

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МАЛЬЦЕВ АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация

На соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Кандидат физико-математических наук
Бибиков Сергей Борисович

Москва 2019

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы: применение современных углеродных материалов в накопителях энергии	12
1.1. Принцип работы суперконденсатора	12
1.2. Удельная энергия и удельная мощность накопителей энергии, диаграммы Рагоне	13
1.3. Влияние размера частиц электролита и распределения пор в электроде на характеристики суперконденсатора	17
1.4. Удельная поверхность и пористость электрода суперконденсатора: метод БЭТ и метод адсорбции Метиленового голубого	18
1.5. Электролиты в электрохимических накопителях энергии.....	24
1.5.1. Водные электролиты.....	25
1.5.2. Неводные электролиты.....	27
1.5.3. Ионные жидкости.....	30
1.6. Наноструктурированные углеродные материалы, полученные различными методами.....	33
1.6.1. Механохимически расщепленный графит.....	33
1.6.2. Материалы, полученные осаждением из газовой фазы.....	38
1.6.3. Оксид графита и восстановленный оксид графита.....	39
1.6.4. Активированные угли и терморасширенные графиты	43
1.6.5. Продукты карбонизации полимеров и продукты пиролиза растительного сырья	44
1.6.6. Композиционные материалы на основе сшитых углеродных структур.....	45
1.6.7. Химически функционализированные углеродные материалы	46
1.7. Моделирование и измерение параметров суперконденсаторов	48
Глава 2. Материалы и методы.....	53
2.1. Материалы на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи	53
2.2. Синтез оксида графита по модифицированному методу Хаммерса	54
2.3. Восстановление оксида графита и свойства восстановленного оксида графита.....	55
2.4. Синтез композиционных материалов на основе комбинации восстановленного оксида графита со сверхсшитым полистиролом.....	56

2.5. Методика изготовления и испытания электродов суперконденсаторов	57
2.6. Методы оптической спектроскопии в исследовании углеродных материалов	58
2.7. Внутренние стандарты и образцы, принятые в данной работе	59
2.7.1. Суперконденсаторы с неводными электролитами.....	60
2.7.2. Суперконденсаторы с водными электролитами.....	60
Глава 3. C/S модель электрода симметричного суперконденсатора.....	61
3.1. Усовершенствованная методика определения удельной адсорбционной поверхности слабофункционализированных углеродных материалов, основанная на адсорбции красителя Метиленового голубого из водных растворов	61
3.2. Оценка среднего размера и геометрических параметров пор в углеродных материалах.....	69
3.3. Модель прямоугольной щелевой поры в электроде симметричного суперконденсатора и расчет её геометрических параметров	73
3.4. Оценка удельной емкости суперконденсатора на основании данных об удельной поверхности по Метиленовому голубому и среднему размеру пор по ВЖН.....	75
3.5. Проверка C/S модели: продукты пиролиза рисовой шелухи в сравнении с графитоподобными слоистыми структурами	81
Глава 4. Разработка и создание новых углеродных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами по параметрам проницаемости для электролита, электропроводности и гидрофильности.....	87
4.1. Композиционные материалы на основе восстановленного оксида графита и сверхсшитого полистирола с повышенным водопоглощением	87
4.2. Нанокompозиты пироуглерод-железо(0): новые материалы с повышенной электропроводностью	95
4.3. Озонированные углеродные материалы с повышенной смачиваемостью электролитом	102
Основные результаты и выводы	113
Публикации.....	114
Список сокращений	116
Список литературы	117

Введение

Одной из наиболее актуальных проблем в современной науке и промышленности является проблема накопления энергии. Суть проблемы заключается в необходимости обеспечения максимальной удельной мощности энергонакопителя при максимальном удельном запасе энергии. Такие источники тока сейчас востребованы во многих областях науки и техники: беспилотные летательные аппараты, автономные системы связи и спасения, робототехника, автомобилестроение и др.

Накопителем энергии называется устройство, позволяющее накапливать в нем энергию какого-либо вида в течение периода заряда (аккумуляции), сохранять ее в течение некоторого времени, а затем передавать часть энергии потребителю в течение периода разряда. Взаимосвязь параметров накопителя при заряде и разряде определяется законом сохранения энергии в виде соотношения

$$P_3 t_3 \eta = P_p t_p, \quad (1)$$

где P_3 и P_p - средние значения мощностей зарядного и разрядного процессов соответственно; t_3 и t_p - время заряда и разряда накопителя; η - коэффициент полезного действия (КПД) накопителя.

Накопители энергии характеризуются следующими основными техническими показателями:

- количеством запасенной энергии;
- удельной энергоемкостью;
- удельными капитальными затратами (затратами на единицу запасенной энергии или единицу мощности);
- коэффициентом полезного действия (отношением энергии, отданной накопителем, к энергии, затраченной на ее накопление).

В настоящее время наиболее распространенными химическими накопителями электроэнергии являются аккумуляторы, преобразующие энергию

окислительно-восстановительных реакций в электрическую. Также в определенных областях техники применяются ионисторы (суперконденсаторы, СК) – устройства, запасующие энергию в виде энергии разделения зарядов в двойном электрическом слое (ДЭС) [1, 2].

Суперконденсатор представляет собой две химически инертных металлических пластины (коллектора), на которые нанесен высокопористый проводящий слой - электрод. Два электрода разделены проницаемым для ионов диэлектрическим сепаратором, и все компоненты пропитаны жидким или гелеобразным электролитом [3]. В качестве электродов суперконденсаторов применяются, как правило, высокопористые и наноструктурированные углеродные материалы: углеродные волокна и нанотрубки [4, 5], производные оксида графита и графены [6, 7], активированные угли и продукты пиролиза растительного сырья [8, 9]. 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 популярной темой для научных публикаций у ведущих мировых ученых (Rodney S. Ruoff – более 650 публикаций и более 118000 цитирований, Yuri Gogotsi – более 450 публикаций и более 54000 цитирований). Общий подход существующей методологии к проблеме обеспечения максимальной удельной мощности энергонакопителя при максимальном удельном запасе энергии основан на получении мелкодисперсных углеродных материалов на основе которых изготавливаются электроды большинства современных электрохимических накопителей энергии. К материалам электродов предъявляются следующие требования:

- высокая удельная электропроводность (углеродные нанотрубки);
- большая удельная адсорбционная поверхность по отношению к используемому электролиту (активированные угли);
- высокая пористость, причем средний размер пор не должен превышать размера сольватированных ионов электролита;
- хорошая смачиваемость электрода используемым электролитом (различные

материалы для водных и органических электролитов);

- отсутствие паразитных электрохимических реакций материала электрода с используемым электролитом (терморасширенный графит);
- доступность и низкая стоимость исходного сырья (актуально для серийно производимых суперконденсаторов).

Большинство современных материалов, как коммерчески доступных, так и экспериментальных, обладают весьма посредственными характеристиками: запас энергии и время саморазряда суперконденсаторов не позволяет им конкурировать с аккумуляторами, хотя последние и проигрывают в мощности. Проблема заключается также в том, что процессы, происходящие в электрохимических источниках тока и накопителях энергии, до сих пор недостаточно изучены: например, процедура четкого разделения двух физически различных процессов – перезарядки двойного электрического слоя и окислительно-восстановительной реакции – по данным вольтамперных характеристик достаточно затруднительна и не всегда однозначна. Кроме того, зачастую невозможны точные оценки сопротивления суперконденсаторов, поскольку сопротивление изделия определяется статистическими процессами перколяции на этапе формирования электродов, т.е. зависит от случайного распределения полостей в структуре материала. Таким образом, задача прогнозирования параметров электрохимических накопителей энергии на основании параметров углеродного материала остается по-прежнему актуальной и трудноразрешимой.

Актуальность темы обусловлена необходимостью проведения исследований различных углеродных материалов (используемых в производстве электрохимических накопителей энергии), композиционных материалов на их основе, а также поиском базовых принципов, позволяющих предсказать значения параметров электрохимических накопителей энергии на основе известных параметров материала электродов.

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. Результаты работы могут быть использованы в ведущих научно-исследовательских центрах, производственных предприятиях и конструкторских бюро, в частности, в ИФХЭ РАН, ИХФ РАН, ООО «Конгран», НИТУ МАИ и т.д.

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, таким 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.

Глава 1. Обзор литературы: применение современных углеродных материалов в накопителях энергии

1.1. Принцип работы суперконденсатора

Как было указано во введении, суперконденсатор – химический накопитель электроэнергии, запаасающий ее в виде энергии разделения зарядов на границе электрод-электролит в двойном электрическом слое. Суперконденсаторы, как правило, подразделяются на симметричные и гибридные в зависимости от типа электродов: в симметричных суперконденсаторах оба электрода одинаковы, в гибридных системах один из электродов работает как гальванический полуэлемент, т.е. на нем происходят электрохимические реакции. В настоящей работе рассматриваются преимущественно симметричные (классические) суперконденсаторы. Строение симметричного суперконденсатора схематично показано на рисунке 1.

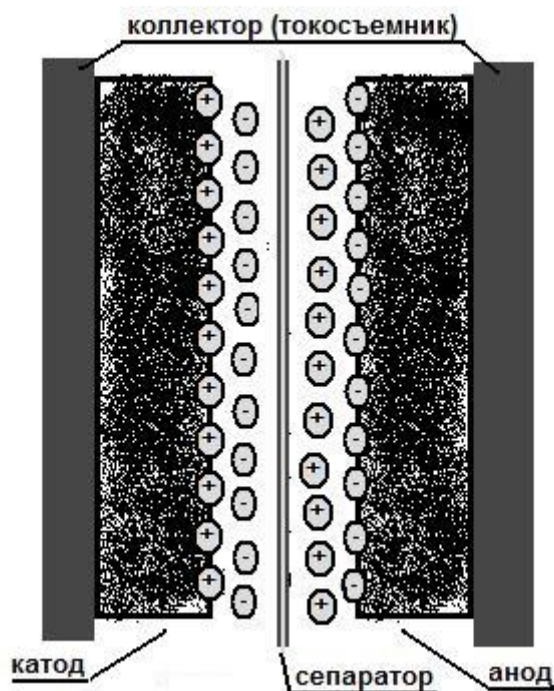


Рисунок 1. Схема устройства симметричного суперконденсатора

В симметричном суперконденсаторе, пока к нему не приложена разность

потенциалов, электроды одинаковы. После подключения устройства к источнику напряжения ионы электролита распределяются в соответствии с полярностью подключения питания, после отключения происходит медленная релаксация в незаряженное состояние.

С точки зрения электротехники, суперконденсатор представляет собой электрохимическое устройство, предназначенное для компенсации быстрых переходных процессов в различных электрических схемах. От аккумуляторов различных типов он отличается существенно меньшей энергоемкостью (менее 10 Вт·ч/кг) и повышенной удельной мощностью (до 10 кВт/кг). Процесс запасания энергии в суперконденсаторах осуществляется за счет разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними.

Так как химических превращений веществ в процессе работы классического суперконденсатора не происходит (если не допускать превышения зарядных напряжений), ресурс системы достаточно велик и может превышать 100 000 циклов заряда разряда. Учитывая вышеупомянутые особенности суперконденсаторов, целесообразно их использование в гибридных схемах с аккумуляторами. В этом случае суперконденсатор реагирует на короткие пики генерации или потребления электроэнергии, увеличивая ресурс аккумулятора и снижая время отклика всей системы на внешние воздействия [11].

1.2. Удельная энергия и удельная мощность накопителей энергии, диаграммы Рагоне

В суперконденсаторах симметричного типа энергия запасается в двойном электрическом слое, образованном адсорбированными на поверхности электрода ионами одного знака и ионами противоположного знака, находящимися в подвижной фазе в растворителе. Электрическая емкость двойного электрического слоя C в этом случае определяется выражением (в системе СИ):

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d_{edl}}, \quad (2)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость электролита, S — площадь доступной для электролита поверхности электрода, d_{edl} — толщина адсорбционного слоя в двойном электрическом слое (фактически равная радиусу несольватированного иона [12]).

Фактически, исходя из принципа работы симметричного СК, общую его электрическую емкость C можно выразить через последовательно включенные ёмкости на каждом из электродов (C_1 и C_2). Следовательно, электрическая емкость суперконденсатора связана с емкостями электродов C_1 и C_2 следующим соотношением:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} . \quad (3)$$

Таким образом, емкость суперконденсатора определяется меньшей из емкостей электродов. На практике наиболее выгодным в симметричных ионисторах оказывается использование электродов с емкостями, отличающимися не более, чем на 10%.

Энергия суперконденсатора определяется уравнением:

$$W = \frac{1}{2} C (U_{\max}^2 - U_{\min}^2) , \quad (4)$$

где C – емкость (или псевдоёмкость) электрохимической ячейки (суперконденсатора), U_{\max} и U_{\min} – соответственно максимальное и минимальное рабочее напряжение. Эти значения определяются типом используемого электролита (в симметричных конденсаторах) и типом электродов (в асимметричных суперконденсаторах). Превышение рабочего напряжения может привести к необратимым процессам, разрушающим электрохимическую систему. Для водных растворов рабочее напряжение не должно превышать 0.9 – 1.1 В, для

неводных возможна работа при напряжениях до 3.5 В (ионные жидкости, растворы солей лития или четвертичных аммониевых оснований в ацетонитриле, органических карбонатах и др.). Мощность P тока в цепи, создаваемого суперконденсатором, заряженным до напряжения U , связана с его внутренним сопротивлением (эквивалентным последовательным сопротивлением) R_s следующим соотношением:

$$P = \frac{U^2}{4R_s} \quad (5)$$

Множитель 4 в знаменателе обусловлен последовательным соединением двух электродов суперконденсатора (между ними присутствует пропитанный электролитом сепаратор, фактически являющийся проводником второго рода с ионными носителями электрического тока). Из последовательного соединения следует, что напряжение на каждом электроде равно $U/2$, где U – напряжение (разность потенциалов) между обкладками суперконденсатора.

