электроосаждение MnO<sub>2</sub> происходит только на верхней поверхности CCG, а на золоте образуется толстая и плотная пленка MnO<sub>2</sub>. Кроме того, электроды из CCG/MnO<sub>2</sub> и Au/MnO<sub>2</sub> демонстрировали неудовлетворительные механические свойства по сравнению с ICCN/MnO<sub>2</sub>.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS) успешно использовали для лучшего понимания химического состава и степени окисления Mn в ICCN/MnO<sub>2</sub> электродах. Спектры Mn 2p и Mn 3s. Пики Mn 2p<sub>3/2</sub> и Mn 2p<sub>1/2</sub> расположены при 642,1 и 653,9 эВ соответственно с расщеплением спиновой энергии 11,6 эВ, что хорошо согласуется с данными для 2p состояний Mn, описанными ранее. Tourin et al. показали, что расщепление пика дублета Mn 3s связано со степенью окисления Mn в оксидах марганца, при этом эталонные образцы MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub> демонстрировали расщепление 5,79, 5,50, 5,41 и 4,78 эВ соответственно. Свежеприготовленный ICCN/MnO<sub>2</sub> демонстрировал энергию расщепления 4,8 эВ для дублета Mn 3s, позволяя предположить, что оксид представляет собой MnO<sub>2</sub>, что дополнительно подтверждено спектром O 1s.

### Сборка и электрохимические характеристики симметричных ICCN/MnO<sub>2</sub> суперконденсаторов.

Для испытания электрохимических характеристик макропористой структуры ICCN/MnO<sub>2</sub> собирали ячейку суперконденсатора в форме пакета из двух симметричных электродов, разделенных ионно-пористым сепаратором Celgard M824, и пропитывали 1,0 М электролитом Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ячейки испытывали циклической вольтамперометрией (CV) в широком диапазоне частот сканирования от 1 до 1000 мВ/с. Например, при рассмотрении образца ICCN/MnO<sub>2</sub> со временем осаждения 3 мин, суперконденсатор демонстрировал почти прямоугольные профили CV вплоть до частоты сканирования 1000 мВ/с, свидетельствуя о превосходных характеристиках накопления заряда и ультракоротком времени срабатывания



электродов. Емкости устройств, полученных с разным временем осаждения, рассчитывали по профилям CV. Следует отметить, что емкость рассчитывали, используя общий объем пакета элементов, а не одного электрода. Он включает объем токосборника, активного материала, сепаратора и электролита.

Емкость сильно зависит от содержания псевдоемкостного  $\text{MnO}_2$  и существенно увеличивается в зависимости от времени осаждения от 0 до 960 мин. Например, может быть достигнута емкость пакета до  $\sim 203 \text{ Ф/см}^3$  для образца, полученного с временем осаждения 960 мин. Это соответствует объемной емкости  $1136,5 \text{ Ф/см}^3$  при расчете по объему активного материала только на электрод. Указанное значение гораздо больше, чем емкость активированного углерода ( $60\text{--}80 \text{ Ф/см}^3$ ), углерода, полученного из карбида ( $180 \text{ Ф/см}^3$ ), пустой ICCN ( $12 \text{ Ф/см}^3$ ), активированного MEGO ( $60 \text{ Ф/см}^3$ ) и полученных посредством жидкости CCG пленок (CCG) ( $263,3 \text{ Ф/см}^3$ ), что свидетельствует о том, что объемная емкость электродов на основе углерода может быть существенно улучшена посредством внедрения псевдоемкостных материалов. Кроме того, указанное значение больше, чем некоторые из лучших значений, описанных ранее для суперконденсаторов на основе  $\text{MnO}_2$ :  $16,1 \text{ Ф/см}^3$  для CNT/PPy/ $\text{MnO}_2$  губки,  $130 \text{ Ф/см}^3$  для графена/ $\text{MnO}_2$ /CNT,  $246 \text{ Ф/см}^3$  для CNT/ $\text{MnO}_2$ ,  $108 \text{ Ф/см}^3$  для мезопористого углерода/ $\text{MnO}_2$  и  $90 \text{ Ф/см}^3$  для ультрапористого углерода/ $\text{MnO}_2$ . Кроме того, в зависимости от времени осаждения может быть достигнута ультравысокая площадьная емкость до  $\sim 0,8 \text{ Ф/см}^2$  на площадь занимаемой поверхности устройства. Такое значение выгодно отличается от промышленных углеродных суперконденсаторов, которые обычно обеспечивают  $\sim 0,3 \text{ Ф/см}^2$ .

