

На правах рукописи

МАЛЬЦЕВ АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ

**ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ,
МЕЗОПОРИСТЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва, 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук **Бибиков Сергей Борисович**, заведующий лабораторией электрофизики и радиофотоники композиционных материалов и наноструктур Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Колосницын Владимир Сергеевич**, заведующий лабораторией электрохимии Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УфИХ УФИЦ РАН);

кандидат химических наук **Рычагов Алексей Юрьевич**, старший научный сотрудник лаборатории процессов в химических источниках тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (ИК СО РАН).

Защита диссертации состоится « » мая 2019 года в ____ часов на заседании Диссертационного совета Д 002.039.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу: 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 38 и на вебсайте <https://ibcp.chph.ras.ru/diss-sovet/razmeshchennye-dissertatsii/291-dissertatsiya-maltseva-aleksandra-andreevicha>

Автореферат разослан « » марта 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.039.01,
кандидат химических наук

Мазалецкая Л.И.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Одной из наиболее актуальных проблем в современной науке и промышленности является проблема накопления энергии, а именно в обеспечении максимальной удельной мощности энергонакопителя при максимальном удельном запасе энергии. Таким требованиям максимально удовлетворяют суперконденсаторы – устройства, запасающие энергию в виде энергии разделения зарядов в двойном электрическом слое.

Технологии получения, функционирования и обеспечения высокой удельной емкости суперконденсаторов и повышения мощности тока активно разрабатываются крупными компаниями (Nesscap, Maxwell), а сами суперконденсаторы и их электроды являются объектом внимания ведущих мировых ученых (Rodney S. Ruoff – более 650 публикаций и более 118000 цитирований, Yuri Gogotsi – более 450 публикаций и более 54000 цитирований). К материалам электродов суперконденсатора предъявляются следующие требования:

- высокая удельная электропроводность;
- большая удельная адсорбционная поверхность по отношению к используемому электролиту;
- высокая пористость, причем средний размер пор не должен превышать размера сольватированных ионов электролита;
- хорошая смачиваемость электрода используемым электролитом;
- отсутствие паразитных электрохимических реакций материала электрода с используемым электролитом;
- доступность и низкая стоимость исходного сырья.

В настоящее время задача прогнозирования параметров суперконденсатора на основании параметров углеродного материала остается по-прежнему актуальной и трудноразрешимой, поскольку физико-химические процессы, происходящие в двойном электрическом слое на границе раздела электрод-электролит изучены недостаточно глубоко.

Таким образом, актуальность темы обусловлена необходимостью проведения исследований различных углеродных материалов (используемых в производстве суперконденсаторов), композиционных материалов на их основе, а также поиском базовых принципов, позволяющих установить связь между параметрами материала электрода и параметрами суперконденсатора как изделия.

Объект исследования: углеродные материалы различных классов, применяемые для изготовления электродов в электрохимических накопителях энергии типа суперконденсаторов.

Предмет исследования: структура углеродных материалов и ее влияние на электротехнические параметры электрохимических накопителей энергии на примере суперконденсаторов.

Цель работы: исследование структуры углеродных материалов, применяемых в электрохимических накопителях энергии и взаимосвязи структуры с электрофизическими параметрами, а также разработка суперконденсаторов с повышенными эксплуатационными свойствами (удельный запас энергии, удельная мощность, количество циклов зарядки-разрядки). Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи:**

- 1) Модификация метода определения удельной поверхности мезопористых углеродных материалов для оценки удельной емкости и среднего размера пор в материале электрода.
- 2) Разработка физической модели, отражающей зависимость удельной емкости суперконденсатора от свойств углеродного материала (удельная площадь поверхности, форма и средний размер пор, микроструктура материала).
- 3) Проведение экспериментальных исследований по определению удельной емкости и поверхности углеродных материалов, подтверждающих достоверность результатов теоретических исследований.
- 4) Разработка предложений по созданию углеродных материалов для суперконденсаторов с повышенными эксплуатационными свойствами, такими как удельная емкость, удельная мощность тока в цепи, количество циклов зарядки-разрядки.

Научная новизна работы.

- 1) Предложена физическая модель плоских щелевых пор, отражающая связь между удельной поверхностью материала электрода и удельной емкостью суперконденсатора на основе данного материала.
- 2) Разработан оригинальный композиционный материал на основе восстановленного оксида графита с добавкой сверхсшитого полистирола. Новый материал позволяет достичь больших величин удельной емкости, по сравнению с исходным восстановленным оксидом графита.
- 3) Впервые получены композиты на основе пироуглерода с внедренными кластерами нульвалентного железа. Данные композиты имеют меньшее удельное сопротивление по

сравнению с традиционными углеродными материалами. На основе данных композитов созданы опытные образцы суперконденсаторов с повышенной удельной мощностью.

4) Разработан метод озонирования углеродных материалов в токе газов в кипящем слое. Данный метод позволяет достичь большего вклада окислительно-восстановительных реакций на поверхности углеродного материала по сравнению с исходным материалом, и как следствие, - увеличение удельной емкости суперконденсатора.

Теоретическая значимость работы. Полученные в рамках данной работы результаты имеют важное значение для понимания физико-химических процессов, происходящих в двойном слое на границе раздела электрод-электролит в симметричных суперконденсаторах. Предложенная в данной работе физическая модель может быть использована для прогнозирования и оценки удельной емкости углеродных материалов без использования электрохимических методов исследования.

Практическая значимость работы. Рассматриваемые в данной работе новые углеродные материалы для электродов электрохимических накопителей энергии, а также методы их обработки (озонирование, кросс-сшивки со сверхсшитым полистиролом) могут представлять интерес для промышленного производства суперконденсаторов на базе уже существующих профильных предприятий.

Важным аспектом, рассмотренным в работе, является достижение значительного запаса по количеству циклов заряда-разряда (10^3 и более циклов) при больших плотностях тока (более ~ 1 А/г), что является весьма актуальным для систем накопления энергии электрохимического типа.

Результаты исследований и полученные практические результаты могут быть востребованы в транспортной отрасли, включая наземный транспорт (электромобили, гибридные системы, электрический транспорт с системой рекуперации энергии), в электротехнике и радиоэлектронике при необходимости обеспечения автономных малогабаритных источников энергии с высокими пиковыми значениями отдаваемой мощности, в авиационной и космической технике – в схемах силового электропитания различных узлов и агрегатов, в беспилотных летательных аппаратах – в качестве самостоятельного источника питания.