Внутреннее сопротивление суперконденсатора определяется сопротивлением контактов между электродами и коллекторами, удельным сопротивлением электролита и сопротивлением самих электродов.

Из соотношений (4) и (5) видно, что для улучшения мощностных и энергетических характеристик суперконденсатора необходимо увеличивать рабочее напряжение (переходом к более электрохимически устойчивым электролитам) и уменьшать внутреннее сопротивление (обеспечением более надежного электрического контакта и увеличением проводимости электродов). При этом стоит учитывать, что проводимость неводных растворов электролитов в 10-100 раз меньше проводимости водных растворов [13]. Таким образом, переход к неводным электролитам, хотя и приводит к выигрышу в энергии относительно водных электролитов, но может повлечь за собой проигрыш в мощности. Стоит отметить также, что работа с неводными электролитами требует безводной

инертной атмосферы (сухой аргон или азот) и герметичной конструкции суперконденсатора (наличие даже менее 1% примеси воды в неводном электролите приводит к невозможности работы электрохимической ячейки при напряжении свыше 1 В, так как начинается газовыделение вследствие электролиза воды).

Сравнение различных источников и накопителей энергии удобно представлять в виде т. н. «диаграммы Рагоне» (англ. Ragoné plot) [14, 15], на которой по оси абсцисс откладывается плотность запасенной в устройстве энергии, а по оси ординат — плотность мощности, отдаваемой устройством во внешнюю цепь. Наклонные параллельные прямые на диаграммах Рагоне отражают время полной зарядки и разрядки суперконденсатора при данном отношении удельной плотности энергии накопителя (УПЭ) к удельной плотности мощности тока в цепи (УПМ). В силу обратимости электрохимических процессов при одинаковом значении УПМ времена зарядки и разрядки суперконденсатора совпадают; однако, на практике к накопителям электрической энергии подключают устройства, чья потребляемая мощность значительно меньше мощности зарядки энергонакопителя. Это связано с тем, что на практике необходимо использовать такие источники автономного питания, время работы от которых значительно превосходит время подзарядки аккумулятора или суперконденсатора. На рисунке 2 приведен пример диаграммы Рагоне, сравнивающей эти показатели для электролитических конденсаторов, аккумуляторов, конденсаторов двойного слоя и гибридных суперконденсаторов.

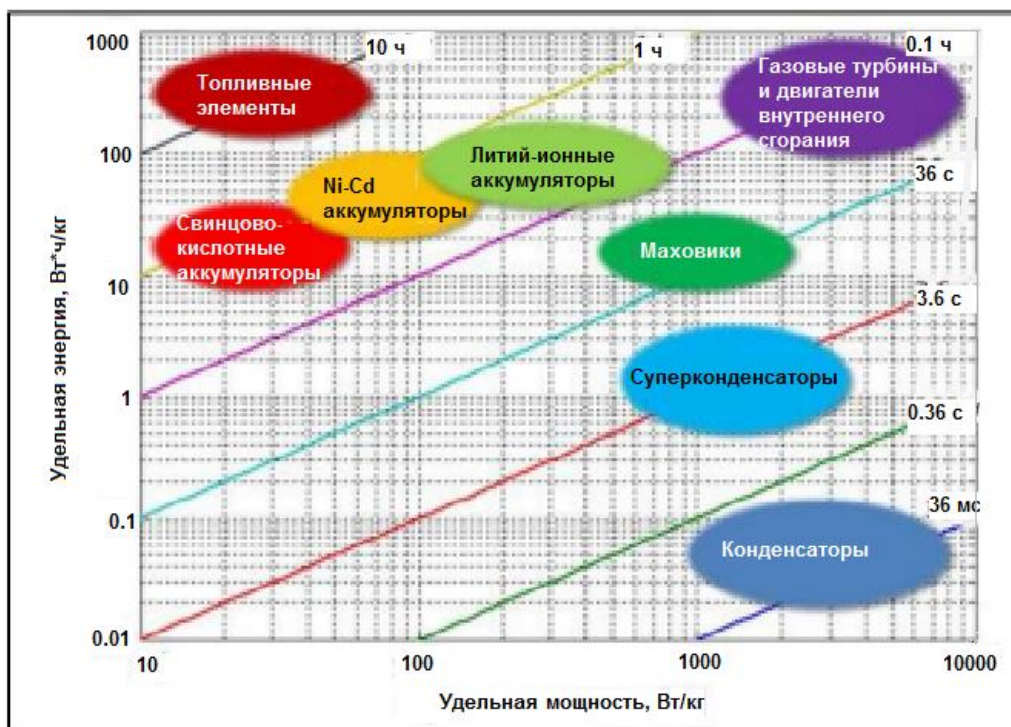


Рисунок 2. Диаграмма Рагоне для различных накопителей электрической энергии¹

К настоящему времени суперконденсаторы, имеющие параметры «идеальных» (т.е. близкие к теоретически возможным значениям на пределе физических возможностей) находятся в стадии экспериментальных разработок. Проблема внедрения разработок в промышленное производство заключается в относительно высокой стоимости применяемых материалов и отсутствии технологий, способных обеспечить крупномасштабное производство таких суперконденсаторов.

1.3. Влияние размера частиц электролита и распределения пор в электроде на характеристики суперконденсатора

Согласно [12], емкость адсорбционного двойного слоя определяется формулой, аналогично формуле плоского электрического конденсатора:

¹ Перевод из источника: Battery Performance Characteristics. // Electropaedia. – Woodbank Communications Ltd. – United Kingdom. – 2005. – URL: <http://www.mpoweruk.com/performance.htm>

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d}, \quad (6)$$

где C/S - удельная поверхностная емкость (в Ф/м^2), ε - диэлектрическая проницаемость растворителя, ε_0 - электрическая постоянная, равная $8.85 \cdot 10^{12}$ Ф/м , d - толщина адсорбционного слоя в метрах. Величина d эквивалентна радиусу адсорбированного иона в несольватированном состоянии, т.е. составляет порядка 10^{-10} м (для сравнения, радиус иона Na^+ равен $9.7 \cdot 10^{-11}$ м).

1.4. Удельная поверхность и пористость электрода суперконденсатора: метод БЭТ и метод адсорбции Метиленового голубого

Из формул (8) и (9) следует, что емкость суперконденсатора определяется, фактически, двумя параметрами электролита (диэлектрическая проницаемость растворителя и размер ионов растворенного вещества) и двумя параметрами электрода (удельная площадь поверхности и средний диаметр пор). Фактически, по данным четырем параметрам можно оценить емкость реального симметричного суперконденсатора. Точность оценки зависит в первую очередь от того, каким методом были измерены данные параметры, и какая физическая модель лежит в основе измерительного метода (насколько процессы, протекающие в суперконденсаторах, близки к процессам, происходящим в электроде при измерении емкости и поверхности).

По определению из [16] величина площади любой, даже многомерной поверхности - это количество единичных квадратов, покрывающих данную поверхность. В случае поверхности реального материала, исследуемого химическими методами, в качестве единичного квадрата, т.е. минимальной единицы площади, используется, как правило, средний размер некоторых частиц (атомов, молекул, ионов), адсорбированных на исследуемой поверхности. Таким образом, площадь поверхности выражается следующей формулой:

$$S_{\text{изм}} = S_1 \cdot N, \quad (7)$$

где $S_{изм}$ – измеренная площадь поверхности, S_l – средняя площадь, покрываемая одной частицей, N – число частиц. Однако, в реальности $S_{изм}$ может значительно отличаться от истинного значения площади поверхности по нескольким причинам, и при этом сильно зависеть от природы единичных «измерительных» молекул:

- В случае сильно искривленной «естественно фрактальной» поверхности [17] размер частиц может превышать размер неоднородностей на поверхности (аналогично заполнению береговой линии отрезками в [17]);
- Покрытие поверхности не только единичными частицами, но и стопками из нескольких частиц, имеющих в основании ту же площадь, что и одиночные частицы;
- Отсутствие адсорбции «измерительных» частиц на отдельных участках исследуемой поверхности в силу химической природы данных участков.

Таким образом, фактор 2 будет всегда давать завышенное значение поверхности, фактор 3 – заниженное, а фактор 1 может влиять на $S_{изм}$ в любую сторону. Понимание этих факторов приводит к необходимости тщательно выбирать метод измерения поверхности, а также помогает объяснить расхождение данных, полученных при помощи различных методов.

В настоящее время для измерения удельной поверхности углеродных материалов используют две группы методов: основанные на адсорбции/десорбции сжиженных газов (азота, аргона и др.) или основанные на адсорбции частиц красителя из раствора. К первым методам относится метод БЭТ [18, 19] названный в честь первооткрывателей Брюнауэра, Эмметта и Теллера [18]. Метод основан на следующих предположениях [18]:

- поверхность материала гомогенна, т.е. содержит большое количество эквивалентных центров адсорбции;
- при заданном давлении паров на одном центре адсорбируется определенное число молекул, последовательно наслаивающихся друг на друга (образуется т.н. «стек»);

- теплота адсорбции и константа конденсации (доля молекул, конденсирующихся за 1 секунду на свободном центре адсорбции) постоянны и эквивалентны таковым для свободной жидкости;
- при насыщении количество слоев может быть даже бесконечным; отсюда, теоретически, теория может быть верна только для непористых материалов;
- молекула, закрытая сверху другой молекулой (т.е. находящаяся в толще стека, а не на его вершине), не может испариться;
- нет «горизонтального» взаимодействия между стеками молекул, находящимися на соседних сайтах;
- в динамическом равновесии число испаряющихся из слоя молекул равно числу конденсирующихся, т.е. константы испарения и конденсации равны.

Структура же адсорбционного слоя – согласно модели Гельмгольца и более поздней модели Гуи-Чапмена – в двойном электрическом слое (ДЭС), лежащего в основе суперконденсаторов, имеет существенные отличия от структуры адсорбционного слоя в модели БЭТ, а именно:

- адсорбционный слой (слой Гельмгольца) в ДЭС образуется на границе раздела металл-электролит из сольватированных или несольватированных ионов, присутствующих в растворе электролита;
- равновесие между свободными и адсорбированными заряженными частицами характеризуется равновесным скачком электрического потенциала на границе раздела металл-электролит;
- между границей металл-электролит (толщиной около 10^{-8} м) и объемом свободного электролита существует диффузный слой толщиной до 10^{-3} м, в котором концентрация заряженных частиц экспоненциально падает по мере удаления от металла [20].

Таким образом, модель двойного электрического слоя гораздо лучше описывается моделью «градиентной» многослойной адсорбции, в которой число адсорбированных частиц уменьшается с удалением от адсорбционной поверхности, чем моделью равномерной многослойной адсорбции типа БЭТ.

Расхождение модели БЭТ-адсорбции с моделью Гельмгольца-Гуи-Чапмена приводит к необходимости подобрать новый адсорбционный метод исследования электродных материалов, дающий лучшую корреляцию с емкостью ДЭС по сравнению с методом БЭТ. Из общих соображений следует, что метод должен удовлетворять, по возможности, следующим требованиям:

- основа метода - адсорбция из жидкой фазы (желательно – из растворителя, близкого по химическим свойствам к растворителю, используемому в электролитах суперконденсаторов);
- адсорбция должна быть монослойной либо же число частиц на последующих за первым слоях уменьшается экспоненциально с ростом высоты слоя (изотерма адсорбции типа Ленгмюра, с асимптотическим стремлением числа адсорбированных молекул к предельному значению);
- частицы должны быть заряжены (аналогично ионам в электролите суперконденсатора);
- допускается наличие иных (химических, водородных, ван-дер-ваальсовых и др.) взаимодействий адсорбируемых частиц с адсорбционной поверхностью, что в какой-то мере аналогично наличию приложенного извне электрического поля (т.е. частицы со временем почти не десорбируются, как в подключенном к источнику напряжения суперконденсаторе).

Вышеперечисленным условиям удовлетворяют методы определения удельной поверхности, основанные на адсорбции катионных или анионных красителей из растворов, например – метод определения удельной поверхности графита по адсорбции Метиленового голубого, предлагаемый, наряду с газохроматографическим методом, в ГОСТ [21]. Методика, предлагаемая в ГОСТ, заключается в следующем: 1 грамм графита титруют 0.3% водным раствором красителя Метиленового голубого в присутствии серной кислоты. Частично обесцвеченный раствор красителя визуально сравнивают с эталоном (фильтром «синяя лента»): титруют до тех пор, пока капля раствора не перестанет давать на фильтре исчезающий ореол. Данный метод в его исходном виде имеет следующие недостатки:

- визуальный контроль цветности, что проигрывает по точности спектрофотометрическому методу;
- требование работы с большими навесками (1 г) графита, притом, что опытные партии электродных материалов часто не превышают 20-50 мг;
- высокая скорость титрования ($0.3 \text{ см}^3/\text{мин}$), что приемлемо для графита с небольшой удельной площадью поверхности, но не для высокопористых материалов, у которых скорость адсорбции красителя значительно меньше (возможно, лимитируется диффузией);
- низкая устойчивость Метиленового голубого к окислению кислородом воздуха и высокая гигроскопичность, что вынуждает каждый раз использовать свежеприготовленные растворы прокаленного красителя.