Суперконденсаторы широко используют во многих применениях, в которых необходима большая мощность в течение короткого интервала времени, когда необходимо очень большое количество циклов заряда/разряда или более продолжительный срок службы. Однако рабочее напряжение существующих суперконденсаторов является очень низким ( $< 3 \text{ В}$ ), тогда как традиционные конденсаторы, используемые для обычных применений в электронике, как правило, варьируются от нескольких вольт до  $1 \text{ кВ}$ . Для удовлетворения требований высокого напряжения суперконденсаторы зачастую помещают в группу ячеек, соединенных друг с другом последовательно. В результате получают объемные модули суперконденсаторов, которые в некоторых случаях целесообразны, но зачастую вызывают проблемы при применении, если общий размер источника энергии является критичным. В настоящем документе предложена другая конструкция, в которой матрица отдельных электрохимических ячеек изготовлена напрямую, в одной плоскости и в одну стадию. Такая конфигурация обеспечивает гибкость регулирования напряжения и тока на выходе из матрицы. По сравнению с единичным устройством с рабочим напряжением  $2 \text{ В}$  матрица из 3 последовательных ячеек увеличивает напряжение на выходе до  $6 \text{ В}$ , при этом емкость на выходе (время работы) может быть увеличена в 3 раза при использовании матрицы из 3 ячеек, соединенных параллельно. Используя матрицу из 3 цепочек, расположенных параллельно, и 3 цепочек, расположенных последовательно, могут быть утроены напряжение и ток на выходе. Несмотря на то, что представлена матрица суперконденсатора высокого напряжения, содержащая цепочку из 3 ячеек, количество ячеек может быть увеличено для достижения рабочего напряжения  $100 \text{ В}$ , что является весьма перспективным для многих применений.

С ростом интереса к "экологичным" системам солнечная энергия набирает популярность для реализации в более энергоэффективных зданиях и интеллектуальных городах. При комбинировании с системой накопления энергии для хранения энергии днем они могут быть использованы для создания систем с автономным питанием, которые представляют интерес для освещения улиц, промышленного беспроводного контроля, транспорта и пользовательской электроники. В указанных системах зачастую используют химические батареи благодаря их высокой плотности энергии. В последнее время альтернативной стали суперконденсаторы, поскольку они могут улавливать энергию более эффективно благодаря короткому времени срабатывания. Впрочем, применение таких модулей связано с большими трудностями вследствие низкой плотности энергии существующих суперконденсаторов. Поскольку гибридные ICCN/ $\text{MnO}_2$  суперконденсаторы могут обеспечивать более высокую плотность энергии и поскольку они могут быть изготовлены в виде матриц с высокими требованиями по номинальному напряжению и току, они могут быть интегрированы с солнечными элементами для высокоэффективного сбора и накопления энергии.

Таким образом, авторами настоящего изобретения разработан простой и масштабируемый подход к изготовлению гибридных ICCN/ $\text{MnO}_2$  трехмерных электродов. Показано, что ICCN с его высокой электрической проводимостью и пористой структурой является превосходным каркасом для  $\text{MnO}_2$  наночастиц. Уникальная структура таких гибридных электродов обеспечивает возможность эффективного использования псевдоемкостных свойств  $\text{MnO}_2$ , обеспечивая облегченный перенос ионов электролита и электронов. В результате такие суперконденсаторы демонстрируют высокую удельную емкость, сверхбыструю скорость заряда/разряда, превосходную циклическую стабильность и высокую плотность мощности. Они могут накапливать до 6 раз больше заряда, чем промышленные углеродные суперконденсаторы. Такие элементы изготавливают на воздухе без применения дорогостоящих органических электролитов или работы в дорогостоящих "помещениях с осушенной атмосферой", необходимых для изготовления современных суперконденсаторов. Учитывая то, что  $\text{MnO}_2$  широко используют в щелочных батареях (ежегодные продажи составляют около  $10$  млрд штук), а материалы на основе графена являются универсальными, авторы настоящего изобретения полагают, что гибридные электроды из графена/ $\text{MnO}_2$



перспективны для практического применения.

Синтез ICCN/MnO<sub>2</sub>, Au/MnO<sub>2</sub> и CCG/MnO<sub>2</sub> электродов.