Методы исследования. При выполнении работы были использованы апробированные экспериментальные методы, обеспечивающие достоверность экспериментальных данных. Методологической основой экспериментальных исследований послужили государственные стандарты РФ, а также работы ведущих ученых России и мира. Для исследования структуры материалов использовались такие

современные методы исследования как: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгенодифракционный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, методы определения удельной поверхности углеродных материалов. Для исследования процессов зарядки-разрядки в электрохимических накопителях энергии использовались методы циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) Разработан модифицированный метод определения удельной поверхности углеродных материалов, основанный на адсорбции красителя Метиленового голубого из водного раствора.
- 2) Предложена физическая модель прямоугольных щелевых пор, отражающая зависимость удельной емкости суперконденсатора от удельной площади поверхности графитоподобного углеродного материала.
- 3) Получены новые углеродные материалы с повышенными эксплуатационными свойствами по параметрам проницаемости для электролита (композиты с добавками сверхсшитого полистирола), электропроводности (композиты пироуглерод-железо) и гидрофильности (озонированные углеродные материалы).
- 4) Предложены способы применения новых углеродных материалов для создания суперконденсаторов и проведена оценка их эффективности по эксплуатационным свойствам, так им как удельная емкость, удельная мощность тока в цепи, количество циклов зарядки-разрядки.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность результатов научных исследований, полученных в работе, подтверждается корректным использованием современных методов исследования, широко применяемых в физической химии, электрохимии и науке о материалах, планированием проведения экспериментальных исследований и статистической обработкой полученных результатов экспериментальных исследований с применением стандартных программ, а также достаточной сходимостью результатов экспериментальных исследований с полученными результатами теоретических исследований по выбранным показателям и параметрам исследуемых углеродных материалов, расхождение которых не превышает 10-15%.

Личный вклад автора. Автору принадлежит значительная роль в выборе направлений исследований, разработке экспериментальных методов, в частности, предложена идея модифицирования метода Метиленового голубого. Автор принимал непосредственное участие в проведении исследований, в том числе при получении материалов на основе ВОГ, при изготовлении электрохимических ячеек для исследования

параметров и свойств материалов, в исследовании материалов спектрофотометрическими, электрофизическими, оптическими методами и в интерпретации полученных результатов.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XIV Ежегодная молодежная конференция «ИБХФ РАН – ВУЗы», 28-30 октября 2014 г.; 12th International conference “Advanced carbon nanostructures”, June 29 - July 03, 2015 St. Petersburg, Russia; XV Ежегодная молодежная конференция «ИБХФ РАН – ВУЗы», 23-25 ноября 2015 г. X Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2015», Москва, 1-3 декабря 2015 г.; Первая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ». 8–12 сентября 2015 г., Новосибирск; XVII Ежегодная научная конференция Отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН «Полимеры 2016», Москва, 2016 г; 13th International conference “Advanced carbon nanostructures. July 3 -7, 2017, St. Petersburg, Russia; XVII Ежегодная молодежная конференция с международным участием «ИБХФ РАН – ВУЗы», 13 – 15 ноября 2017 г.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, в том числе 6 публикаций в журналах, входящих в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК и тезисы 14 докладов.

Реализация. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ по конкурсу «офи_м» номер 16-29-06201. Полученные автором научные результаты, использованные при составлении научных отчетов по теме проекта, подтвердили увеличение запасаемой энергии в ДЭС за счёт расширения окна напряжений и количества циклов заряда-разряда при высоких удельных плотностях тока.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 134 страницах, содержит 40 рисунков, 10 таблиц и 25 формул. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения (выводов) и списка литературы, включающего 161 наименование.

Основное содержание работы

Во введении обозначена актуальность работы, сформулированы её цель и задачи, охарактеризованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, изложены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава содержит анализ работ, посвященных общей теории и принципам работы суперконденсаторов, основным характеристикам суперконденсаторов и способам их измерения, а также материалам, лежащим в основе современных суперконденсаторов.

В первой главе проведен обзор материалов, наиболее часто используемых в качестве электродов суперконденсаторов: восстановленного оксида графита (ВОГ), продуктов пиролиза растительного сырья, композиционных материалов на основе аморфного и структурированного углерода.

Рассматриваются основные подходы к исследованию суперконденсаторов и материалов для них; особое внимание уделено типам используемых электролитов, обосновано разделение электролитов на водные и неводные, показано различие между симметричной и гибридной структурой суперконденсатора.

На основе анализа литературных данных обосновывается актуальность проблемы поиска новых углеродных материалов, проблемы оптимизации химического состава электрода и электролита; в обзоре фигурируют материалы, близкие по составу и методам получения к новым материалам, разработанным в рамках данной работы. Полученные в рамках данной работы результаты имеют важное значение для понимания физико-химических процессов, происходящих в двойном слое на границе раздела электрод-электролит в симметричных суперконденсаторах. Предложенная в данной работе физическая модель может быть использована для прогнозирования и оценки удельной емкости углеродных материалов без использования электрохимических методов исследования.

Вторая глава посвящена анализу рассматриваемых в работе методов исследования и синтеза материалов. Базовыми объектами исследований в данной работе являются продукты пиролиза рисовой шелухи и производные восстановленного оксида графита (ВОГ).

В настоящей работе рассматриваются продукты пиролиза рисовой шелухи, полученные в Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. Особенность данных материалов заключается в уникальной микроструктуре, обеспечивающей большую удельную поверхность адсорбента. Микроструктура данных материалов обеспечивается структурой исходного сырья и способом переработки. Варьируя параметры обработки, можно получить материалы, различающиеся по структуре и характеристикам. В работе исследована серия из 10 таких материалов с известными характеристиками.

Восстановленный оксид графита (ВОГ) – углеродный материал, получаемый путем двухстадийной химической обработки графита. ВОГ и его структура на микроуровне в настоящее время активно изучаются. Основные параметры: удельная адсорбционная поверхность, размер пор, химический состав поверхности восстановленного оксида

графита в настоящее время считаются известными и относительно стабильными при получении ВОГ из идентичных партий графита. В данной работе рассматривается ВОГ, полученный по модифицированному методу Хаммерса в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

Основной электрохимический метод, применяемый в данной работе, - циклическая вольтамперометрия (ЦВАМ). Метод исследования представляет собой запись значений тока при изменяющемся во времени напряжении и используется для исследования таких химических систем, как суперконденсаторы, аккумуляторы, топливные элементы, системы с окислительно-восстановительными реакциями. В данной работе большинство исследований методом ЦВАМ проводились с помощью потенциостатов-гальваностатов Р-30I и Р-20X8 производства фирмы Elins (Россия).