Тем не менее, использование адсорбции Метиленового голубого для определения удельной поверхности углеродного материала имеет и ряд преимуществ:

- известен размер сайта связывания молекулы на углеродной поверхности [21], что позволяет легко пересчитать концентрацию красителя в удельную поверхность;
- ленгмюровский тип однослойной адсорбции красителя на поверхности [22-24];
- возможность спектрофотометрического контроля цветности раствора для более точного определения концентрации;
- широкие возможности для изменения условий среды: pH, растворитель, температура, что позволяет более детально исследовать процесс адсорбции и в перспективе максимально приблизить модель (в смысле доступной поверхности) к модели двойного электрического слоя;
- низкая цена реагентов и доступность оборудования для проведения анализа.

Таким образом, требуется создать адсорбционный метод определения поверхности высокопористого углеродного материала, основанный на спектрофотометрически определяемых концентрациях красителя. Идея спектрофотометрического контроля в подобном методе предлагается, например, в

[25] и [26]. Однако даже спектрофотометрическое определение концентрации раствора не является абсолютно точным, например, в случае растворов с высокой оптической плотностью. Погрешности измерения в таких растворах связаны с несколькими факторами:

- рост погрешности спектрофотометрических измерений при отклонении оптической плотности от некоторого оптимального значения;
- димеризация и тримеризация молекул Метиленового голубого, что приводит к уменьшению концентрации мономера и уменьшению оптической плотности на пиках поглощения мономера [27-29];
- окисление Метиленового голубого с образованием бесцветных форм и уменьшением концентрации мономера [30], что может иметь значение при исследовании поверхности производных оксида графита;
- комплексообразование красителя с различными ионами, сопровождающееся сдвигом полос поглощения, например, в растворах неорганического полифосфата натрия [31].

Многообразие факторов, влияющих на спектр поглощения раствора Метиленового голубого, приводит к необходимости модернизации существующих методик, в том числе к внесению поправок на наличие димеров и бесцветных форм. Аналогичные эффекты (димеризация, комплексообразование, сдвиг полос) наблюдаются и для других катионных красителей, например, для Ментанилового желтого [27], Метиленового зеленого и Тиазолового оранжевого [28].

Множество исследований посвящено и непосредственно процессу адсорбции Метиленового голубого из водного раствора на различных адсорбентах [32] – в этих работах Метиленовый голубой выступает в качестве модельного красителя и загрязняющего вещества. Часто задачей таких работ становится исследование адсорбционных свойств нового материала (как правило, это продукты переработки растительного сырья [33], глины [34] или совершенно новые материалы типа графена [23, 35] или оксида графена [36]). В работах, посвященных сравнению и исследованию адсорбентов, Метиленовый голубой является практически единственным модельным загрязнителем, т.е. другие красители практически не

используются (за исключением работ, посвященных окрашенным солям тяжелых металлов).

Таким образом, явление специфической и неспецифической адсорбции Метиленового голубого на различных материалах активно используется в исследованиях адсорбентов. При этом основной характеристикой адсорбента является отношение поглощенной массы Метиленового голубого к массе адсорбента. Параметр измеряется в миллиграммах на грамм (мг/г), и его значение для различных материалов колеблется в пределах 10...1000 мг/г [32]. Удельная же поверхность электрода суперконденсатора измеряется в квадратных метрах на грамм (м²/г) и, согласно [21], связана с адсорбционными свойствами следующим соотношением:

$$1 \frac{мг}{г} \sim 2 \frac{м^2}{г} \quad (8)$$

Это соотношение следует трактовать так, что 2 м² углеродной поверхности поглощают 1 мг Метиленового голубого. В дальнейшем в работе будет использоваться именно это соотношение. Заметим, что это справедливо лишь для удельной поверхности, измеренной методом адсорбции Метиленового голубого, но не методом БЭТ.

1.5. Электролиты в электрохимических накопителях энергии

Как было указано выше, суперконденсаторы могут быть созданы на основе различных электролитов: водных растворов, неводных растворов или ионных жидкостей. Кроме того, существуют суперконденсаторы на основе твердых электролитов [37-39], не имеющие сепаратора, но в целом функционирующие аналогично ионисторам с жидкими электролитами. В таблице 1 приведена классификация суперконденсаторов с жидкими электролитами и указаны некоторые особенности их функционирования.

Таблица 1 – Классификация суперконденсаторов по типу жидких электролитов и характерные особенности классов электролитов

Водные электролиты	Низкая стоимость электролита
	Не требуют особой герметичности
	Малое рабочее напряжение (до 1 В)
Неводные (органические) электролиты	Требуют безводной герметичной среды
	Токсичны при утилизации
	Среднее рабочее напряжение (до 3 В)
Ионные жидкости	Высокая стоимость электролита
	Возможность повторного использования электролита
	Высокое рабочее напряжение (до 4.5 В)

Для твердых электролитов существует аналогичное деление на водные и неводные [39] гелевые электролиты; ионные жидкости в качестве твердого электролита могут быть использованы только в составе коллоидного раствора, а, следовательно, такие составы следует рассматривать как подвид органических гелевых электролитов. Рассмотрим основные типы жидких электролитов.

1.5.1. Водные электролиты

По сравнению с подавляющим большинством растворителей, вода обладает наивысшей диэлектрической проницаемостью (около 80 при комнатной температуре), что обуславливает большую поляризуемость молекул и как следствие – более высокие значения емкости суперконденсаторов на основе водных электролитов. Кроме того, вода по сравнению с органическими растворителями вода имеет значительно меньшие размеры (правда, без учета ассоциации молекул воды; в работе [40] со ссылками на [41] и [42] высказано предположение, что при прохождении через биологические мембраны и каналы размер гидратной оболочки электролитов уменьшается из-за обратимого отщепления молекул воды). Меньшие размеры и механизмы «цепного» переноса

протонов и гидроксид-ионов (в дополнение к классическому диффузионному механизму, характерному для органических растворителей) обуславливают аномально высокую подвижность ионов H^+ и OH^- [43] и как следствие, высокую проводимость раствора электролита и большую мощность тока в цепи суперконденсаторов на основе водных электролитов по сравнению с неводными. Впервые суперконденсатор на основе водного электролита был представлен компанией IBM в 1969 г. [44]. В некоторых работах [45]-[47] рассматриваются суперконденсаторы именно на основе водных электролитов: на основе геля ПВА и фосфорной кислоты [45] водного раствора сульфата натрия [46] и водного раствора гидроксида калия [47]. При этом в работе [46] использовался композиционный материал на основе нановолокон диоксида марганца и графена, а в [47] – композит на основе окиси рутения, т.е. фактически была создана псевдоемкость за счет окислительно-восстановительных реакций. Удельная емкость (псевдоемкость) в этих двух случаях составляла соответственно 380 и 855 Ф/г. В работе [45] была достигнута удельная емкость 247 Ф/г на электродах из восстановленного оксида графита. С точки зрения сравнения водных растворов кислот и щелочей интересна работа [48] в которой проводится сравнение двух систем на основе однотипных электродов из восстановленного углеродного аэрогеля: в первой системе использован водный раствор гидроксида калия и достигнута удельная емкость 212 Ф/г, во втором случае в системе на основе раствор серной кислоты с такой же молярной концентрацией эквивалента достигнута удельная емкость 279 Ф/г. Таким образом, не обнаружено больших качественных различий между растворами кислот и щелочей с точки зрения применения их в качестве электролита суперконденсатора; отличие в емкости может быть связано преимущественно с распределением заряда на поверхности углеродного электрода и с доступностью пор для ионов различных размеров.

При всех преимуществах (дешевизна, удобство в работе, высокая электропроводность) водные электролиты имеют значительный недостаток: рабочее напряжение суперконденсаторов на основе водных электролитов ограничено значением 0.9 – 1 В, поскольку при превышении этого напряжения

начинается электрохимическое разложение воды с выделением газообразных водорода и кислорода, что приводит к выходу суперконденсатора из строя. Соответственно, для достижения более высоких рабочих напряжений и для питания устройств от суперконденсаторов на водных электролитах необходимо последовательно соединять суперконденсаторы в батареи с использованием согласующих элементов (например, резисторов) для предотвращения локального перенапряжения на отдельных элементах всей батареи. Тем не менее, батареи суперконденсаторов на водных электролитах активно выпускаются промышленностью, в т. ч. и в России (компании «Технокор» и «ООО ВСКБ Рикон»).

1.5.2. Неводные электролиты

Наряду с водными электролитами, в суперконденсаторах часто используются неводные растворы электролитов (в органических растворителях). К неводным растворам относят растворы солей в органических растворителях, не содержащие воды [49]. Неводные растворители, по сравнению с водой, имеют ряд особенностей, что накладывает некоторые ограничения на массовое использование неводных электролитов в серийных суперконденсаторах, но тем не менее, делает их крайне перспективными.

Преимущества неводных электролитов:

- высокое рабочее напряжение (свыше 3 В, в перспективе – до 4.5 В), что позволяет увеличить мощность тока в цепи и запас энергии в 10-20 раз по сравнению с водными электролитами (см. формулы 3 и 4);
- высокая электрохимическая стойкость катионов и анионов растворимых солей (например, соли LiPF_6 и $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+ [\text{BF}_4]^-$) не разлагаются при рабочем напряжении до 3.0-4.5 В);
- меньшая коррозионная активность по отношению к большинству металлов (в отличие от водных растворов кислот и щелочей).

Недостатки неводных электролитов:

- низкая, по сравнению с водой, диэлектрическая проницаемость, что приводит к

более низкой емкости ионисторов по сравнению с ионисторами на водных электролитах;

– более высокая вязкость (у карбонатов и диметилсульфоксида), что приводит к меньшей подвижности ионов и большему внутреннему сопротивлению ионистора, но при этом уменьшается скорость саморазряда, что дает некоторые преимущества перед водными электролитами;

– малые значения константы автопротолиза органических растворителей по сравнению с водой, что приводит к невозможности «цепного» переноса катионов и анионов растворителя (остается только диффузионный механизм) и, как следствие, к падению электропроводности;

– малая растворимость солей в органических растворителях (растворимы, в основном, соли сверхкислот, содержащие катионы щелочных металлов, NH_4^+ , $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$, диалкилимидазолия и др. с анионами $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $\text{CF}_3\text{HSO}_3^-$ и других фторсодержащих анионов);

– высокая стоимость и токсичность электролитов (из-за использования фторидов);

– гигроскопичность большинства неводных растворителей и резкое ухудшение свойств электролита даже при содержании воды порядка 0,1-1 % (падение рабочих напряжений с 3.5 до 2 В, т.е. падение энергии и мощности в два раза).

В таблице 2 приведены сравнительные параметры воды и органических растворителей, используемых в суперконденсаторах [50].

На практике же часто используют не чистые растворители, а их смеси между собой в тех или иных пропорциях, например, смеси ацетонитрила и пропиленкарбоната, смесь 1,2-диметоксиэтана с пропиленкарбонатом [51] и др. Смешение растворителей позволяет не только добиться расширения температурного интервала жидкого состояния, но и изменения многих других параметров (вязкости, растворимости солей и пр.).

Таблица 2. Сравнение воды и органических растворителей, используемых в суперконденсаторах

Растворитель	Температурный интервал жидкого состояния, °С	Диэлектрическая постоянная при 25-30 °С	Вязкость, сП при 25-30 °С
Вода	0...100	80	0.87
Пропиленкарбонат	-49...242	64	2.53
Ацетонитрил	-45...82	38	0.38
Диметилсульфоксид	18...189	47	1.99
Диметилформамид	-61...153	38	0.80
1,2-диметоксиэтан	-58...82	3.5	0.46

Электрохимические свойства неводных электролитов изучаются уже достаточно давно: в 1939 году была опубликована работа, посвященная влиянию внешнего электрического поля на электропроводность раствора пикрата тетрабутиламмония в дифениловом эфире [52]. Впервые же суперконденсатор на основе неводного электролита (раствор перхлората тетраэтиламмония в смеси органических растворителей) был представлен компанией Matsushita Electric Industrial в 1980 г. [53], через десять лет после первого патента на суперконденсатор с водным электролитом [44].

Выше было отмечено, что основное преимущество неводных электролитов перед водными – более широкое электрохимическое окно (до 3.0 В против 1.0 В), но неводные растворители также подвержены электролизу. Для расширения электрохимического окна суперконденсаторов применяются различные подходы:

- как можно более тщательная очистка растворителей от примесей, особенно – от воды;
- использование солей с наиболее электрохимически стабильными катионами (Li^+ , EMIm^+ , NEt_4^+) и анионами (ClO_4^- , $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$);
- модификация (как физическая, так и химическая) самих электродов: удаление электрохимически активных групп и введение групп, ингибирующих электролиз

и/или газовыделение [54];

– переход к асимметричной схеме суперконденсатора, в которой окислительно-восстановительные электрохимические процессы являются основными источниками ионов в системе;

– использование специально подобранных композиций электролитов, в которых влияние нежелательных электрохимических процессов было бы минимальным.