ICCN получали способом, описанным авторами настоящего изобретения ранее. В качестве подложки использовали пленку из полиимида с золотым покрытием (Astral Technology Unlimited, Inc.) или полиэтилентерефталат. После этого электроосаждали MnO<sub>2</sub> из 0,02 М раствора Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 0,1 М водном растворе NaNO<sub>3</sub>, используя стандартную трехэлектродную установку, при этом кусочек ICCN (1 см<sup>2</sup>) использовали в качестве рабочего электрода, Ag/AgCl - в качестве электрода сравнения (BASi, Индиана, США) и платиновую фольгу (2 см<sup>2</sup>, Sigma-Aldrich) - в качестве противоиэлектрода. Осаждение осуществляли подачей постоянного тока 250 мкА/см<sup>2</sup> в течение различных промежутков времени от 3 до 960 мин. После электроосаждения рабочий электрод тщательно промывали деионизированной водой для удаления избытка электролита и сушили в печи при 60°C в течение 1 ч. Количество MnO<sub>2</sub>, осажденного на ICCN, определяли по разности массы электрода до и после электроосаждения, используя высокоточные микровесы с точностью 1 мкг (Mettler Toledo, MX5).

Для сравнения, MnO<sub>2</sub> электроосаждали на других подложках, таких как покрытый золотом полиимид и графеновая (CCG) бумага. Покрытый золотом полиимид приобретали у компании Astral Technology Unlimited, Inc. (Миннесота, США) и использовали без дополнительной обработки. Графеновую бумагу получали способом, описанным авторами настоящего изобретения ранее. Покрытый золотом полиимид и графеновую бумагу нарезали на прямоугольные полоски по 1 см<sup>2</sup> для дальнейшего электроосаждения MnO<sub>2</sub> в таких же условиях, как описаны выше.

Сборка гибридных суперконденсаторов сэндвичевого типа.

Гибридные суперконденсаторы с обычной сэндвичевой структурой собирали, используя электроды, полученные в предыдущем разделе. Конструировали симметричные и асимметричные суперконденсаторы. Симметричные суперконденсаторы собирали, размещая сепаратор Celgard M824 (Celgard, Северная Каролина, США) между двумя одинаковыми электродами, используя 1,0 М водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в качестве электролита. В асимметричной конструкции использовали ICCN/MnO<sub>2</sub> в качестве положительного электрода и ICCN в качестве отрицательного электрода. Для суперконденсаторов на основе ICCN и CCG к электродам присоединяли ленту из нержавеющей стали (или меди), используя серебряную краску, в качестве токосборника. Перед сборкой электроды погружали в электролит на 1 ч для обеспечения надлежащего смачивания.

Характеристика и измерения.

Морфологию и микроструктуру различных электродов изучали с помощью автоэлектронного сканирующего микроскопа (JEOL 6700), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (EDS) и оптическим микроскопом (Zeiss AxioTech 100). Анализ рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) проводили с помощью спектрометра Kratos Axis Ultra DLD. Толщину различных компонентов устройства измеряли с помощью сканирующей электронной микроскопии поперечного сечения и профилометра Dektak 6. Электрохимические характеристики ICCN-MSC суперконденсаторов изучали с помощью циклической вольтамперметрии (CV), испытаний гальваностатического заряда/разряда и спектроскопии электрохимического импеданса (EIS). Испытания CV проводили на электрохимическом дисплейном терминале VersaSTAT3 (Princeton Applied Research, США). Измерения заряда/разряда и EIS записывали на дисплейном терминале VMP3 (Bio-Logic Inc., Ноксвилл, Теннесси), оснащенный токовым бустером на 10 А. Эксперименты EIS проводили в частотном диапазоне от 1 до 10 МГц с амплитудой 10 мВ при потенциале разомкнутой цепи.

Структура пор пористого ICCN композита.

Структуру пор пористой ICCN анализировали для двух форм двумерных материалов на основе углерода, которые представляли собой пленки из химически превращенного графена (CCG) и размеченные лазером графеновые (ICCN) пленки. Листы CCG тщательно соединяли друг с другом в слоистой структуре с получением CCG электродов. Сниженная пористость и ограниченный доступ для ионов электролита обуславливают медленный частотный отклик, составляющий ~5 с для CCG электродов. С другой стороны, ICCN электроды имеют четкую пористую структуру, в которой отдельные графеновые листы в ICCN сетке доступны для электролита и, следовательно, демонстрируют быстрый частотный отклик, составляющий 23 мс. Это обуславливает улучшенную емкость и возможность быстрого заряда/разряда, наблюдаемые для ICCN/MnO<sub>2</sub>. Оптимизированная структура ICCN электродов усиливает действие эффективной миграции ионов и большой электроактивной площади поверхности, что обеспечивает высокие и обратимые емкостные характеристики ICCN/MnO<sub>2</sub> даже при высокой скорости заряда/разряда.