При помощи метода ЦВАМ исследовались электрохимические ячейки симметричного типа (два одинаковых электрода). При этом все углеродные электроды изготавливались по схожей методике: углеродный материал перетирали в ступке с водной суспензией фторопласта Ф4Д, наносили на коллектор – сетку из нержавеющей стали и высушивали на воздухе в течение 2-4 часов при температуре 40-80 °С.

Для исследования адсорбционных свойств и измерения удельной поверхности углеродных материалов применялся метод адсорбции красителя Метиленового голубого из водного раствора. Навеску углеродного материала помещали в подкисленный раствор красителя с концентрацией 20-100 мг/л, после чего сосуд с суспензией помещали в ультразвуковую ванну на 1 час. Через сутки уменьшение концентрации красителя в суспензии определяли с помощью спектрофотометра СФ-2000 (диапазон длин волн 450 – 700 нм, шаг 1 нм), после чего по уменьшению концентрации красителя рассчитывали удельную поверхность материала с учетом оригинальной методики расчета, описанной в главе 3 данной работы.

ИК-спектры углеродных материалов регистрировали на ИК-спектрометрах Tensor-27 (Bruker GmbH), Spectrum Two (Perkin-Elmer) или Alpha-T (Bruker GmbH) в режиме измерения коэффициента пропускания, используя для этого устанавливаемую в слайдовый держатель прибора на пути зондирующего ИК-луча приставку-конденсор Microfocus (Perkin-Elmer), подложку из ZnSe (диаметром 13 мм и толщиной 2 мм) и образцы суспензий исследуемого материала.

В третьей главе работы описывается усовершенствованная методика измерения удельной поверхности углеродных материалов, основанная на адсорбции красителя Метиленового голубого из водного раствора. Также рассматривается оригинальная C/S

модель электрода суперконденсатора, позволяющая по данным измерений удельной емкости и удельной поверхности в водных растворах оценить средний размер пор в материале. Модель была протестирована на выборке из 30 углеродных материалов различной структуры. По результатам исследования большинство исследованных углеродных материалов стало возможно выделить в один из двух классов, основанных на геометрии пор: материалы с цилиндрическими или плоскими щелевыми порами.

В работе предлагается модифицированный метод оценки удельной поверхности, основанный на спектрофотометрическом контроле адсорбции Метиленового голубого из водного раствора. Недостаток стандартного (ГОСТ 13144-79) метода заключается в том, что реакция адсорбции Метиленового голубого на поверхности углеродного материала будет конкурировать с реакцией димеризации и тримеризации (стекинга) малополярных молекул красителя в концентрированном (свыше 30 мг/л) водном растворе. В упрощенном виде эта химическая система описывается следующими уравнениями:



где MB и MB_2 , обозначают соответственно мономер и димер Метиленового голубого в растворе, а MB_{ads} – адсорбированные молекулы красителя на поверхности углерода (C_s). K_{dim} обозначает константу равновесия первой реакции (константу димеризации), S_{MB} – удельную площадь поверхности углеродного материала, т.е. искомое значение параметров исследуемого материала.

Уточнение стандартного метода исследования заключается в учете процесса димеризации красителя Метиленового голубого, а также в увеличении времени нахождения углеродного материала в растворе красителя вплоть до суток и более. Необходимость такого уточнения обусловлена малой скоростью диффузии органических молекул в микро- и мезопористые материалы и необходимым условием постоянства окраски раствора.

Предположение о наличии димеров красителя в растворе было выдвинуто на основании анализа литературы по данной теме и экспериментально подтверждено спектрофотометрическим методом. Спектры растворов Метиленового голубого с различными концентрациями приведены на рисунке 1.

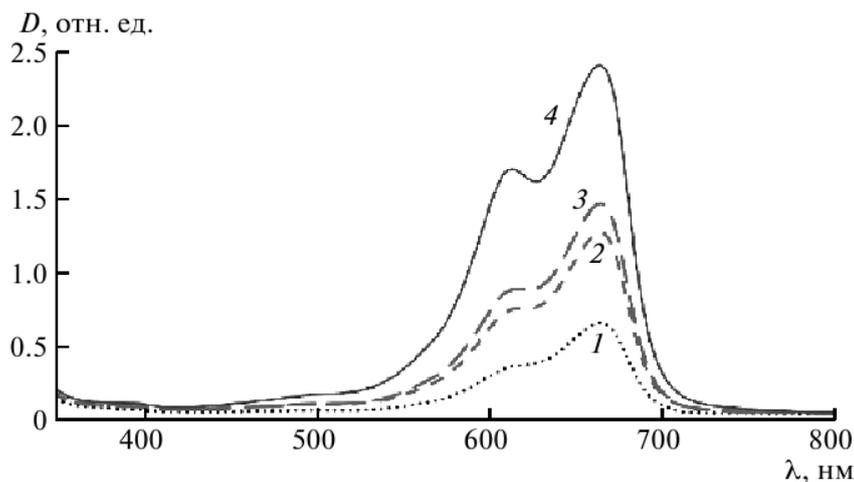


Рисунок 1. Спектры растворов Метиленового голубого в диапазоне концентраций от 10 мкмоль/л (кривая 1) до 42 мкмоль/л (кривая 4).

Интересен тот факт, что даже в разбавленных растворах спектр Метиленового голубого асимметричен, причем полоса 612 нм наблюдается как у димера, так и у мономера, для которого интенсивность этой полосы прямо пропорциональна концентрации. Сложный характер спектра Метиленового голубого приводит к необходимости использовать обе спектральные линии (612 и 664 нм) для определения его концентрации в растворе. С учетом факта автором была выведена полуэмпирическая формула для оценки концентрации красителя в растворе:

$$[MB] (\text{моль/л}) = \frac{A_{664}}{\kappa_{664}} + \frac{A_{612} - 0.52 \cdot A_{664}}{\kappa_{612}}, \quad (2)$$

где κ_{612} – коэффициент экстинкции на длине волны 612 нм, равный $9,95 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, κ_{664} – коэффициент экстинкции на длине волны 664 нм, равный $6.60 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, A_{612} и A_{664} – оптические плотности раствора на длинах волн 612 и 664 нм соответственно.