1.5.3. Ионные жидкости

Ионные жидкости – это органические или неорганические соли, температура плавления которых не превышает 100 °С [55]. Впервые термин «ионная жидкость» в современном значении был использован в 1943 г. Р.М. Баррером в работе «Вязкость чистых жидкостей. Часть 2: полимерные ионные расплавы» [56] применительно к расплавам солей (правда, классическим, а не низкотемпературным). Фактически, ионная жидкость (нитрат моноэтиламмония - соль, плавящаяся при температуре ниже комнатной) впервые упоминается в 1914 г. в работах выдающегося русского и немецкого химика Пауля Вальдена [57]. Сообщения же о современных ионных жидкостях – солях алкилзамещенных катионов имидазолия и пиридиния с анионами из семейства галогенидов, галогеналюминатов и других производных от кислот Льюиса, - начали появляться в 1970-1980 годах [58, 59]. Современные ионные жидкости обладают рядом характерных свойств [55], вследствие чего их можно выделить в отдельный класс электролитов. Сравнение ионных жидкостей с классическими неводными электролитами приведено в таблице 3.

Таблица 3. Сравнение параметров ионных жидкостей и «классических» неводных электролитов

Параметр	Ионные жидкости	Классические неводные электролиты
Тип соли	Преимущественно катионы и анионы крупных размеров	Широкий диапазон катионов в сочетании со слабокоординирующими анионами
Точка плавления	Ниже 100 °С	Высокая для солей, низкая для растворителей
Термостабильность	Высокая (до 200 °С и выше)	Низкая (до 50-100 °С), далее - кипение
Вязкость при 25 °С	Обычно ≤ 100 сП	0.5...2 сП (растворители)
Диэлектрическая проницаемость	≤ 30 [60] ≤ 85 (для протонных ионных жидкостей) [61]	Не выше 40 (растворители)
Удельная электропроводность при 25 °С	$< 0.1...15$ мСм·см ⁻¹ [62]	< 10 , редко до 15 мСм·см ⁻¹ [49]
Электрохимическое окно	≥ 2 В, изредка до 4.5 В	Обычно ≤ 3 В
Растворяющая способность	Для полярных соединений	Для полярных и неполярных соединений
Давление насыщенного пара	Пренебрежимо малое	От малого до достаточно большого (у высоколетучих растворителей)

Можно утверждать, что ионные жидкости имеют два преимущества перед классическими неводными электролитами: высокая термостабильность и более широкое электрохимическое окно. Тем не менее, в коммерчески выпускаемых суперконденсаторах ионные жидкости используются крайне редко из-за существенно большей стоимости и более низкой электропроводности [62] в сравнении с растворами солей. Существует также небольшой класс протонных ионных жидкостей, содержащих в качестве анионов формиат, нитрат или лактат и обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, но они практически не исследовались на применение в суперконденсаторах в качестве электролита (вероятно, из-за высокой стоимости и малой электрохимической стойкости анионов органических нефторированных кислот).

В некоторых работах исследуются смеси ионных жидкостей: смешение часто позволяет уменьшить температуру плавления и вязкость смеси. Например, в работе [62] непосредственно измерялась проводимость ионных жидкостей и их смесей. В работе [63] применение смеси двух ионных жидкостей с общим анионом (трифторсульфонилимида замещенных пиридиния и пиперидиния) позволило получить суперконденсатор с диапазоном рабочих температур от -50 до $+80$ °C и электрохимическим окном 3.5 В. В работе [64] такое же электрохимическое окно было получено на смеси двух ионных жидкостей с общим катионом – трифторметилсульфонилимид и тетрафторборат 1-этил,3-метилимидазолия. На основании данных и подобных им работ можно сделать предположение, что наиболее пригодными для суперконденсаторов являются эвтектические смеси ионных жидкостей или (в более простом случае) эквимольные смеси ионных жидкостей с общим катионом или анионом. К сожалению, в подобных работах не проводится сравнение экспериментально полученных параметров суперконденсатора с экспериментальными же параметрами суперконденсатора на индивидуальных ионных жидкостях или классических неводных электролитах (т.е. широкие электрохимические окна могут быть обусловлены исключительно более тщательной очисткой электролита от следов воды и других растворителей).

1.6. Наноструктурированные углеродные материалы, полученные различными методами

Многообразие углеродных материалов для различного применения на сегодняшний день достаточно велико, несмотря на то, что с точки зрения неорганической химии элементарный углерод может образовывать всего четыре класса аллотропных форм – алмаз, графит, карбен, аморфный углерод. С точки зрения технологии и современных наук о материалах (в т.ч. современной химии) существует намного больше веществ, состоящих из углерода более, чем на 95-99%. В данной работе будут рассмотрены лишь такие формы углерода, которые удовлетворяют поставленным в работе целям и, соответственно, обладают следующим набором параметров:

- значительной электропроводностью (сравнимой с электропроводностью графита)
- четкой микроскопической структурой или способностью к ее образованию
- малым размером частиц и способностью образовывать стабильные суспензии в растворителях.

Кроме того, в данной работе допускается значительное содержание других элементов (кислород, азот, водород и др.) в рассматриваемых углеродных материалах. Данные химические элементы могут содержаться в составе функциональных групп на поверхности углеродного массива, не нарушая общей электропроводящей структуры материала.

1.6.1. Механохимически расщепленный графит

Работа [65] представляет собой обзор основных механохимических способов получения материалов, лежащих в основе катализаторов. Значительная часть таких материалов содержит в основе либо многослойные углеродные нанотрубки (катализаторы на основе допированных наночастицами трубок), либо же композиционные материалы на основе восстановленного (ВОГ) или же невосстановленного (ОГ) оксида графена – материала нестехиометрического состава, получаемого действием на графит сильных окислителей или же по методу

Тан-Лау [66], нагреванием смеси графита и раствора глюкозы до высоких температур. Авторы обзора сообщают, что одним из наиболее перспективных катализаторов являются углеродные нанотрубки, допированные наночастицами серебра. Особенностью структуры такого материала является то, что в большинстве случаев количество сайтов связывания наночастиц серебра на поверхности углеродных нанотрубок постоянно. Иными словами, контролируя количество вступающего в реакцию препарата серебра, можно варьировать количественное и качественное распределение наночастиц серебра на поверхности нанотрубок. Традиционный метод синтеза состоял из простого механического перемешивания углеродных наночастиц и ацетата серебра, после чего смесь нагревали до 150 °С в инертной атмосфере без добавления восстановителей. Усовершенствованный метод заключается в механическом измельчении (например, с помощью шаровой или планетарной мельницы) смеси углеродных нанотрубок и солей благородных металлов (например, хлоридов палладия и платины). Кроме того, измельчение в планетарной мельнице при соответствующей подготовке исходных солей и углеродных нанотрубок позволяет получить даже катализаторы на основе биметаллических или металл-оксидных наночастиц, например, частиц из меди и оксида алюминия. Отличие измельчения в планетарной мельнице от механического смешения и измельчения состоит, в первую очередь, в энергии, передаваемой измельчаемым веществам: в случае специальных мельниц эта энергия может быть сопоставима с энергией активации некоторых химических реакций, особенно – эндотермических реакций восстановления [65]. Помимо этого, высокоэнергичное измельчение изменяет состав и структуру поверхности частиц, в том числе, за счет добавления дефектов в кристаллическую решетку. В самих механохимических процессах можно, в основном, варьировать два параметра: время измельчения (для повышения дисперсности получаемых материалов) и скорость размола (чем больше скорость, тем большая энергия передается измельчаемым материалам и тем активнее протекают химические процессы). Таким образом, механохимические процессы позволяют получать материалы с новыми свойствами, которые не удастся получить иными методами. Тем не менее,

возможности механохимии не безграничны, и для некоторых материалов механохимические методы обработки обладают меньшей эффективностью относительно других методов.

С момента открытия способа отщепления графена при помощи клейкой ленты и детального изучения его физических [67] мировой интерес к графену как к новому материалу неуклонно растет. Графен считается перспективным материалом не только как с точки зрения свойств отдельных монослоев чистого графена, но и с точки зрения особых свойств тонкослойного графена (до 10 слоев). Особыми свойствами обладают уже материалы, содержащие небольшой процент (10-15%) такого графена.

В статье [68] авторы предлагают метод получения микрочастиц трехслойного графена при помощи вощенной бумаги и магниевой фольги. Авторы сообщают, что предложенный ими метод, хотя и не позволяет получить большие количества графена, имеет некоторые преимущества перед стандартными методами, основанными на отщеплении микрочастичек графена при помощи липкой ленты. Кроме того, предложенный авторами метод не требует применения высоких температур и пониженного давления, в отличие от метода осаждения из газовой фазы.

В работе [68] авторы использовали хлопья графита чистоты 99.8 %, вощеную бумагу, магниевую фольгу, толуол и 37% водный раствор соляной кислоты. Авторы втирали графит в лист вощенной бумаги размером 10 на 10 см, до тех пор, пока на бумаге не образовывался однородный графитовый слой серого цвета площадью примерно 8 см². Затем брали листок магниевой фольги (размером 50 на 5 мм и толщиной 1 мм), полировали для очистки от оксидной пленки и натирали фольгой участок вощенной бумаги, покрытый графитом, в результате чего графитовый слой переходил на магниевую фольгу. Таким образом, получали листки магниевой фольги, покрытые смесью воска и тонких слоев графита. После этого листки магниевой фольги с графитом помещали в сферические колбы в раствор соляной кислоты концентрацией 2 моль/л (2 М). Реакция растворения магния в соляной кислоте проходит с выделением водорода и сильным разогревом

колбы. Сразу после растворения магния в колбу добавляли 5 мл толуола и всю систему облучали ультразвуком мощностью 154 Вт и частотой 37 кГц в ванне с температурой около 0 °С. В колбе оставалась светло-серая эмульсия. Через 2 часа эмульсия полностью расслаивалась на две жидкие фазы, на границе которых собиралась прозрачная пленка, характерная для графена. После этого раствор кислоты удаляли из системы с помощью пипетки и систему несколько раз промывали деионизованной водой до тех пор, пока рН водной фазы не станет равен 7. Затем систему 4 раза промывали толуолом, после чего графен из межслоевой фазы переносили в мензурку объемом 25 мл, в которой находился заранее подготовленная подложка для графена (например, кварц, стекло, пластик или кремний). Пленки переносили на подложку при помощи тонкой металлической проволоки, затем подложку с пленкой графена высушивали на воздухе в течение 30 минут при 200 °С.

Для идентификации состава графеновых пленок использовались 4 метода: рентгеновская дифрактометрия (линия Cu-K α , кремний в качестве спектра сравнения), рамановская спектроскопия в сочетании с оптическим микроскопом (увеличение микроскопа 50х, спектральная линия аргонового лазера 2.41 эВ) и просвечивающая электронная микроскопия. Измерения характеристик проводились в каждом случае на различной подложке. По результатам измерений авторы предположили, что образцы представляют собой преимущественно трехслойный графен, но на момент написания статьи авторы не располагали никакими сведениями о том, почему в результате механического отщепления образуется именно трехслойный графен. Авторы сообщают, что предложенный ими метод не встречался ранее в литературе, не требует сложного оборудования для получения графена и в методе не используются дорогие реактивы. Тем не менее, данный механохимический метод получения графена из графита относительно трудоемок и не позволяет получать трехслойный графен даже в количестве нескольких граммов, не говоря уже о промышленных количествах.

Также для синтеза графена используются сверхкритические жидкости. Это такое состояние вещества, в котором отсутствует граница раздела между

жидкостью и паром, т.е. полностью отсутствует поверхностное натяжение. Соответственно, жидкости в сверхкритическом состоянии обладают рядом уникальных свойств, о чем упоминается в работе [69]. Авторы этой работы обращают внимание на то, что сверхкритические жидкости очень хорошо смачивают поверхности и имеют высокий коэффициент диффузии, т.е. способны проникать в самые мелкие поры. Сверхкритическое состояние возможно при достаточно высоких значениях температур и давлений (для различных жидкостей эти значения различны). Авторы [69] ссылаются на то, что пропитка сверхкритическими жидкостями графита и последующее резкое падение давления приводят к расщеплению графита по межслоевой границе с образованием тонкослойного графена. Преимущество расщепления под действием сверхкритических жидкостей авторы видят в том, что новый метод не требует действия сильных окислителей, в отличие от метода Хаммерса [70] и сверхвысоких температур, в отличие от осаждения из газовой фазы. Авторы [69] предлагают следующий путь обработки материалов: 10 мг плоского углеродного нановолокна помещают в пробирку специального реактора с 10 мл этилового спирта (критическая температура 214 °С, критическое давление 6.14 МПа) и в течение 10 мин нагревают до 400 °С, затем в течение 3 мин охлаждают до комнатной температуры в воде. После этого суспензию наноматериала в спирте центрифугировали для отделения тяжелых частиц и высушивали в вакуумной печи в течение 12 ч при 160 °С. Для определения состава и свойств материала использовали метод атомно-силовой микроскопии. Было обнаружено, что толщина полученных нанолитков графена составляет менее 1 нм. Для уточнения состава полученного нанографена использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии), использованный также авторами [68]. В дальнейшем авторы описываемой работы усовершенствовали тепловой и барический режим обработки и сравнили размеры частиц графена, полученного из различных материалов тем же самым способом обработки сверхкритическими жидкостями.