Более глубокое понимание емкостных характеристик CCG/MnO<sub>2</sub> и ICCN/MnO<sub>2</sub> гибридных электродов было достигнуто при проведении измерений импеданса по переменному току в частотном диапазоне от 1 до 10 МГц. Для каждой из указанных ячеек MnO<sub>2</sub> электроосаждали в течение 120 мин. Диаграммы Найквиста состоят из резкого скачка в диапазоне низких частот и полукруга в диапазоне высоких частот. По сравнению с CCG/MnO<sub>2</sub> ICCN/MnO<sub>2</sub> суперконденсатор демонстрирует гораздо меньший диаметр полукруга, что позволяет предположить более эффективный перенос заряда на поверхность электрода. Кроме того, в диапазоне низких частот для пористых ICCN/MnO<sub>2</sub> электродов наблюдали более вертикальную прямую линию, что указывает на более быструю диффузию ионов и почти идеальные ем-

костные характеристики указанных электродов. Пересечение кривой Найквиста с действительной осью происходит при около 1,5  $\Omega$ , указывая на высокую проводимость электролита и низкое внутреннее сопротивление электродов. Полученные результаты демонстрируют значительное влияние микроструктуры графеновых электродов на электрохимические характеристики их композитов с оксидами металлов.

Прямое изготовление матрицы гибридного суперконденсатора для высоковольтных применений.

Крайне желательно разработать матрицы суперконденсатора с высоким рабочим напряжением для удовлетворения потребностей по энергии и мощности систем, в которые они будут встроены. Это очень важно с учетом того, что рабочее напряжение существующих суперконденсаторов является очень низким ( $<3$  В), тогда как конденсаторы, используемые для обычных применений в электронике, как правило, варьируются от нескольких вольт до 1 кВ. Для удовлетворения требований высокого напряжения суперконденсаторы зачастую помещают в группу ячеек, соединенных друг с другом последовательно. В настоящем документе предложена другая конструкция, в которой матрица отдельных электрохимических ячеек изготовлена напрямую, в одной плоскости.

Сначала разрабатывают схемы, используя подходящее компьютерное программное обеспечение, и напрямую переносят на пленку из оксида графита, нанесенную на DVD-диск. Также могут быть разработаны структуры для получения батареи суперконденсаторов из последовательных/параллельных сочетаний для удовлетворения требований по напряжению (последовательно) и по току (параллельно) систем, в которые они будут встроены.

Вторая стадия заключается в осаждении  $\text{MnO}_2$  нанопетелек. В данном случае процесс осаждения варьируется в зависимости от того, является ли матрица симметричной или асимметричной. В идеале для предотвращения протекания в другие ячейки матрицы используют гелеобразный электролит.

Расчеты.

Емкость суперконденсаторов рассчитывали на основании профилей циклической вольтамперометрии (CV) и кривых гальваностатического заряда/разряда (CC). Для технологии CV емкость рассчитывали интегрированием графиков зависимости тока разряда ( $i$ ) от напряжения ( $E$ ) по следующему уравнению:

$$C_{\text{устройства}} = \frac{\int i dV}{v \times \Delta E} \quad (1)$$

где  $v$  представляет собой частоту сканирования (В/с), и  $\Delta E$  представляет собой рабочий диапазон напряжения.

Емкость рассчитывали также по кривым заряда/разряда (CC) при различных плотностях тока по формуле

$$C_{\text{устройства}} = \frac{i_{\text{прилож}}}{\frac{dV}{dt}} \quad (2)$$

где  $i_{\text{прилож}}$  представляет собой приложенный ток (в амперах, А), и  $dV/dt$  представляет собой наклон кривой разряда (в вольтах в секунду, В/с). Удельные емкости рассчитывали на основании площади и объема пакетного устройства в соответствии со следующими уравнениями:

$$\text{Площадная емкость } (C_A) = \frac{C_{\text{устройства}}}{A} \quad (3)$$

$$\text{Объемная емкость пакета } (C_v) = \frac{C_{\text{устройства}}}{V} \quad (4)$$

где  $A$  и  $V$  относятся к площади ( $\text{см}^2$ ) и объему ( $\text{см}^3$ ) устройства соответственно. Емкости пакета ( $\text{Ф/см}^3$ ) рассчитывали с учетом объема пакетного устройства. Он включает активный материал, токосборник и сепаратор с электролитом.