Площадь поверхности исследуемого углеродного материала S_{MB} рассчитывается по формуле:

$$[S_{MB}] (\text{м}^2/\text{г}) = \frac{1994 ([MB]_{init} - [MB]_{fin}) \cdot M_{sol}}{m_c}, \quad (3)$$

где $[MB]_{init}$ и $[MB]_{fin}$ – начальная и конечная концентрации раствора соответственно; M_{sol} – масса раствора (г), m_c – масса навески исследуемого углеродного материала (г). Коэффициент $1,994 \text{ м}^2 \cdot \text{л} / \text{моль} \cdot \text{г}$ – это поверхность, выраженная в м^2 , которую покрывает Метиленовый голубой, адсорбируемый из 1 г раствора с концентрацией 1 моль/л. Если

расчет ведется не в площади поверхности, а в соотношении масс адсорбента и адсорбата, то коэффициент 1,994 (м²/моль) заменяется на 0,997 (л/моль).

Известно, что в суперконденсаторах двойного электрического слоя (симметричных, без электрохимических реакций) удельная емкость двойного слоя C тесно связана с удельной поверхностью электрода S и средним размером ионов d . В литературе была предложена модель, частично учитывающая доступность поверхности электрода для ионов электролита, имеющих ненулевой радиус (модель цилиндрических пор). В этой модели емкость электрода суперконденсатора описывается следующей формулой:

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{b \cdot \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)}, \quad (4)$$

где b – внешний радиус цилиндрической поры, a_0 – эффективный размер противоиона, с учетом распределения электронной плотности. В качестве радиусов ионов авторы использовали радиусы соответствующих сольватированных ионов, рассчитанные по методу функционала плотности. Расчетные данные показали хорошую корреляцию с экспериментальными ($R^2 = 0.90$).

В настоящей работе формула (4) была проверена экспериментально при следующих условиях:

- в качестве электролита в суперконденсаторе использовался 0.5 М водный раствор Na₂SO₄, иногда с незначительными (2-5% от массы раствора) неионогенными добавками (изопропанол, пропиленгликоль, карбоксиметилцеллюлоза и др.);
- удельная емкость рассчитывалась, исходя из значения емкости, измеренной методом циклической вольтамперометрии;
- в качестве значения удельной поверхности использовали значение, измеренное по адсорбции Метиленового голубого;
- значение среднего диаметра пор рассчитывалось итерационным методом, исходя из измеренных значений удельной емкости и поверхности (в качестве размеров иона использовали среднеквадратичное значение для сольватированных ионов Na⁺, и SO₄²⁻, равное 0.28 нм);
- расчетное значение среднего диаметра пор сравнивали со средним диаметром пор, измеренным по методике ВЖН (капиллярной конденсации азота).

Здесь и далее вышеописанный метод косвенного измерения среднего размера пор обозначается как C/S метод в цилиндрическом приближении.

Для некоторых материалов средние диаметры пор, полученные различными методами, отличались более, чем в 1.5 раза. Здесь и далее предполагается, что расхождение в диаметре пор, измеренном по методу ВЈН и по С/S методу в цилиндрическом приближении, вызвано не неточностью измерений, а природой самого материала. В качестве возможных причин данного расхождения в работе выделены четыре основных:

- форма мезо- и микропор далека от цилиндрической, поэтому формула (4) для данного материала некорректна;
- исследуемый материал не только является адсорбентом, но и обладает окислительно-восстановительной активностью по отношению к Метиленовому голубому, вследствие чего раствор обесцвечивается сильнее из-за образования свободных бесцветных форм Метиленового голубого. Данное свойство материала приводит к завышенному значению S ;
- исследуемый материал обладает электрохимической активностью, в результате чего на электродах происходит фарадеевский процесс, который вносит вклад в измеренное значение C ;
- предложенная модель предполагает значение диэлектрической проницаемости воды 80, что может быть неверно для микроструктур, в которых эффективное значение данного параметра (отношение модулей напряженностей приложенного и измеряемого электрических полей) значительно ниже.

Влияние фарадеевских процессов на электроде можно исключить, проводя циклическую вольтамперометрию при более низких напряжениях, недостаточных для протекания окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительная активность по отношению к Метиленовому голубому предполагается только у продуктов озонирования углеродных материалов; аналогичное обесцвечивание раствора Метиленового голубого показывает водная суспензия антрахинона. Данные ИК-спектроскопии показывают, что продукты озонирования углеродных материалов содержат карбонильные связи в конденсированных ароматических структурах, что не исключает проявление аналогичных антрахинону свойств по отношению к Метиленовому голубому.

Данная модель была протестирована на выборке из 14 материалов и для 7 из 14 материалов отклонение от размера пор, измеренных стандартным методом ВЈН, составило не более 25%. Для материалов, где данное расхождение превышало 30%, была предложена модель прямоугольных щелевых пор, показавшая расхождение не более 30% для 4 из 7 оставшихся материалов. В качестве альтернативы модели цилиндрических пор автором предлагается модель плоских щелевых пор, также основанная на соотношении удельной емкости и удельной адсорбционной поверхности по Метиленовому голубому.

Чтобы уменьшить расхождение между размерами пор, полученными при помощи ВЖН и разработанного автором C/S метода в цилиндрическом приближении, была предложена модель прямоугольных щелевых пор. Модель рассматривает поры как прямоугольные параллелепипеды, у которых отсутствует по меньшей мере одна грань. Грань, противоположная отсутствующей, может существовать или не существовать, это влияет на расчеты. При этом для простоты предполагается, что электрическое поле ориентировано параллельно двум имеющимся граням и перпендикулярно двум другим (рисунок 2).

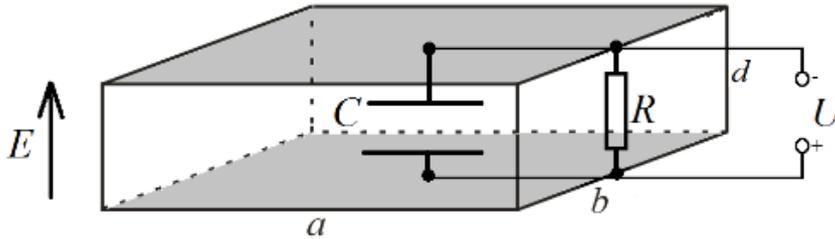


Рисунок 2. Схема прямоугольной щелевой поры в суперконденсаторе.