Авторы работы [71] в качестве сверхкритической жидкости использовали

диоксид углерода. Они помещали 1 г чистого графита с размером частиц около 70 мкм в реактор и затем напускали в реактор углекислый газ до давления в 100 бар. Обработку проводили в течении 30 мин при температуре в 45 °С. Для определения параметров образца использовали методы атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

В обеих работах, и в [69] и в [71] использовался метод обработки углеродных материалов сверхкритическими жидкостями для получения тонкослойного графена. Метод можно отнести к механохимическим методам обработки, поскольку он не подразумевает исключительно химическое воздействие на материал, а обеспечивает расщепление материала под действием жидкости, переходящей из сверхкритического состояния в парообразное и вследствие этого механически расщепляющей структуру частиц.

1.6.2. Материалы, полученные осаждением из газовой фазы

Осаждение из газовой фазы (*chemical vapor deposition*, CVD) [72] – метод синтеза особо чистых форм углерода: нанотрубок [73, 74], фуллеренов [75] и графеноподобных структур [76-78]. Метод основан на восстановлении углеводородов (ацетилен, бензол, конденсированные ароматические углеводороды) в инертной атмосфере с применением наночастиц катализатора (соли переходных металлов, ферроцен и др.). Реакция протекает при температуре 600-1500 °С, при этом качество продукта сильно зависит от состава и дисперсности катализатора. Особенность данного метода заключается в том, что для него абсолютно необходима подложка, на которую производится осаждение слоев графена или нанотрубок. В зависимости от требований к конечному материалу, подложка может быть проводящей (медь или никель), или диэлектрической (оксид алюминия), или даже полупроводниковой (кремний, нитрид бора). Некоторые материалы, например, нанотрубки или фуллерены обладают слабой когезией частиц и могут быть отделены от подложки; графен же, напротив, отделить от подложки невозможно из-за сильной тенденции к сворачиванию. Таким образом, метод пригоден лишь для получения пленочной системы «подложка-углерод» (в

том числе системы с заданной архитектурой), но не объемного и не насыпного углеродного материала. Метод плазменного осаждения из газовой фазы (plasma-enhanced chemical vapor deposition) применяется как улучшенный метод осаждения из газовой фазы. В частности, в работе [79] метод использовался совместно с методом СВЧ-плазменной обработки для осаждения на титановую подложку вертикально ориентированных слоев графена, допированных азотом. Синтез проводился в заполненной аргоном камере, в которую дозированно подавались метан и азот. По мнению авторов, метод, с одной стороны, позволяет насытить графен азотом и снизить адсорбцию на нем водорода, а с другой стороны, позволяет получить графен, полностью лишенный кислорода. Использование азотированного графена в паре с бескислородным позволило исключить разложение воды в электрохимической ячейке и существенно расширить диапазон рабочих напряжений суперконденсаторов.

1.6.3. Оксид графита и восстановленный оксид графита

Оксид графита – нестехиометрическое соединение углерода, кислорода и водорода, в котором частично сохраняются графитовые плоскости. Оксид графита получают путем окисления графита сильными окислителями – хлоратом калия в дымящей азотной кислоте (метод Броди) [80] или перманганатом калия в концентрированной серной кислоте (метод Хаммерса) [70], часто с добавкой нитрата калия, пероксида водорода и других сильных окислителей. Оксид графита, в зависимости от способа получения, представляет собой твердое, упругое вещество различных оттенков желтого, серого или коричневого цвета. Оксид графита образует коллоидные растворы в полярных растворителях, таких как вода, тетрагидрофуран, диметилформамид, N-метилпирролидон и гликоли [81]. В неполярных и малополярных растворителях (углеводороды, одноатомные спирты) суспензии и коллоидные растворы оксида графита нестабильны; в воде суспензии оксида графита более стабильны в основной среде, чем в кислой. Соотношение углерода, кислорода и водорода в оксиде графита было впервые установлено еще Броди, который предложил эмпирическую формулу $C_{11}H_4O_5$. Броди также

установил, что после нагревания до 220 °С оксид графита меняет цвет с желтого на черный, образуя вещество с эмпирической формулой C₁₁HO₂ и впервые предложил уравнение реакции термического восстановления оксида графита:



Интерес к оксиду графита значительно возрос в 2000х годах, тогда же начали предприниматься попытки исследовать структуру данного вещества и оптимизировать способ получения. В подавляющем большинстве работ для получения оксида графита используется метод Хаммерса в модифицированном виде [82, 83].

Оксид графита обладает рядом интересных свойств: действует аналогично ПАВ [84-86], легко восстанавливается множеством реагентов (гидразином, аскорбиновой кислотой, гидроксильными группами в растворе), сшивается и частично восстанавливается диаминоалканами [87]. При помещении суспензий оксида графита в ультразвук растворитель активно внедряется между слоями оксида графита, вызывая его расщепление на атомарные слои оксида графена [88]. Суспензии оксида графена не обладают большой температурной стойкостью, самовосстанавливаются при повышенных температурах в воде [89], в диметилформамиде [90] и в других растворителях. Продукт восстановления суспензий оксида графита – суспензия восстановленного оксида графита, отличающаяся от исходной суспензии цветом, вязкостью и способностью к седиментации. Структура оксида графита на сегодняшний день недостаточно изучена, разные исследователи на основании физико-химических методов анализа предлагают различные структуры, отличающиеся типом и расположением кислородсодержащих групп, расположением двойных связей, взаимным расположением базальных плоскостей графита. Модель Гофманна, предложенная в 1939 г., предполагала наличие исключительно эпоксидных групп. Структура Рюсса (1946 г.) впервые учитывала наличие водорода в оксиде графита – в виде

гидроксильных групп. Шольц и Боем представляли оксид графита в виде неплоской в целом структуры, состоящей из полисопряженной системы хинонных и фенольных групп. Структура Накадзимы-Мацуо, предложенная в 1988 г. и так же, как и структура Рюсса, имеющая аналоги в структуре фторированного полимера $(CF_2)_n$, предполагала наличие функциональных групп на краях плоскости углерода. Все эти структуры основывались больше на теоретических предположениях и химических аналогиях, поскольку исследования оксида графита современными методами (рентгеновская дифракция, спектроскопия и др.) тогда еще не проводились. В 1998 г. Лерф и Клиновский, изучая производные оксида графита методами 1H ЯМР и ^{13}C ЯМР обнаружили эквивалентность всех атомов углерода в оксиде графита и наличие протонов исключительно в гидроксильных группах [91]. В 2006 г., основываясь на моделях предшественников, с помощью методов ЯМР, ИК-Фурье, рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Сабо и Декани уточнили не только химическую структуру оксида графита, но и установили неплоское строение его слоев [92]. Структуру Декани - Сабо можно считать объединением структур Шольца-Боема и Лерфа-Клиновского (рисунки 3, 4).

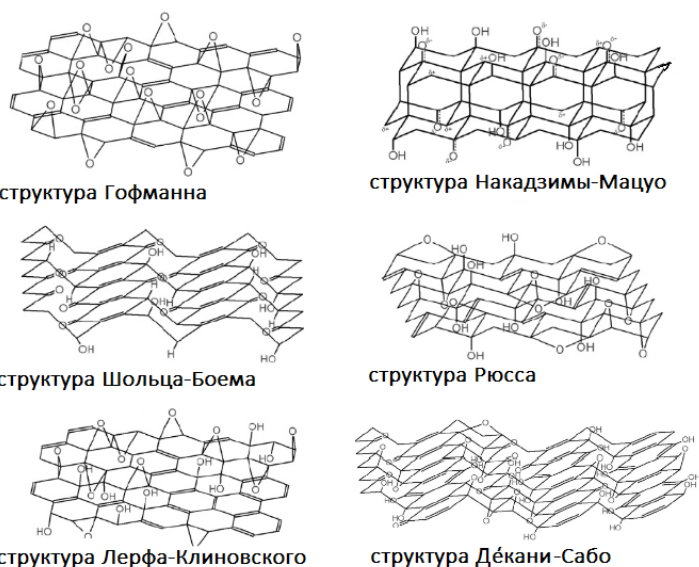


Рисунок 3. Различные структуры оксида графита²

² Оксид графита. // Википедия: свободная энциклопедия. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_графита



Рисунок 4. Неплоское строение углеродного скелета оксида графита, предложенное в модели Декани-Сабо³

В целом, с точки зрения химии, оксид графита можно охарактеризовать как *нестехиометрическое соединение углерода, кислорода и водорода, аморфной структуры, обладающее свойствами неионогенного амфифильного ПАВ и способное к восстановлению до многослойных графеноподобных структур*. Стоит отметить тот факт, что карбонильные и карбоксильные функциональные группы в составе оксида графита либо не обнаружены, либо не исследованы; существующие публикации посвящены, как правило, дополнительному введению данных функциональных групп в состав материала [93, 94].

В 2006 году был представлен метод получения малослойного графита путем термического расширения оксида графита [95]. Удельная поверхность данного материала по методу БЭТ была равна 700-900 м²/г, по адсорбции Метиленового голубого – 1850 м²/г, при этом для измерения методом адсорбции красителя материал диспергировали в спирте. В той же работе было высказано предположение, подтвержденное впоследствии методами электронной микроскопии, о перекрывании слоев восстановленного оксида графита, что и обуславливает меньшее значение адсорбционной поверхности по сравнению с листом графена, имеющего удельную поверхность 2630 м²/г.

Оксид графита и восстановленный оксид графита находят множество применений как в электродах суперконденсаторов с удельной емкостью до 170 Ф/г [96] или до 255 Ф/см³ [97], так и в электропроводящих композиционных материалах с проводимостью 0.5 См/м (наносетчатая упорядоченная структура графена в политетрафторэтилене [98]) или хаотичная структура графена в бутадиен-

³ Dreyer, D.R. The chemistry of graphene oxide / D.R.Dreyer, S.Park, C.W.Bielawski et al. // Chemical Society Reviews. – 2010. –Vol. 39 – P. 228 – 240.

стирольном сополимере с проводимостью до 10^{-3} См/м [99]. Полиуретан также используется для создания подобных материалов [100].

Оксид графита и восстановленный оксид графита даже в небольшом количестве заметно влияют на вязкоэластичные свойства полимерных жидкостей, таких как полидиметилсилоксан [101]. В различных растворителях обе структуры диспергируются различным образом, стабильность суспензий значительно отличается [102]. Из всех растворителей только N-метилпирролидон, диметилформамид и этиленгликоль обеспечивают достаточную (до двух недель) стабильность обеих суспензий. В работе [102] отмечается еще стабильность суспензии восстановленного оксида графита в воде, что нехарактерно для малополярных соединений, но свойственно частично восстановленному оксиду графита с остаточными карбоксильными группами.

1.6.4. Активированные угли и терморасширенные графиты

Пиролиз – разложение под действием высоких температур в инертной атмосфере или в атмосфере с пониженным содержанием кислорода. Как правило, пиролиз органического сырья применяется либо для его вторичной переработки [103, 104], либо для целевого получения материалов с определенными свойствами: в частности, при пиролизе углеводородов могут образовываться такие структуры, как сажа [105], пироуглерод [106] и даже углеродные нанотрубки [107, 108].

Процесс получения активированного угля из углеродсодержащего сырья (например, из древесного или коксового угля) заключается в увеличении количества пор в материале. Это достигается либо обработкой углеродного сырья после пиролиза перегретым водяным паром [109] или смеси пара с углекислым газом [110], либо пропиткой сырья растворами солей и последующим пиролизом.

Активированные угли находят широкое применение в коммерческих суперконденсаторах благодаря большой удельной пористости, удовлетворительным электротехническим характеристикам и невысокой стоимости [111]. Здесь, правда, стоит отметить, что англоязычный термин «activated carbon» относится не только к активированным углям, но и к продуктам

карбонизации полимеров, прошедшим процедуру активации (нагрева с водяным паром или твердым активатором с целью расширения пор).

Активированные угли из-за округлой формы частиц, как правило, не обладают большой объемной электропроводностью; тем не менее, и они находят применение в электротехнических материалах: например, акриловая резина, наполненная до 30 % (по массе) активированного угля, обладает поверхностным сопротивлением от 10^4 до 10^9 Ом/квadrat и может служить антистатическим материалом [112]. Углекислотной активации подвергают и другие углеродные наполнители для резин, например, сажу марки N330 [113]. Наполнение бутадиен-стирольной резины CO_2 -активированной сажей позволяет получить поверхностное сопротивление от 40 до 10^5 Ом/квadrat, против 10^5 - 10^6 Ом/квadrat для наполнения неактивированной сажей.

Терморасширенный графит (ТРГ) – относительно новый материал на основе графита. В отличие от восстановленного оксида графита, ТРГ практически не содержит кислорода и других примесей [114]. ТРГ легко обрабатывается давлением и прокаткой, используется для изготовления рулонных материалов и герметизирующих прокладок для работы при повышенных температурах в агрессивных средах [115]. Плотность фольги из ТРГ находится в диапазоне 0.7 – 1.2 кг/м³ [114], но при этом может варьироваться в зависимости от условий прокатки. Метод получения терморасширенного графита близок к методу получения активированного угля: продукты интеркаляции графита сильными окислителями (азотная и концентрированная серная кислоты, перекись водорода и др.) подвергаются термическому или термобарическому удару, при котором происходит значительное газовыделение в объеме интеркалированного графита. Газовыделение приводит к значительному разупорядочиванию слоев графита и увеличению его пористости.