Плотность энергии каждого устройства рассчитывали по формуле, представленной в уравнении (5)

$$E = \frac{1000}{2 \times 3600} C_v \Delta E^2 \quad (5)$$

где  $E$  представляет собой плотность энергии в Вт·ч/л,  $C_v$  представляет собой объемную емкость пакета, полученную по кривым гальваностатического заряда/разряда в соответствии с уравнением (3), в  $\text{Ф/см}^3$ , и  $\Delta E$  представляет собой диапазон рабочего напряжения в вольтах.

Плотность мощности каждого устройства рассчитывали по уравнению

$$P = \frac{E}{t} \quad (6)$$

где  $P$  представляет собой плотность мощности в Вт/л, и  $t$  представляет собой время разряда в часах.

Поскольку большинство объемных емкостей, указанных в литературе, выражены в пересчете на объем только активного материала, авторы настоящего изобретения применяли такие же расчеты в целях сравнения, используя следующие уравнения:

Объемная емкость устройства

$$C_{v(\text{устройства})} = \frac{C_{\text{устройства}}}{V} \quad (7)$$

где  $V$  представляет собой объем активного материала на обоих электродах.

Объемная емкость на один электрод

$$C_{v(\text{электрода})} = 4 \times C_{v(\text{устройства})} \quad (8)$$

Асимметричные элементы.

Для достижения оптимальных характеристик асимметричных суперконденсаторов необходим баланс заряда между положительным и отрицательным электродами. Заряд, накопленный каждым электродом, зависит от его объемной емкости ( $C_{v(\text{электрода})}$ ), объема электрода ( $V$ ) и диапазона напряжений, в котором работает материал ( $\Delta E$ )

$$q = C_{v(\text{электрода})} \times V \times \Delta E \quad (9)$$

Для достижения баланса заряда должно быть выполнено следующее условие:

$$q_+ = q_-$$

$$\frac{V_+}{V_-} = \frac{C_{v(\text{электрода})-} \times \Delta E_-}{C_{v(\text{электрода})+} \times \Delta E_+} \quad (10)$$

$$\quad (11)$$

Заряд баланса был достигнут посредством подбора толщины положительного и отрицательного электродов.

Сравнение с промышленными системами накопления энергии.

Для объективной оценки гибридных ICCN/MnO<sub>2</sub> суперконденсаторов и микросуперконденсаторов авторы настоящего изобретения для сравнения испытывали характеристики многих доступных в продаже систем накопления энергии. Они включали суперконденсаторы на основе активированного углерода, псевдоконденсатор (2,6 В, 35 мФ), гибриды батареи и суперконденсатора (литий-ионный конденсатор (2,3 В, 220 Ф), алюминиевый электролитический конденсатор (3 В, 300 мкФ) и тонкопленочную литиевую батарею (4 В/500 мАч). Испытывали суперконденсаторы на основе активированного углерода различных размеров: небольшого размера (2,7 В, 0,05 Ф), среднего размера (2,7 В, 10 Ф) и большого размера (2,7 В, 350 Ф). Большой элемент на основе активированного углерода (2,7 В, 350 Ф) испытывали при более низкой плотности тока, составляющей 160 мА/см<sup>3</sup> из-за ограничений измерительного оборудования, которое обеспечивает максимальный ток 10 А. Характеристики всех устройств измеряли в таких же динамических условиях, как гибридные ICCN/MnO<sub>2</sub> суперконденсаторы и микросуперконденсаторы.

Специалистам в данной области техники очевидны улучшения и модификации вариантов реализации настоящего описания. Все такие улучшения и модификации входят в границы объема концепций, описанных в настоящем документе, и следующей формулы изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), содержащий

множество углеродных слоев толщиной в один атом, которые связаны напрямую и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и

металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор,

где процент покрытия металлических наночастиц на площади поверхности множества углеродных слоев толщиной в один атом составляет не менее 15%.

2. Композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), содержащий

множество углеродных слоев толщиной в один атом, которые связаны напрямую и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и

металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор,

где пористый ICCN композит обеспечивает плотность энергии от около 2 до около 41 Вт-ч/л.

3. Композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), содержащий

множество углеродных слоев толщиной в один атом, которые связаны напрямую и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и

металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор,

где пористый ICCN композит имеет электрическую проводимость более чем около 0,1 См/м.

4. Композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), содержащий

множество углеродных слоев толщиной в один атом, которые связаны напрямую и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и

металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор,

где пористый ICCN композит имеет общую площадь поверхности на единицу массы множества углеродных слоев по меньшей мере около 1500 м<sup>2</sup>/г.

5. Композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), содержащий

множество углеродных слоев толщиной в один атом, которые связаны напрямую и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и  
металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор,  
где пористый ICCN композит обеспечивает плотность энергии по меньшей мере около 2 Вт-ч/л.

6. Композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), содержащий

множество углеродных слоев толщиной в один атом, которые связаны напрямую и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и  
металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор,  
где металлические наночастицы включают наностержни, нанопровода и наноцветки.

7. Композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), содержащий

множество углеродных слоев толщиной в один атом, которые связаны напрямую и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и  
металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор,  
где каждый из множества углеродных слоев представляет собой двухмерный материал толщиной только в один атом углерода.

8. Композит на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN), содержащий

множество углеродных слоев толщиной в один атом, которые связаны напрямую и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и  
металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор,  
где отдельные графеновые листы в ICCN сетке доступны для электролита.

9. Пористый ICCN композит по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что средний диаметр малой оси указанного множества пор составляет от около 2 до около 500 нм.

10. Пористый ICCN композит по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что металлические наночастицы имеют форму наноцветка.

11. Пористый ICCN композит по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что металлические наночастицы представляют собой частицы металла или частицы оксида металла.

12. Пористый ICCN композит по п.11, отличающийся тем, что металлические наночастицы представляют собой частицы диоксида марганца ( $MnO_2$ ), оксида рутения ( $RuO_2$ ), оксида кобальта ( $Co_3O_4$ ), оксида никеля ( $NiO$ ), оксида железа ( $Fe_2O_3$ ), оксида меди ( $CuO$ ), триоксида молибдена ( $MoO_3$ ), пентоксида ванадия ( $V_2O_5$ ), гидроксида никеля ( $Ni(OH)_2$ ) или любого их сочетания.

13. Пористый ICCN композит по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что имеет электрическую проводимость от около 900 до около 1750 См/м.

14. Пористый ICCN композит по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что общая площадь поверхности на единицу массы множества углеродных слоев составляет по меньшей мере 1500 м<sup>2</sup>/г.

15. Пористый ICCN композит по любому из пп.2-8, отличающийся тем, что процент покрытия металлических наночастиц на площади поверхности множества углеродных слоев толщиной в один атом составляет от около 10 до около 95%.

16. Пористый ICCN композит по любому из пп.1 или 3-8, отличающийся тем, что обеспечивает плотность энергии от около 2 до около 41 Вт-ч/л.

17. Пористый ICCN композит по любому из пп.1, 2 или 4-8, отличающийся тем, что имеет электрическую проводимость более чем около 0,1 См/м.

18. Пористый ICCN композит по любому из пп.1-3 или 5-8, отличающийся тем, что имеет общую площадь поверхности на единицу массы множества углеродных слоев по меньшей мере около 1500 м<sup>2</sup>/г.

19. Пористый ICCN композит по любому из пп.1-4 или 6-8, отличающийся тем, что обеспечивает плотность энергии по меньшей мере около 2 Вт-ч/л.

20. Пористый ICCN композит по любому из пп.1-5 или 7, 8, отличающийся тем, что металлические наночастицы включают наностержни, нанопровода и наноцветки.

21. Пористый ICCN композит по любому из пп.1-6 или 8, отличающийся тем, что каждый из множества углеродных слоев представляет собой двухмерный материал толщиной только в один атом углерода.

22. Пористый ICCN композит по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что отдельные графеновые листы в ICCN сетке доступны для электролита.

23. Способ получения композита на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN) согласно любому из пп.1-22, включающий

получение пленки, содержащей смесь металлического прекурсора и оксида на основе углерода; и  
воздействие светом по меньшей мере на часть пленки с получением пористого ICCN композита, содержащего

множество углеродных слоев толщиной в один атом, которые связаны напрямую и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор, и

металлические наночастицы, расположенные в указанном множестве пор, где свет обеспечивает превращение металлического прекурсора в металлические наночастицы.