Обозначения на рисунке 2: a – протяженность поры, b – глубина поры, d – средняя ширина поры, C – емкость двойного электрического слоя, R – сопротивление саморазряда, U – напряжение на обкладках конденсатора, E – напряженность электрического поля.

Если поры в образце не сквозные, что верно для большинства углеродных материалов, то из геометрических соображений поверхность адсорбции красителя из раствора равна:

$$S_{ads} = 2 \cdot ab + 2 \cdot bd + ad \quad (5)$$

При рассмотрении же двойного слоя в конфигурации, изображенной на рисунке 2, боковая поверхность практически не участвует в образовании ДЭС (вдоль поля), а служит шунтирующим сопротивлением для конденсатора (сопротивлением саморазряда). В этом случае площадь двойного электрического слоя равна:

$$S_{del} = 2 \cdot ab \quad (6)$$

В таком случае, при измерении удельной поверхности углеродных материалов методом адсорбции Метиленового голубого удельная поверхностная емкость (C/S), фактически, представляет собой соотношение:

$$\frac{C}{S} = \frac{C}{S_{del}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d - a_0} \cdot \frac{S_{del}}{S_{ads}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d - a_0} \cdot \frac{2 \cdot ab}{2 \cdot ab + 2 \cdot bd + ad} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{(d - a_0) \cdot (1 + \gamma)} . \quad (7)$$

Величину $\gamma = (d/a + b/2d)$ в рамках настоящей работы будем называть геометрическим фактором, или γ -параметром. Данный параметр отражает влияние протяженности и глубины пор на удельную емкость реального суперконденсатора.

Из (7) следует, что максимально возможная емкость при заданной удельной поверхности возникает при минимальном значении γ -параметра. Решая оптимизационную задачу, получаем, что γ -параметр принимает минимальные значения при выполнении условия:

$$ab = 2d^2 . \quad (8)$$

В случае же сквозных прямоугольных пор грань параллелепипеда ad отсутствует, поэтому соотношение (7) принимает более простой вид:

$$\frac{C}{S} = \frac{C}{S_{del}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d - a_0} \cdot \frac{S_{del}}{S_{ads}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d - a_0} \cdot \frac{2 \cdot ab}{2 \cdot ab + 2 \cdot bd} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{(d - a_0) \cdot \left(1 + \frac{d}{a}\right)} . \quad (9)$$

В этом случае емкость стремится к максимальным значениям при стремлении к нулю соотношения (a/d) , т.е. при максимально протяженных и узких порах.

Описанное выше разделение на типы пор, как и выбор того или иного геометрического приближения (цилиндрические или щелевые поры) в данной работе считается обоснованным по причине того, что структуры углеродных материалов на микроуровне могут значительно отличаться. В частности, цилиндрические поры предполагаются в продуктах пиролиза рисовой шелухи, а плоские щелевые – в восстановленном оксиде графита, терморасширенном графите и их производных. На рисунках 3а и 3б соответственно приведены микрофотографии одного из продуктов пиролиза рисовой шелухи и восстановленного оксида графита. Микрофотографии получены методом сканирующей электронной микроскопии с масштабной линейкой 20 мкм (продукты пиролиза рисовой шелухи) и 10 мкм (восстановленный оксид графита).

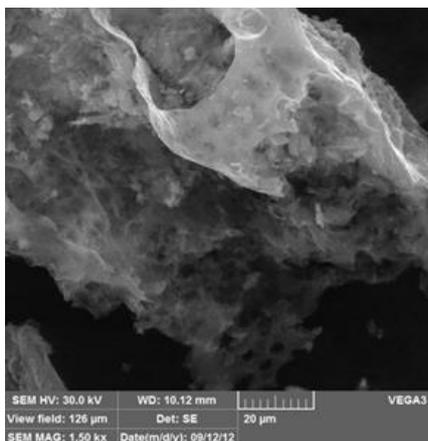


Рисунок 3а. Микрофотография продукта пиролиза рисовой шелухи.

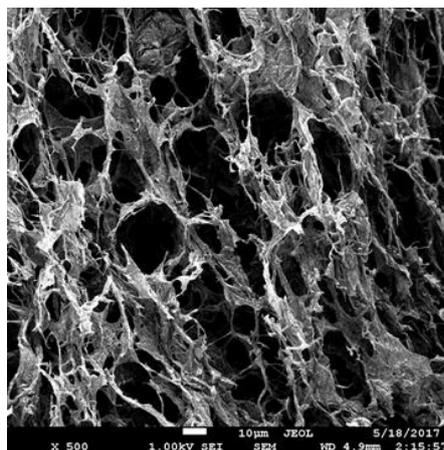


Рисунок 3б. Микрофотография восстановленного оксида графита.

Микрофотографии углеродных материалов отображают различия в их структуре и, как следствие, - необходимость использования различных теоретических моделей для описания геометрии микро- и мезопор в исследуемом материале.

В четвертой главе рассматриваются новые углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии: методики синтеза, основные свойства, микроструктурные данные, а также параметры суперконденсаторов на основе таких материалов.

В разделе 4.1 работы рассматриваются композиционные материалы на основе ВОГ и сверхсшитого полистирола в качестве электродов суперконденсаторов. Сверхсшитый полистирол – сетчатый полимер: жесткая, ажурная, однофазная сетка, полученная методом сшивания полистирола метиленовыми мостиками. Материал разработан и синтезирован в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. По аналогичной методике (реакция типа Фриделя-Крафтса в разбавленной суспензии) были синтезированы и композиционные материалы на основе восстановленного оксида графита (ВОГ) и сверхсшитого полистирола с различным массовым соотношением компонентов. Данные материалы являются гидрофобными, но при этом отличаются значительным водопоглощением (от 2 до 20 мл воды на 1 г материала, водопоглощение растет с увеличением содержания сверхсшитого полистирола). На основе 13 материалов данного типа были изготовлены серии модельных суперконденсаторов, для которых были измерены значения удельной емкости и удельной мощности. На рисунке 4 приведен график

зависимости удельной емкости и удельной мощности суперконденсатора в зависимости от содержания компонентов в электроде.