1.6.5. Продукты карбонизации полимеров и продукты пиролиза растительного сырья

Карбонизация – процесс преобразования органического вещества, связанный

с обогащением его углеродом [116]. Пиролиз (в узком смысле) – разложение веществ в бескислородной среде под действием высоких температур. Пиролиз большинства полимеров и биополимеров пиролиз приводит к отщеплению кислород- и азотсодержащих функциональных групп, вследствие чего продукты пиролиза макромолекул представляют собой продукты с высоким содержанием (90% и выше) углерода. В некоторых случаях продукты пиролиза полимеров частично сохраняют и первичную макроструктуру полимера (например, углеродные волокна). Предметом исследования в настоящей работе являются только углеродные материалы, применяемые в электродах суперконденсаторов, т.е. обладающие повышенной удельной поверхностью (по сравнению с ТРГ) или электропроводностью (по сравнению с активированными углями). Структура углеродного остатка после карбонизации зависит от исходной структуры полимера; далеко не все полимеры после пиролиза дают твердый углеродный остаток.

1.6.6. Композиционные материалы на основе сшитых углеродных структур

Сшитые углеродные структуры – надмолекулярные структуры, получаемые путем химического соединения углеродных структур фрагментами макромолекул. В настоящей работе под сшитыми углеродными структурами понимаются системы, в которых распределение наполнителя среди углеродных фрагментов можно считать равномерным, и при этом углеродные и неуглеродные компоненты не разделяются физическими методами (центрифугирование, ультразвуковая обработка, перемораживание и др.). Таким образом, в рамках данной работы сшитыми углеродными структурами называются двухкомпонентные связанные аналоги сетчатых полимеров [121], наподобие гелей, реактопластов или сверхсшитого полистирола [122].

В целом, в сравнении с линейными и разветвленными структурами, сетчатые структуры имеют несколько отличий в физико-химических свойствах:

– повышенную химическую и термическую стойкость (силиконовые каучуки в сравнении с полиолефинами и галогенсодержащими полимерами);

- нерастворимы в большинстве жидкостей, но склонны к набуханию во многих растворителях (сверхсшитый полистирол Даванкова в сравнении с линейным полистиролом [123]);
- меньшую эластичность и большую хрупкость при растирании и прессовании (силиконовые каучуки в сравнении с полиолефинами);
- проницаемость для жидкостей и газов (ПЭТФ для диоксида углерода, кремнийорганические каучуки для водяных паров и кислорода);
- увеличенные адсорбционные свойства (сверхсшитый полистирол Даванкова);
- не могут быть нанесены из растворителя в виде тонких пленок; реакции с растворителями приводят к необратимому разрушению (ПЭТФ и эпоксидные смолы при контакте с кетонами или концентрированными кислотами).

1.6.7. Химически функционализированные углеродные материалы

Химической функционализацией, или модифицированием, углеродных материалов и электропроводящих полимеров в данной работе будем называть химическую обработку материалов, приводящую к изменению их локальной структуры и добавлению на поверхность функциональных групп (карбонил, карбоксил, амид и др.) или химически связанных частиц оксида металла. Функционализация углеродных материалов применяется для решения следующих задач:

- 1) повышение смачиваемости углеродных материалов определенными растворителями [124, 125] и совместимости с требуемыми полимерными матрицами [126];
- 2) увеличение электрохимической активности углеродных материалов путем добавления оксидов переходных металлов [127] или кислородсодержащих групп;
- 3) изменение макроскопических характеристик материалов (удельная электропроводность и др.) [128].

Как правило, модификации подвергаются малослойные углеродные материалы – углеродные нанотрубки, восстановленный оксид графита, терморасширенный графит и др. В случае большинства модификаций углеродных

нанотрубок первым этапом процесса, как правило, является окисление [126], поскольку малослойный углерод вступает в реакции преимущественно как слабый восстановитель. Окисление может проводиться одним из нескольких возможных способов или реже их комбинацией:

- концентрированной азотной кислотой в виде суспензии нанотрубок в кислоте; перманганатом калия в кислой среде;
- перекисно-аммиачной системой (смесь 30% водного раствора H_2O_2 и 25% водного раствора NH_3);
- персульфатом аммония в водном растворе аммиака в процессе перетирания в бисерной мельнице;
- окисление парами концентрированной (дымящей) азотной кислоты; парами пероксида водорода при повышенных температурах (выше или около точки кипения); газообразным озоном в виде озоно-кислородной или озоно-воздушной смеси; окислением в плазменной фазе.

Окисление углеродных нанотрубок, как указывалось выше, часто предшествует другим модификациям материала, в число которых входят [126]:

- амидирование и этерификация – для нанотрубок, имеющих на поверхности карбоксильные группы;
- силанирование – реакция карбоксильных групп с аминоалкилтриалкоксисиланами для улучшения совместимости с эпоксидными смолами или полисилоксанами;
- модификация органотитанатами – для улучшения диспергируемости нанотрубок в неполярных растворителях;
- модификация проводящими полимерами – для управления электрофизическими параметрами материалов.

Исследование функциональных групп на поверхности углеродных нанотрубок проводят, как правило, спектроскопическими (ИК- и КР-спектроскопия) или титриметрическими методами; методы электронной микроскопии позволяют оценить изменение макроструктуры массива углеродных

нанотрубок (распределение по размеру, агломерация, наличие дефектов на поверхности и др.).

В качестве электродов суперконденсаторов наибольшее распространение получили модификации углерода наночастицами оксидов переходных металлов, позволяющие добиться псевдоемкости свыше 1000 Ф/г (углерод - диоксид рутения [129]), механической прочности электродов и стабильности в течение 2000 циклов заряда-разряда без использования связующих (углерод-диоксид марганца [130]). Проводились опыты и с модифицированными антрахиноном углеродными нанотрубками, в растворе серной кислоты [131], что обеспечивает псевдоемкость системы до 701 Ф/г против 304 Ф/г у чистых нанотрубок и 42 Ф/г для чистого антрахинона.

1.7. Моделирование и измерение параметров суперконденсаторов

Как указывалось выше, соотношение удельного запаса энергии и мощности тока обычно отображается в виде диаграмм Рагоне. Помимо этих двух параметров, для ионисторов также определяется электрическая емкость, обычно лежащая в диапазоне единиц фарад. В этом диапазоне емкостей стандартный метод измерения емкостей (на частоте 1 кГц) уже не пригоден. Кроме того, суперконденсатор, в отличие от идеального конденсатора, имеет отличное от нуля эквивалентное последовательное сопротивление (0.1 — 100 Ом) и сравнительно небольшое шунтирующее сопротивление (1 кОм — 1 МОм). Отличие параметров реального ионистора от идеального суперконденсатора приводит к необходимости создания новых методов измерения и расчета его параметров. В частности, в [132] приведено несколько различных эквивалентных схем суперконденсатора как элемента электрической схемы. R. Faranda предлагает так называемую «модель двух ветвей», учитывающую зависимость параметров суперконденсатора от приложенного напряжения, т. е. суперконденсатор не является линейным элементом цепи.

Стоит отметить, что понятие емкости (аналогичное емкости конденсатора с диэлектриком) имеет смысл только для симметричных суперконденсаторов, в которых оба электрода изготовлены из одного материала и в которых отсутствуют

электрохимические (фарадеевские) процессы, сопровождающиеся резким изменением количества носителей заряда в системе. Тем не менее, при небольших амплитудах напряжения (менее 0.5 В) даже гибридные суперконденсаторы с электродами из различных материалов могут (с некоторыми ограничениями) рассматриваться как симметричные, поскольку при таких напряжениях интенсивность электрохимических реакций невелика, и они не дают существенного вклада в количество носителей заряда. Для измерения параметров суперконденсаторов чаще всего применяются три основных метода:

- гальваностатический метод зарядки-разрядки (циклирование) [132-134];
- метод импедансной спектроскопии, диаграммы Найквиста [133];
- метод циклической вольтамперометрии [133, 134].

Метод гальваностатического циклирования заключается в попеременной подаче на суперконденсатор стабилизированного постоянного тока разного знака и записи зависимости напряжения от времени. Переключение направления тока осуществляется либо через фиксированные интервалы времени, либо по достижении определенного значения напряжения. В случае идеального суперконденсатора развертка характеристики во времени имеет пилообразную форму. В этом случае емкость вычисляется по формуле

$$C = I_{st} \cdot \left(\frac{\Delta U}{\Delta t} \right)^{-1}, \quad (10)$$

где I_{st} – ток зарядки или разрядки, ΔU – изменение напряжения на суперконденсаторе в процессе зарядки или разрядки, Δt – интервал времени, в течение которого отслеживается изменение напряжения.

Метод импедансной спектроскопии позволяет разделить действительную (резистивную) часть импеданса и мнимую (емкостную). График Найквиста отображает соотношение между мнимой и действительной частями полного сопротивления (импеданса) исследуемого суперконденсатора. Частотные

характеристики суперконденсаторов отличаются от частотных характеристик диэлектрических и оксидных конденсаторов. Это отличие наиболее заметно проявляется на графиках Найквиста. График Найквиста представляет собой совокупность точек на плоскости (Z_{real} ; $-Z_{imag}$), где (Z_{real}) – действительная, а ($-Z_{imag}$) – взятая с обратным знаком мнимая часть импеданса суперконденсатора. Каждая точка соответствует определенному значению частоты. На рисунке 5 приведены графики Найквиста для электролитического конденсатора и суперконденсатора.

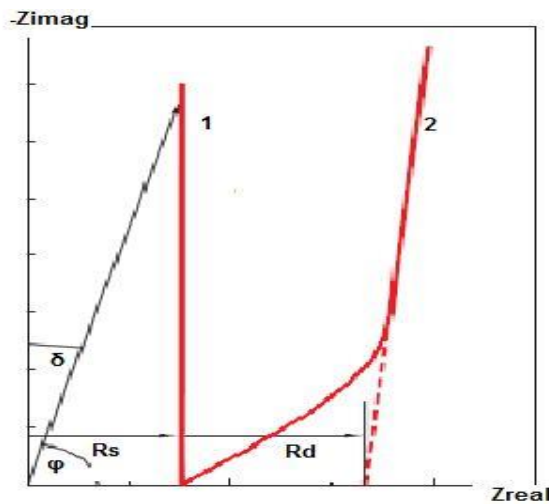


Рисунок 5. Графики Найквиста для электролитического конденсатора (1) и суперконденсатора (2) ⁴

Метод циклической вольтамперометрии основан на зависимости тока в цепи суперконденсатора от скорости развертки (производной) напряжения по времени. Данный метод относится к динамическим, поскольку изменения проводятся в нескольких циклах возрастающего и падающего пилообразного напряжения с постоянной по модулю производной напряжения по времени. В этом случае емкость идеального суперконденсатора (при нулевом эквивалентном последовательном сопротивлении и бесконечно большом шунтирующем сопротивлении) определяется формулой:

⁴ Деспотули А. Л. Суперконденсаторы для электроники (часть 1) / А. Л. Деспотули, А. В. Андреева. // Современная электроника. – №5. – 2006. – С. 10-14.

$$C = I_{st} \cdot \left(\frac{dU}{dt} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где I_{st} – установившееся значение тока через суперконденсатор (при выходе тока на плато, т.е. при минимальном тангенсе угла наклона ВАХ к горизонтали), dU/dt – скорость развертки, т.е. скорость роста или падения стабилизированного напряжения, подаваемого на суперконденсатор.

Кроме последовательного сопротивления суперконденсатора, существуют еще последовательная индуктивность L_s и параллельное сопротивление r_p (сопротивление саморазряда). На рисунке 6 приведена эквивалентная схема реального суперконденсатора [135].

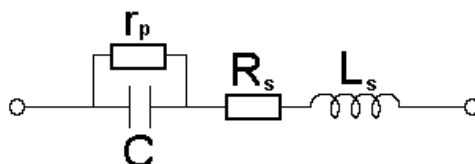


Рисунок 6. Эквивалентная схема реального суперконденсатора⁵

Сопротивление R_d называется эквивалентным распределенным сопротивлением и обычно прибавляется к эквивалентному последовательному сопротивлению (вместо R_s всюду подставляется величина $R_s + R_d$). При этом область наклона графика под углом, близким к углу в 45 градусов, соответствует высоким частотам (область Варбурга), а область с углом наклона, близким к углу в 90 градусов, соответствует низким частотам. В [136] показано, что поры наноматериала с точки зрения электрических характеристик представляют собой совокупность RC-цепочек (рисунок 7).

⁵ Деспотули, А.Л. Создание новых типов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники / А.Л. Деспотули, А.В. Андреева // Микросистемная техника. – 2003. – Т. 11.