24. Способ получения пористого ICCN композита по п.23, отличающийся тем, что получение пленки, получаемой из смеси металлического прекурсора и оксида на основе углерода, включает

предоставление раствора, содержащего жидкость, металлический прекурсор и оксид на основе углерода;

нанесение раствора, содержащего жидкость, металлический прекурсор и оксид на основе углерода, на подложку; и

выпаривание жидкости из раствора с получением пленки.

25. Способ получения композита на основе пористой взаимосвязанной складчатой углеродной сетки (ICCN) согласно любому из пп.1-22, включающий

получение пористой ICCN, содержащей множество углеродных слоев толщиной в один атом, которые взаимосвязаны и растянуты в стороны друг от друга с образованием множества пор; и электроосаждение металлических наночастиц в указанном множестве пор.

26. Способ получения пористого ICCN композита по п.25, отличающийся тем, что получение пористой ICCN включает

получение пленки, получаемой из смеси оксида на основе углерода, посредством предоставления раствора, содержащего жидкость и оксид на основе углерода; нанесения раствора, содержащего жидкость и оксид на основе углерода, на подложку; выпаривания жидкости из раствора с получением пленки; и

воздействие светом на пленку.

27. Способ получения пористого ICCN композита по п.23 или 26, отличающийся тем, что оксид на основе углерода представляет собой оксид графита.

28. Способ получения пористого ICCN композита по п.25, отличающийся тем, что электроосаждение металлических наночастиц в множестве пор включает

погружение пористой ICCN в водный раствор, содержащий металлический прекурсор; и

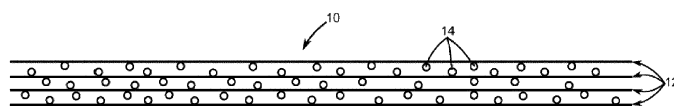
подачу электрического тока через пористую ICCN для электроосаждения металлических наночастиц в множестве пор.

29. Способ получения пористого ICCN композита по п.28, отличающийся тем, что электрический ток имеет плотность тока по меньшей мере около  $250 \text{ мкА/см}^2$ .

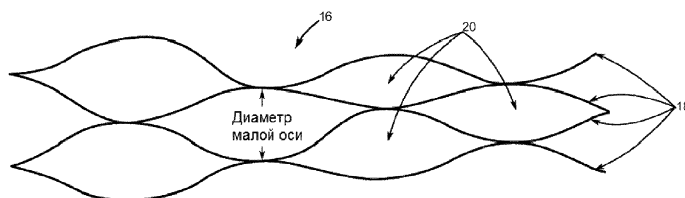
30. Способ получения пористого ICCN композита по любому из пп.1-7, где процент покрытия металлических наночастиц на площади поверхности множества углеродных слоев толщиной в один атом составляет не менее 30%.

31. Способ получения пористого ICCN композита по любому из пп.1-7, где процент покрытия металлических наночастиц на площади поверхности множества углеродных слоев толщиной в один атом составляет не менее 50%.

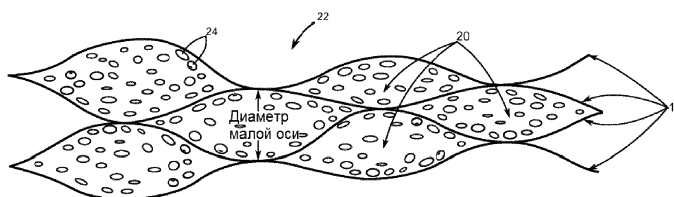
32. Способ получения пористого ICCN композита по любому из пп.1-7, где процент покрытия металлических наночастиц на площади поверхности множества углеродных слоев толщиной в один атом составляет не менее 80%.