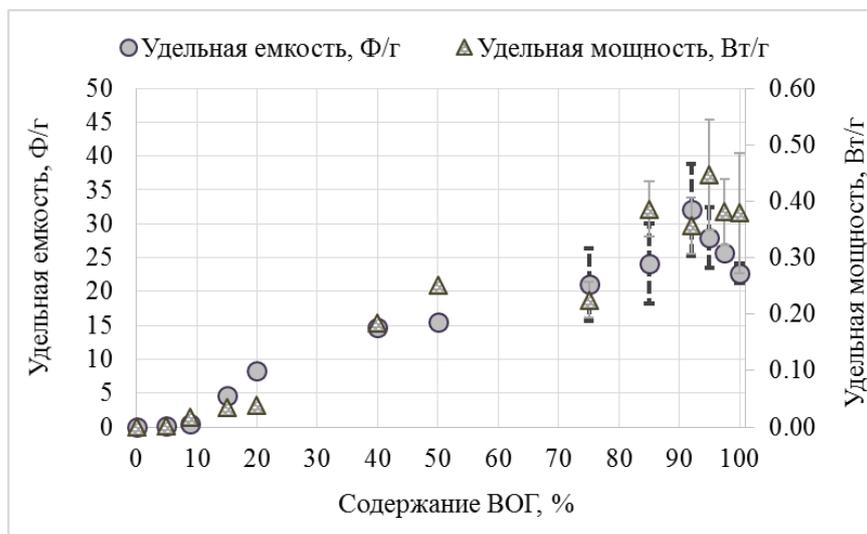


Рисунок 4. График зависимости удельной емкости и удельной мощности от содержания восстановленного оксида графита (ВОГ) в материале электрода.

Экспериментально установлено, что емкость суперконденсатора возрастает с увеличением доли ВОГ в композиционном материале. Данная зависимость имеет максимум на содержании ВОГ 92.5 % (т.е. 7% сверхсшитого полистирола). Данный экстремум можно объяснить тем, что проницаемый для электролита сверхсшитый полистирол, являясь жестким сетчатым полимером, препятствует излишнему слипанию частиц углеродного материала, сопровождаемому уменьшением доступной для электролита поверхности. Набухший в электролите полимер становится токопроводящим гелем, обеспечивающим свободный доступ ионов к поверхности углеродного электрода. По сравнению с чистым ВОГ, композиционный материал с 7.5% сверхсшитого полистирола позволяет получить на 30% более высокую удельную емкость без падения удельной мощности.

Электроды на основе чистого ВОГ и его композитов со сверхсшитым полистиролом были использованы в симметричных суперконденсаторах. Электроды изготавливались по методике, описанной в главе 2 и исследовались методом циклической вольтамперометрии со скоростью развертки 2 мВ/с. В качестве электролита использовали водный раствор сульфата натрия. На рисунках 5а и 5б приведены соответственно микрофотографии сверхсшитого полистирола и микрофотографии среза частицы композиционного материала, содержащего 50% восстановленного оксида графита и 50% сверхсшитого полистирола. Микрофотография сверхсшитого полистирола получена методом

просвечивающей электронной микроскопии, микрофотография среза частицы – методом сканирующей электронной микроскопии.

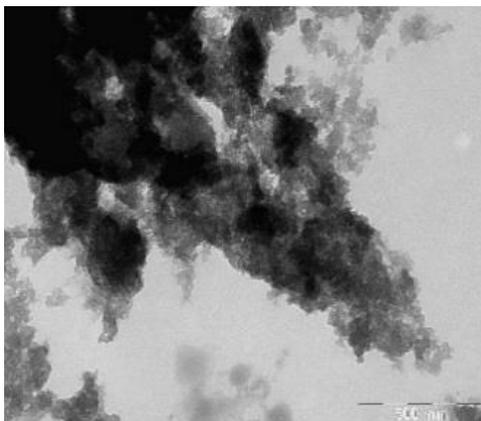


Рисунок 5а.

Микрофотография сверхсшитого полистирола

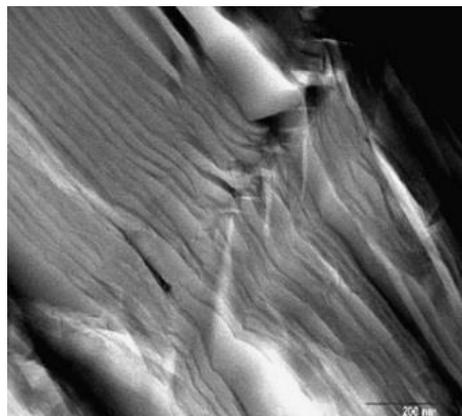


Рисунок 5б.

Микрофотография среза композиционного материала

На микрофотографии среза материала видна слоистая структура, отличающаяся как от структуры исходного сверхсшитого полистирола, так и от структуры восстановленного оксида графита. Исходя из методики синтеза данного материала (каталитическая сшивка типа Фриделя-Крафтса алкилирующим агентом в разбавленной суспензии) и склонности графитовых структур к π - π взаимодействию с ароматическими системами, можно предположить самосборку системы. Данная система, предположительно, является проницаемой для гидратированных ионов электролита и обеспечивает большую доступность поверхности по сравнению с чистым восстановленным оксидом графита.

Использование нового высокопотенциального электролита – водного раствора полиаспартата лития – в сочетании с композиционным материалом на основе ВОГ и сверхсшитого полистирола позволяет получить удельную емкость в 45 Ф/г при рабочем напряжении до 2.1 В, т.е. за счет увеличения удельной емкости и рабочих напряжений выигрыш в энергии составляет свыше 500%. Механизм расширения электрохимического окна при использовании полиаспартата лития до сих пор не изучен; однако в системе с полиаспартатом лития не наблюдается выделение водорода и электролиза воды (т.е. коррозии стального токосъемника) при рабочих напряжениях до 2 В. В электролите на основе сульфата натрия газовыделение и электролиз воды наблюдаются уже при рабочих напряжениях свыше 1.2 В.

В разделе 4.2 диссертационной работы рассматриваются микро- и наночастицы углерод-металлического композита, содержащие внутри пироуглеродной оболочки кластеры нульвалентного железа.