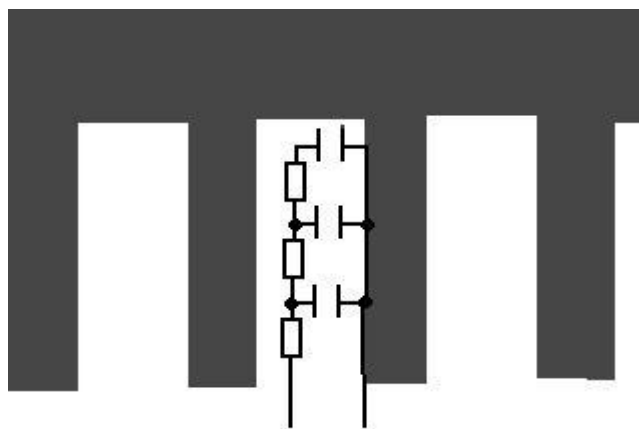


Рисунок 7. Эквивалентная схема пор суперконденсатора

При этом на высоких частотах, при условии, что проводимость электрода много больше проводимости электролита, влияние дальних участков RC-цепи ослабевает с ростом частоты. В [135] показано, что на высоких частотах ёмкость и энергетические параметры суперконденсатора зависят от ионно-транспортных характеристик электролита и от доступности внутренней поверхности пор. Таким образом, электрическая ёмкость и запас энергии суперконденсатора уменьшаются с ростом рабочей частоты.

Таким образом, на основании анализа состояния науки об углеродных материалах, основных разработок в области электрохимических накопителей энергии, а также современных представлений о физико-химических процессах на поверхности углеродных материалов были сформулированы основные цели данной работы и поставлены научные задачи. По результатам анализа литературы для исследования были выбраны производные оксида графита, продукты пиролиза рисовой шелухи и композиты на основе высокопористых углеродных материалов. Наиболее перспективным направлением теоретических исследований было выбрано исследование адсорбционной поверхности углеродных материалов, используемых в качестве электродов в электрохимических накопителях энергии, поскольку именно доступная для электролита поверхность материала является определяющим фактором для удельного запаса энергии в суперконденсаторе.

Глава 2. Материалы и методы

2.1. Материалы на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи

Углеродные материалы, исследуемые в работе, получали различными методами из нескольких исходных веществ. Как уже говорилось во введении, важным аспектом, отвечающим за эффективное взаимодействие поверхности электрода с электролитом на границе раздела, является специфическая архитектура электрода в нано- и микро-масштабах. В связи с этим, в качестве исходных материалов для получения новых электродов использовали материалы, в которых изначально сформирована определённая архитектура. Одним из таких материалов является рисовая шелуха – крупнотоннажный отход сельского хозяйства. Рисовая шелуха в чистом виде является трудным для переработки отходом и не обладает высокой калорийностью как топливо. По литературным данным [137], рисовая шелуха содержит 50-60% целлюлозы и гемицеллюлозы, 15-25% лигнина, 13-29% SiO_2 и 1-3% прочих элементов и соединений. Таким образом, рисовую шелуху можно рассматривать как композиционный материал, состоящий из биополимеров и армированный диоксидом кремния. В Институте катализа Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск) разработана технология карбонизации рисовой шелухи в реакторе с кипящим слоем катализатора, которая позволяет получать углерод-кремнеземные композиты [138]. Дальнейшая активация таких композитов путем сплавления со щелочами или карбонатами щелочных металлов позволяет получать углеродные материалы с удельной площадью поверхности до $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ и удельным объемом пор до $3.0 \text{ см}^3/\text{г}$ [139]. В нашем распоряжении имелось 10 образцов продуктов пиролиза рисовой шелухи (ППРШ), синтезированных в различных условиях и имеющих различные параметры. Производителем были указаны следующие характеристики образцов: удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, средний диаметр пор, определенный по методу ВЖ, суммарный объем микро- и мезопор в 1 грамме материала, а также зольность материала. Кроме того, в маркировке материалов содержались данные о режиме карбонизации

материалов (реактор каталитического горения с кипящим слоем или пиролиз в инертной среде, температура карбонизации, температура травления) и составе, применяемом для травления материалов (соотношение гидроксидов или карбонатов калия и натрия в смеси).

2.2. Синтез оксида графита по модифицированному методу Хаммерса

Материалом, обеспечивающим высокую удельную поверхность, что необходимо для достижения значительных величин удельных заряда и энергии, использовали наноструктурированного углеродного материала на основе восстановленного оксида графита (ВОГ). Исходным материалом для синтеза ВОГ является оксид графита. Основным достоинством оксида графита является его способность расщепляться на малослойные (1-5 атомарных слоев) частицы (оксид графена) под действием ультразвука в разбавленных (менее 1%) водных суспензиях. Дальнейшее восстановление наночастиц, предположительно, позволяет получить наноструктурированный углеродный материал, частицы которого также состоят из небольшого количества атомарных слоев.

В настоящей работе используется и описывается только оксид графита, синтезированный по методу Хаммерса [140]. В качестве исходного графита используется карандашный графит с размером частиц 10 - 20 мкм и зольностью не более 1%. Другие используемые реактивы (NaNO_3 , 94% раствор H_2SO_4 , KMnO_4 , 3% водный раствор H_2O_2) имеют марку не ниже ЧДА.

Для получения суспензии оксида графита навеску массой 2 г помещают в раствор, приготовленный из 1 г NaNO_3 и 46 мл H_2SO_4 . Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение часа. Затем сосуд с реакционной смесью помещают в ледяную баню и медленно, при постоянном перемешивании, добавляют 6 г перманганата калия. После исчезновения темно-зеленой окраски температуру реакционной смеси поднимают до 30-40 °С и продолжают перемешивание еще в течение 30-40 минут. Смесь разбавляют 3% раствором пероксида водорода для удаления остатков окислителей (примерно до 200 мл объема) и затем многократно промывают дистиллированной водой до тех пор, пока

pH смеси не достигнет нейтральных значений. Полученную пасту, сформованную в виде листов или гранул, высушивают вначале сублимационным способом, затем остатки влаги удаляют при 50-60 °С и пониженном давлении. Полученный продукт хранят в герметичном контейнере и используют в дальнейшем в виде суспензий в полярных растворителях.

2.3. Восстановление оксида графита и свойства восстановленного оксида графита

Из оксида графита получали восстановленный оксид графита – наноструктурированный углеродный материал. В настоящее время все способы получения ВОГ из оксида графита можно отнести к одному из двух классов или к их комбинации:

- термическое восстановление и СВЧ-восстановление;
- химическое восстановление.

Термическое восстановление оксида графита проводят, как правило, при температуре не ниже 95 °С (в химически малоактивных растворителях или без участия растворителей). В случае, если восстановление проводят без растворителей, может применяться восстановление термоударом (свыше 700 °С). В данной работе восстановление термоударом и термическое восстановление (250 °С в течение 4 часов) применялось при изготовлении материалов для электродов симметричных суперконденсаторов.

Термохимическое восстановление оксида графита проводят путем обработки оксида графита сильными восстановителями. Чаще всего используются пары гидразин-гидрата при пониженном давлении. Реакция оксида графита с парами гидразин-гидрата сопровождается сильным нагревом. В данной работе оксид графита, восстановленный гидразин-гидратом, применяется в качестве исходного материала для получения озонированного ВОГ.

2.4. Синтез композиционных материалов на основе комбинации восстановленного оксида графита со сверхсшитым полистиролом

Синтез композиционных материалов на основе ВОГ и сверхсшитого полистирола проводился по оригинальной методике (основанной на реакции электрофильного замещения типа Фриделя-Крафтса), разработанной в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН:

- навеску линейного полистирола растворяли в дихлорэтано (ДХЭ), взятом из расчета на 1 г полистирола 8 мл дихлорэтана, в течение 24 часов. После этого раствор тщательно перемешали;
- в колбу с раствором полистирола добавляли требуемое количество ВОГ;
- в смесь полистирола и ВОГ приливали дополнительное количество ДХЭ до состояния, при котором смесь можно перемешать;
- к смеси линейного полистирола, графена и ДХЭ добавляли алкилирующий агент монохлордиметилловый эфир, реакцию перемешивали, обрабатывали ультразвуком в течение 15 минут и охлаждали до $-15-20^{\circ}\text{C}$. Затем при перемешивании быстро добавляли катализатор – хлорное олово; реакцию перемешивали 10 часов при 80°C ;
- полученный полимер переносили на фильтр, при этом он превращался в мелкодисперсный набухший продукт.
- полученный полимер промывали ацетоном, смесью ацетона и 0,5 М соляной кислоты, для удаления остатков ДХЭ и хлорного олова, затем промывали водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах. Избыток воды тщательно отфильтровывали, набухший продукт взвешивали, а потом высушивали. Количество поглощенной воды определяли как разность между весом набухшего и сухого продукта, отнесенную к весу высушенного продукта. Сшитый полимер сушили до постоянного веса в сушильном шкафу при 80°C . Полноту реакции определяли методом элементного анализа по содержанию остаточного хлора в материалах: большое количество остаточного хлора свидетельствует о незавершенности синтеза и неполноте сшивки полистирольных звеньев.

2.5. Методика изготовления и испытания электродов суперконденсаторов

Для испытаний новых материалов в роли электродов суперконденсаторов необходимыми условиями успешного испытания были обеспечение механической прочности и электрической связности электродных материалов, а также обеспечение надежного токосъема с коллектора. Для выполнения этих требований нами была разработана следующая методика, которая заключалась в следующем:

- в качестве токосъемника используется сетка из нержавеющей стали с ячейками не более 200 мкм, которая для обеспечения лучшей адгезии углеродного материала покрывается тонким слоем суспензии коллоидного графита и высушивается;
- навеску электродного материала тщательно вручную перетирают в ступке с добавлением 100 мкл ДМФА на 20 мг материала;
- В 9.73 г дистиллированной воды добавляют 70 мг 70% водной суспензии фторопласта Ф4Д и 0.2 мл водного раствора аммиака и помещают в ультразвуковую ванну на 1 час;
- к полученной пасте добавляют 100-200 мкл 0.5% водной суспензии Ф4Д, стабилизированной раствором аммиака. Масса добавки фторопласта рассчитывается из соотношения массы электрода к массе связующего 1: 0.05;
- после добавления фторопласта пасту (4) повторно перетирают в ступке, после чего наносят на токосъемники при помощи шпателя. Излишки жидкости убирают при помощи фильтровальной бумаги;
- токосъемники с нанесенными на них электродными материалами высушиваются в течение суток на воздухе при комнатной температуре или в течение 4 часов при температуре 60 °С;
- в 10 мл дистиллированной воды растворяют 0.71 г безводного сульфата натрия и добавляют 0.1 мл изопропанола;
- сборка измерительной ячейки: между двумя электродами помещают мембрану-сепаратор из пергаментной бумаги и всю систему помещают в полиэтиленовый конверт. Внутрь конверта заливают электролит. Конверт запаивают, оставляя снаружи выводы для подключения измерительной аппаратуры.

Для измерения параметров суперконденсаторов и снятия вольт-амперных

характеристик использовали линейку потенциостатов-гальваностатов производства Elins (Россия): P-30I (многофункциональный), P-8-nano (для слаботочных режимов), P-150X (для сильноточных режимов) P-20X8 (8-канальный, использовался для длительного гальваностатического циклирования набора ячеек). Измерения проводили в различных режимах, в зависимости от поставленных задач и типов испытываемых ячеек (симметричные, несимметричные, гибридные): для симметричных ячеек в основном использовали циклические линейные развертки ВАХ с различными скоростями развертки напряжений от 2 мВ/с до 200 мВ/с в интервале напряжений $-4...+4$ (для высокопотенциальных электролитов), В $0...0.5$ В или $0...0.9$ В (СК ячейки с электролитами на водной основе).

2.6. Методы оптической спектроскопии в исследовании углеродных материалов

В настоящей работе использовались следующие методы оптической спектроскопии: спектрофотометрия, ИК-Фурье спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия).

Спектрофотометрические исследования проводились при помощи УВИ спектрофотометра СФ-2000 (ОКБ «Спектр») в диапазоне длин волн 400 – 700 нм с шагом длины волны 1 нм. Производилась регистрация оптической плотности с трехкратным накоплением спектров. Все измерения проводились на водных растворах в кварцевых кюветах толщиной 10 мм и 2 мм, в зависимости от степени разбавления.

ИК-спектры оксидов графита (ОГ) 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 оксида графита. Приготовление образца для измерений методом ИК состояло в многократном нанесении

микропипеткой по каплям (5-10 мкл) суспензии ОГ в воде, изопропанолу или ацетону на одну из плоских поверхностей подложки ZnSe и последующего испарения растворителя до получения в центральной части подложки видимого невооруженным глазом пятна диаметром 3-4 мм, представляющего собой тонкое сплошное покрытие, состоящее из мелкодисперсных частиц сухого ОГ. Подготовленную таким образом подложку ZnSe с пробой ОГ на ее поверхности устанавливали вертикально в специальный пост приставки-конденсора Microfocus между двумя ИК-прозрачными (MgF_2) линзами приставки на пути зондирующего ИК-луча прибора. Первая (по ходу ИК-луча в приборе) линза конденсирует стандартный зондирующий ИК-луч прибора (диаметр 8 мм) в пятно диаметром 2 мм по месту нахождения пробы, а вторая линза собирает прошедшее через измеряемый образец ИК-излучение (содержащее информацию о колебательных полосах поглощения, характерных для данного образца) и фокусирует результирующий пучок ИК-излучения на детектор прибора. Перед каждым измерением пробы ОГ на ZnSe-подложке фоновый спектр прибора записывали в той же оптической геометрии, используя идентичную чистую подложку ZnSe (без пробы). Все спектры записывали при оптическом разрешении прибора 4 см^{-1} (цифровое разрешение интерферограммы 1 см^{-1}), усредняя 36-64 индивидуальных скана в интервале волновых чисел $4000\text{-}600\text{ см}^{-1}$. Дальнейшую обработку записанных спектров (коррекция базовой линии, нормировка интенсивностей полос, сглаживание шумов и проч.) осуществляли с помощью специального пакета ПО OPUS ver. 6.02 (Bruker GmbH).