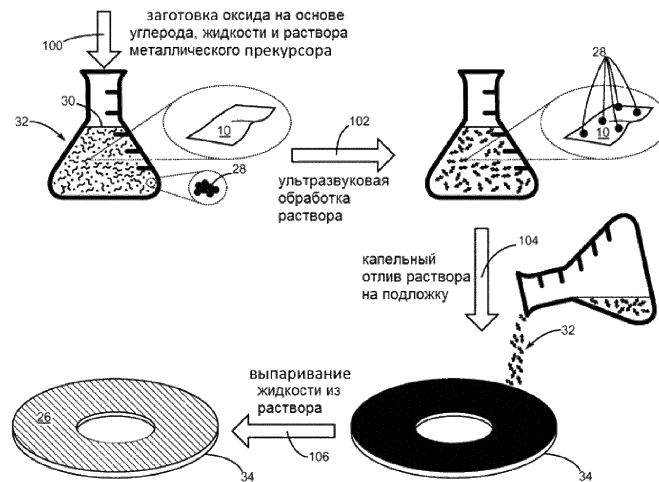
Фиг. 1



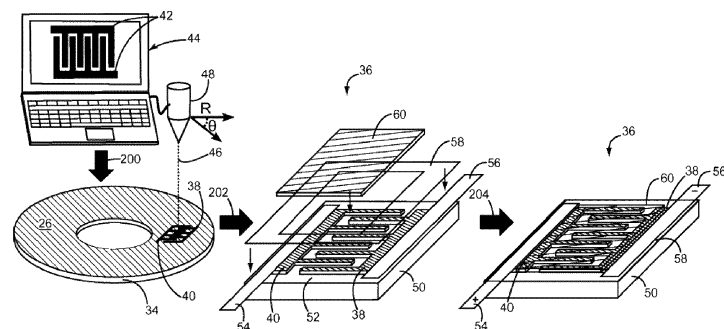
Фиг. 2



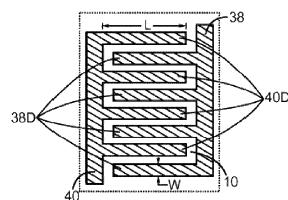
Фиг. 3



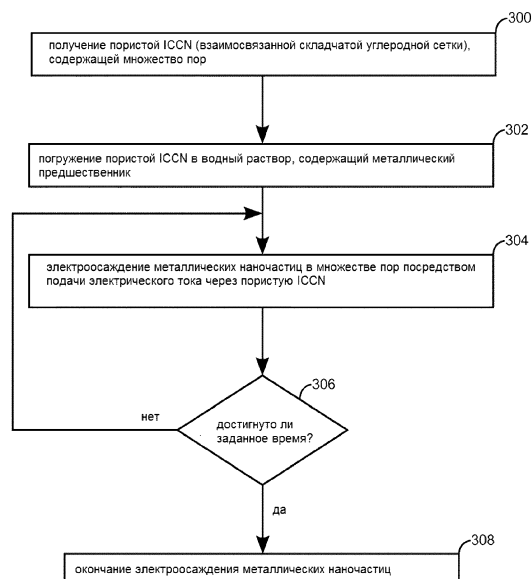
ФИГ. 4



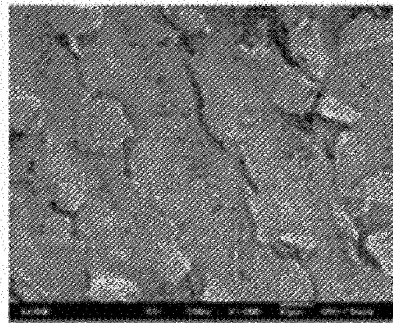
ФИГ. 5А-5С



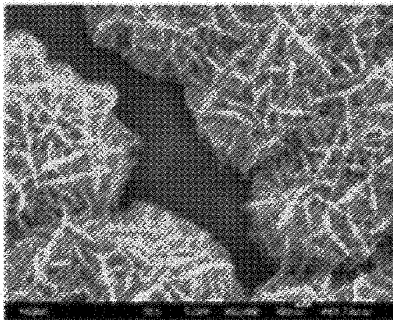
Фиг. 5В'



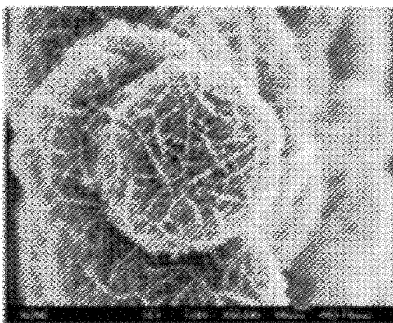
ФИГ. 6



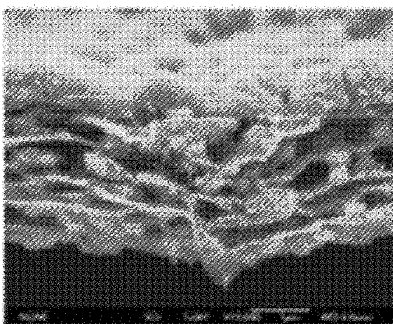
Фиг. 7А



Фиг. 7В



Фиг. 7С



Фиг. 7D