Среди существенных недостатков углеродных материалов, используемых в электротехнике, можно назвать невысокую электропроводность в сравнении с металлами. В настоящее время связные металлические структуры, обладающие удельной поверхностью по БЭТ свыше $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, крайне трудны в получении, поэтому высокие значения удельной емкости двойного электрического слоя достигаются преимущественно на углеродных материалах. Было выдвинуто предположение, что материалы с большой удельной поверхностью и высокой электропроводностью могут представлять собой металлический кластер, химически и электрически связанный с проводящей микропористой углеродной оболочкой. Такие композиционные материалы были получены группой Л.Н. Никитина и В.И. Дяченко.

Синтез нанокompозитов пироуглерод-железо (0) осуществляется в две стадии: синтез ферроценсодержащего полимера и его последующий пиролиз. В качестве прекурсора для данного композиционного материала был использован 1-трифторметил-1-ферроценил-2,2,2-трифторэтилметакрилат, полученный путем радикальной полимеризации бис-трифторметилферроценилметакрилата в присутствии 2% азоизобутиронитрила в среде бензола при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Пиролиз проводили в атмосфере аргона в течение 6-7 часов при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ с контролем намагниченности материала.

Были проведены исследования полученных материалов методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Данные рентгеноструктурного анализа композиционного материала, содержащего кластеры пироуглерод-железо(0) указывают на наличие в образце металлической фазы железа (74.5%), магнетита (14.1%), маггемита (7,8%) и гематита (3,4 %). Пироуглерод в образце присутствует в виде графита (sp^2 -гибридизация).

В данной работе исследовались два композиционных материала, синтезированных по вышеописанной методике – микро- и наночастицы, обозначаемые в дальнейшем Fe@C-микро и Fe@C-нано соответственно. Размеры частиц зависят от условий синтеза исходного полимера. На основе таких материалов были изготовлены модельные суперконденсаторы) и измерены их характеристики.

Чтобы показать влияние не только состава, но и структуры материала на параметры суперконденсаторов, был синтезирован композиционный материал на основе восстановленного оксида графита, содержащий 75% железа и оксидов железа (по массе) и 25% восстановленного оксида графита. Для этого брали навеску карбонильного железа

марки P-100 (средний диаметр частиц 1.3 – 1.5 мкм) и частицы железа покрывали водной суспензией оксида графита (50% оксида графита по отношению к массе железа диспергировали в воде для получения 1% суспензии). Восстановление проводили термическим способом в течение 4 часов при температуре 300 °С, после чего материал измельчали в ступке. Данный материал обозначается в дальнейшем Fe·ВОГ. На основе данного материала также был изготовлен и измерен модельный суперконденсатор.

При сравнении удельных характеристик материалов в пересчете на массу стоит учитывать тот факт, что насыпная и фактическая плотность железосодержащих материалов в несколько раз превышает плотность углеродных материалов, не содержащих металлических кластеров. Исходя из этого, при сравнении материалов учитываются и удельные характеристики, приводимые к объему материала (суперконденсатор – ячейка размером 20*25*4 мм).

Данные измерений железосодержащих композиционных материалов в сравнении с чисто углеродными материалами приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительные гравиметрические и волюметрические характеристики электродных материалов, содержащих и не содержащих железо.

Объект	Удельная емкость, Ф/г (Ф/см ³)	Удельная мощность, Вт/г (Вт/см ³)	Пов-ть по MetB, м ² /г	Пов-ть по ВЕТ, м ² /г
Fe@C №1 (микро)	36 (1.28)	0.35 (0.1)	80	100
Fe@C №2 (нано)	11 (0.17)	0.05 (0.01)	6.5	< 1
Fe·ВОГ (микро)	1.4 (0.10)	0.008 (0.002)	14.5	н/д
ВОГ (Хаммерса)	28 (0.41)	0.52 (0.02)	300	400
ME46103KN31	32 (0.6)	0.2 (0.03)	345	544

Наилучшую (с максимальной амплитудой тока и наиболее близкую к прямоугольной) форму графика циклической вольтамперометрии показали микрочастицы композиционного материала. Суперконденсатор на основе микрочастиц имеет лучшие мощностные характеристики по сравнению с суперконденсатором на основе наночастиц подобного материала. Это можно объяснить меньшим сопротивлением микрочастиц,

имеющих внутри более крупные кластеры железа, меньшую относительную толщину оксидной пленки на поверхности металлических кластеров микрочастиц и, вероятно, большей суммарной площадью контактов между микрочастицами.

Можно сделать вывод, что микрочастицы композита пироуглерод-железо(0), хотя и проигрывают чистому углероду в гравиметрических характеристиках (приведенных к массе), но выигрывают в волюметрических (приведенных к объему). В конструкциях суперконденсаторов, в которых масса электрода составляет малую долю от массы всего изделия, оправдано применение данных композитов, т.к. они позволяют получить существенный выигрыш в мощности по сравнению с безметаллическим углеродом.

В разделе 4.3 диссертационной работы рассматривается процесс обработки восстановленного оксида графита озоном в псевдокипящем слое. Предполагается, что такая обработка должна увеличить число полярных групп на поверхности углеродного материала и улучшить его совместимость с растворами как водных, так и неводных электролитов. С помощью данного метода было синтезировано большое количество материалов, из которых выбрали 4 материала с максимальной электропроводностью. По методике, описанной в данной работе, были измерены удельная емкость материалов и удельная адсорбционная поверхность по Метиленовому голубому. Данные измерений озонированных углеродных материалов, наряду с данными измерений продуктов пиролиза рисовой шелухи, ВОГ и терморасширенного графита (ТРГ), приведены на рисунке 6.

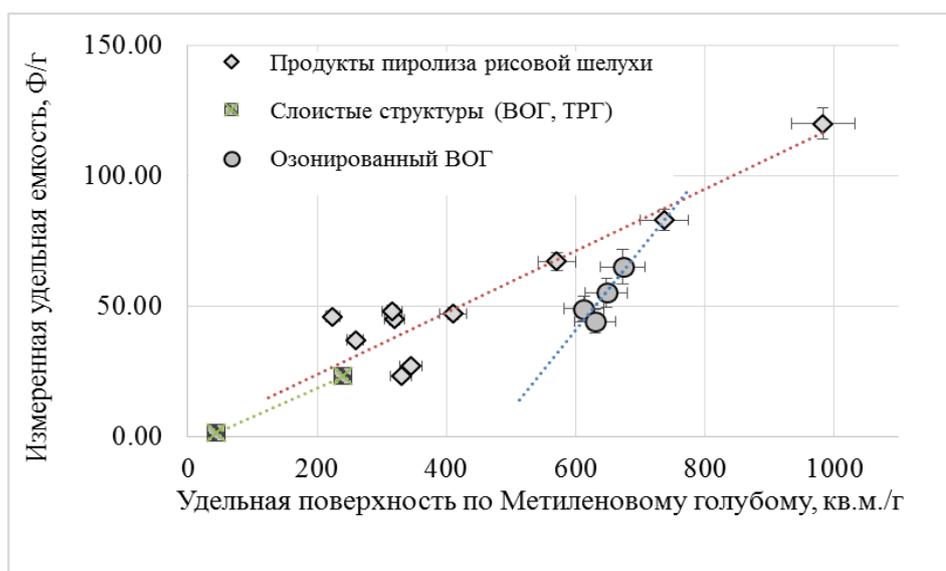


Рисунок 6. Результаты измерения удельной емкости и удельной поверхности для различных углеродных материалов.

На основании данных измерений можно сделать вывод, что озонирование восстановленного оксида графита увеличивает как удельную емкость материала в водном электролите, так и адсорбцию Метиленового голубого, что может быть связано именно с улучшением смачиваемости материалов электролитами (данные электронной микроскопии не показали значимых изменений в структуре материала). Сильное обесцвечивание раствора красителя (которое может быть трактовано и как повышенная адсорбция) может быть связано и с окислительной активностью озонированных углеродных материалов по отношению к Метиленовому голубому.

Основные результаты и выводы.

В работе установлены особенности строения двойного электрического слоя на границе раздела электрод-электролит в суперконденсаторах на основе углеродных материалов. Определена зависимость удельной емкости суперконденсатора от микроструктуры материала электрода от формы мезо- и микропор в данном материале. Впервые предложена методика оценки среднего размера пор на основе значений удельной емкости и удельной поверхности углеродного материала, а также методика оценки удельной емкости углеродного материала на основании данных об удельной поверхности и среднем размере пор.

Созданы поверхностно модифицированные и наноструктурированные углеродные материалы с повышенной доступностью электролита – композиты на основе восстановленного оксида графита и сверхсшитого полистирола, а также озонированный восстановленный оксид графита, показавшие перспективность практического применения в накопителях энергии типа суперконденсаторов. Созданы материалы с повышенной удельной электропроводностью – нанокompозиты пироуглерод-железо(0), обеспечивающие более высокие удельные волюмометрические мощностные характеристики суперконденсаторов.

Основные выводы по работе:

1. Разработан усовершенствованный метод определения удельной адсорбционной поверхности мезопористых углеродных материалов, основанный на адсорбции красителя Метиленового голубого из водного раствора.
2. Предложена физическая модель, отражающая связь удельной емкости, удельной поверхности и среднего размера мезопор в электроде суперконденсатора («C/S модель»). Модель позволяет по данным о размере пор и данным измерения удельной поверхности методом адсорбции Метиленового голубого оценить удельную емкость мезопористого углеродного материала с относительной погрешностью не более 15%.

3. Показано, что введение в объем электродного материала на основе ВОГ сверхсшитого полистирола (5-7% по массе) позволяет увеличить удельную емкость суперконденсатора более, чем на 20% в водных электролитах.
4. Установлено, что пиролитические углеродные материалы (производные ферроцензамещенных фторполимеров), содержащие кластер нульвалентного железа, обеспечивают большую удельную мощность тока в цепи симметричного суперконденсатора; данные материалы имеют повышенные удельные значения емкости и мощности, отнесенные к единице объема материала (1.28 Ф/см³ и 0.1 Вт/см³ для железосодержащих композитов против 0.41 Ф/см³ и 0.02 Вт/см³ для ВОГ в измерительных ячейках одинаковых типов).
5. Установлено, что обработка восстановленного оксида графита током озона в псевдокипящем слое позволяет более чем на 50% увеличить удельную емкость электродов как в симметричной ячейке, так и в гибридной ячейке типа «озонированный ВОГ/литий». Гибридные суперконденсаторы на основе данного материала обеспечивают удельный запас энергии до 8 Вт·ч/кг и показывают деградацию не более, чем 25% на 1000 циклов работы в процессе многократной зарядки/разрядки.

Результаты работы опубликованы в следующих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Бибииков С.Б. Особенности и применение ионисторов в электротехнике / С.Б. Бибииков, А.А. Мальцев, Б.В. Кошелев и др. // Практическая силовая электроника. – 2016. – Т. 3 (63). – С. 44 – 55. (ВАК)
2. Бибииков С.Б. Перспективные накопители энергии типа суперконденсаторов: принципы работы и применение в авиации и космической технике. /С.Б. Бибииков, А.А. Мальцев, Б.В. Кошелев и др. // Вестник МАИ. – 2016. – Т. 23. – Вып. 2. – С. 185 – 194. (ВАК)
3. Maltsev A.A. An improved adsorption method for the characterization of water-based supercapacitor electrodes / A.A. Maltsev, S.B. Bibikov, V.N. Kalinichenko // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. – Vol. 7. – No. 1. – P. 175–179. (ВАК)
4. Мальцев А.А. Определение удельной поверхности углеродных электродных материалов для электродов суперконденсаторов методом адсорбции красителя Метиленового синего /Мальцев А.А., С.Б. Бибииков, В.Н. Калиниченко и др. // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – Вып. 4. – С. 645–650. (Scopus)
5. Варфоломеев С.Д. Высокопотенциальные электролиты для суперконденсаторов. Полиаспартат лития. / С.Д. Варфоломеев, В.М. Гольдберг, С.Б. Бибииков и др. // Доклады Академии наук, Физическая химия. – 2017. –Т. 475. Вып. 6. – С.652–654. (Scopus)

6. Варфоломеев С.Д. Катодные материалы для гибридных суперконденсаторов на основе озонированной восстановленной окиси графена / С.Д. Варфоломеев, В.Н. Калиниченко, С.П. Червонобродов и др. // Доклады Академии наук. Физическая химия. – 2018. Т. 478. Вып. 5. – С.539–542. (Scopus)