2.7. Внутренние стандарты и образцы, принятые в данной работе

Поскольку в данной работе описано большое количество сравниваемых между собой материалов, автор считает необходимым отдельно указать материалы и исследуемые конфигурации, принимаемые в рамках данной работы за эталон. Такими эталонами являются электроды суперконденсаторов и электролиты либо заводского изготовления, либо изготовленные из воспроизводимых материалов с хорошо изученными свойствами.

2.7.1. Суперконденсаторы с неводными электролитами

Электроды – стандартные электроды на основе активированных углей для суперконденсаторов производства ООО ВСКБ «Рикон» (г. Воронеж), масса – 50-65 мг, площадь электрода – 2.5-3 см². Удельная площадь поверхности по БЭТ 1400 м²/г. Удельная емкость в различных электролитах 90-110 Ф/г.

Электролиты:

- LP-71 (1 М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната, взятых в пропорции 1:1:1);
- Электролит производства ООО ВСКБ «Рикон» (1 М раствор (C₂H₅)₄NBF₄ в ацетонитриле).

2.7.2. Суперконденсаторы с водными электролитами

Электроды:

- Электрод, изготовленный по методике, описанной в п. 2.5. Материал – ВОГ, полученный по методу Хаммерса, с добавкой 5% фторопласта Ф4Д. Удельная поверхность материала по БЭТ 800 м²/г, по Метиленовому голубому 280-320 м²/г, удельная емкость в водном электролите 27-33 Ф/г.

Электролиты:

- 0.5 М водный раствор Na₂SO₄ с добавкой 1% изопропанола.

Глава 3. C/S модель электрода симметричного суперконденсатора

3.1. Усовершенствованная методика определения удельной адсорбционной поверхности слабофункционализированных углеродных материалов, основанная на адсорбции красителя Метиленового голубого из водных растворов

Одним из ключевых аспектов достижения высоких характеристик электрохимических накопителей энергии типа симметричных суперконденсаторов и гибридных систем является получение высоких величин «эффективной» удельной поверхности границы фаз электрод-электролит (т.н. «интерфейс»), т.е. удельной поверхности, доступной для (сольватированных) ионов электролита. Вместе с тем, при разработке и исследованиях материалов для электродов суперконденсаторов, как правило, характеризуют «абсолютную» удельную поверхность, определяемую стандартным методом БЭТ. Однако, как показали наши и другие исследования [141, 142], доступная для ионов электролита площадь поверхности электрода может значительно (в несколько раз) отличаться от удельной поверхности, определенной методом БЭТ, из-за разницы в эффективном размере сольватированных ионов. В связи с этим, нами предложен и апробирован метод определения эффективной «удельной поверхности интерфейса» методом «адсорбции красителя Метиленового голубого» применительно к реально используемым электролитам и электродам различной морфологии на основе углеродных микро-, мезо- и макропористых материалов.

Общее описание методики измерения удельной поверхности приведено в разделе «Методики и материалы». В настоящей работе установлено, что определяющую роль при определении удельной поверхности методом Метиленового голубого играет "калибровка" раствора. Поясним процедуру на соответствующем примере.

Навеску Метиленового голубого (20 мг) в течение 5 ч прокачивали на воздухе при температуре 105 °С для удаления адсорбированной воды и разложения

кристаллогидратов. Очищенный краситель растворяли в 10 мл дистиллированной воды для получения раствора концентрацией 2 мг/мл. Полученный базовый раствор методом последовательных разбавлений дистиллированной водой довели до концентраций 100 мкг/мл и 40 мкг/мл. В дальнейшем все измерения проводились на растворах с концентрациями 100 и 40 мкг/мл, обозначаемых далее «раствор 1» и «раствор 2» соответственно.

Калибровку спектрофотометра и растворов проводили путем спектрофотометрии растворов с различной концентрацией, полученных разбавлением растворов 1 и 2. Спектральный диапазон 350 – 700 нм. На рисунке 8 приведены спектры оптических плотностей четырех растворов с различными концентрациями, приведенные к одной длине кюветы (10 мм).

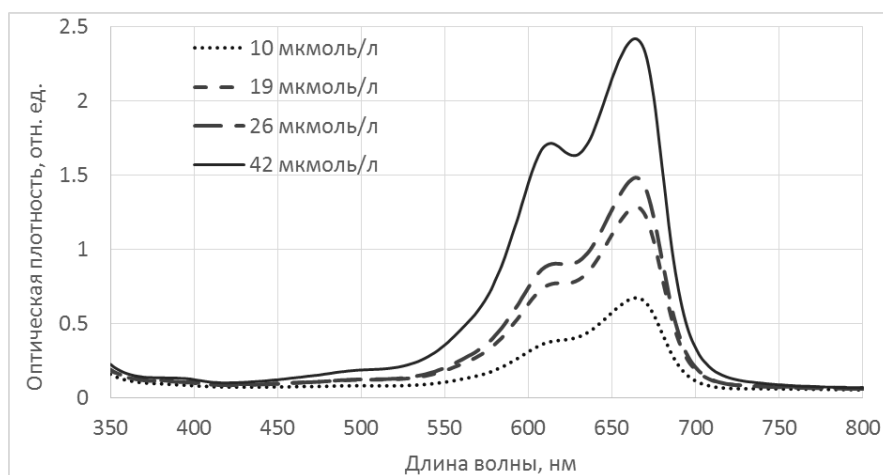


Рисунок 8. Спектры растворов Метиленового голубого с различной концентрацией

На спектре отчетливо наблюдается два пика на длинах волн 612 и 664 нм, слабо заметен пик на длине волны 560 нм. Пик на 612 нм наблюдается даже при сильном разбавлении раствора, поэтому его невозможно приписать исключительно наличию димеров. В работе [143] наличие этой полосы авторы объяснили квантово-механическими эффектами, устранив димеризацию красителя путем замены воды на менее полярный этанол. В настоящей работе по данным спектрофотометрических исследований было установлено соотношение пиков димера и мономера (отношение оптических плотностей на длинах волн 612 и 664 нм) в зависимости от концентрации раствора. График зависимости приведен на

рисунке 9.



Рисунок 9. Зависимость соотношения пиков димера/мономера от концентрации красителя

По данным измерений были вычислены коэффициенты экстинкции на длинах волн 612 и 664 нм. Они приведены в таблице 4.

Таблица 4. Коэффициенты экстинкции для водных растворов Метиленового голубого на длинах волн мономера (664 нм) и димера (612 нм)

Длина волны, нм	Коэффициент экстинкции, $10^4 \text{ дм}^3 \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	Значение коэффициентов экстинкции в работах других авторов ($10^4 \text{ дм}^3 \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$), источник
612	9.9 ± 1.4	13 [27], 10 [144]
664	6.6 ± 0.5	9.5 [27]

Расхождение в коэффициентах экстинкции может быть вызвано, прежде всего, наличием бесцветных форм Метиленового голубого при $\text{pH} = 6 \dots 8$ [144] образующихся при хранении в негерметичной таре вне инертной атмосферы. Тем не менее, наличие бесцветных форм не влияет на адсорбцию красителя на углеродной поверхности. С учетом асимметричного спектра мономерной формы по спектрофотометрическим данным была вычислена константа мономер-димерного равновесия, равная $(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^3 \text{ л/моль}$. В литературе приводятся данные $1 \cdot 10^4 \text{ л/моль}$ [145], $5.7 \cdot 10^3 \text{ л/моль}$ [27]. При этом в работе [28] нет никаких указаний на асимметричность пика мономера, а константа димеризации вычисляется для

концентрации Метиленового голубого 10^{-5} моль/л, где степень димеризации красителя еще невелика.

После калибровки растворов Метиленового голубого и вычисления коэффициентов экстинкции для исследования углеродных материалов считаются известными следующие параметры раствора, приведенные в таблице 5.

Таблица 5. Эмпирические константы, вычисленные по результатам измерений 12 растворов

Параметр	Обозначение	Значение
Коэффициент экстинкции при $\lambda = 612$ нм	K_{612}	$(9.9 \pm 1.4) 10^4 \text{ дм}^3\text{см}^{-1}\text{моль}^{-1}$
Коэффициент экстинкции при $\lambda = 664$ нм	K_{664}	$(6.6 \pm 0.5) 10^4 \text{ дм}^3\text{см}^{-1}\text{моль}^{-1}$
Отношение полос поглощения мономера при 612 и 664 нм	A_{612}/A_{664}	0.52
Константа димеризации при 20 – 25 °С	K_{dim}	$(3200 \pm 600) \text{ л/моль}$

С учетом эмпирических параметров, приведенных в таблице 3, можно вычислить концентрации мономера $[MB]$ и димера $[MB_2]$ Метиленового голубого в водном растворе:

$$[MB] (\text{моль/л}) = \frac{A_{664}}{K_{664}}, \quad (11)$$

$$[MB_2] (\text{моль/л}) = \frac{A_{612} - 0.52 \cdot A_{664}}{K_{612}}. \quad (12)$$

Таким образом, общая концентрация молекул мономера Метиленового голубого в растворе вычисляется следующим образом:

$$[MB]_{\max} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right) = [MB] + 2 \cdot [MB_2]. \quad (13)$$

Константа равновесия K_{dim} для этой реакции определяется по формуле:

$$K_{\text{dim}} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right) = \frac{[MB_2]}{[MB]^2}. \quad (14)$$

Модель адсорбции Метиленового голубого на поверхности углерода

Процесс адсорбции Метиленового голубого на поверхности углерода с точки зрения химии достаточно сложен. Тем не менее, различные аспекты этого процесса были описаны в литературе достаточно подробно, и можно выделить следующие характерные особенности:

- мономер Метиленового голубого на поверхности любых углеродных материалов адсорбируется в виде мономолекулярного слоя, изотерма адсорбции близка к изотерме Ленгмюра [146-148];
- адсорбция Метиленового голубого зависит от pH среды: адсорбция красителя с ростом pH увеличивается [147, 148], при этом более высокие pH (от 7.0 и выше) приводят к переходу молекулы красителя в бесцветную лейко-форму [144];
- адсорбция является практически необратимой, т.е. носит не физический, а химический характер.

На основании этих фактов систему вода-углерод-Метиленовый голубой можно описать следующей системой уравнений:



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} здесь обозначает константу равновесия первой

реакции (константу димеризации), S_{MB} – удельную площадь поверхности углеродного материала, т.е. искомое значение параметров исследуемого материала.

В результате проведенных исследований разработана следующая методика определения удельной поверхности углеродных материалов, учитывающая явление димеризации красителя:

- Используется свежеприготовленный водный раствор Метиленового голубого заранее заданной концентрации (обычно 30 – 100 мкг/л). Начальная концентрация контролируется спектрофотометрически по формуле (6) и обозначается $[MB]_{init}$;
- Навеска исследуемого углеродного материала (2 – 20 мг) смачивается небольшим количеством изопропилового спирта (100 – 300 мкл), затем заливается раствором красителя (5 – 10 г по массе).
- Раствор Метиленового голубого с исследуемым углеродным материалом обрабатывается ультразвуком в течение 30 минут.
- После обработки ультразвуком суспензия отстаивается в течение суток. Емкость с суспензией требуется периодически встряхивать для равномерного распределения красителя.
- Суспензию центрифугируют до отделения осадка, пробы для спектрофотометрии отбирают из верхней (прозрачной) фракции раствора.
- Снимают спектр проб раствора после адсорбции красителя. Наиболее важны диапазоны длин волн 610 – 614 нм и 662 – 666 нм.
- Конечную концентрацию красителя $[MB]_{fin}$ в растворе определяют по формуле:

$$[MB]_{fin} \text{ (моль/л)} = \frac{A_{664}}{\kappa_{664}} + \frac{A_{612} - 0.52 \cdot A_{664}}{\kappa_{612}}, \quad (16)$$

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

$$[S_{MB}] \left(\frac{\text{м}^2}{\text{г}} \right) = \frac{1994 \left([MB]_{init} - [MB]_{fin} \right) \cdot M_{sol}}{m_c}, \quad (17)$$

где 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 $1,994 \text{ (м}^2/\text{моль)}$ заменяется на $0,997 \text{ [л/моль]}$.

Разработанная методика была экспериментально проверена на углеродных материалах различного состава и структуры:

- продукты пиролиза рисовой шелухи (п. 3.2 настоящей работы);
- восстановленный оксид графита и продукты его озонирования (пп. 3.5 и 4.3 настоящей работы);
- углеродные аэрогели;
- графит и терморасширенный графит различной степени дисперсности (порошки и хлопья).

Было проведено сравнение значений удельных поверхностей, измеренных по нашему методу и по методу БЭТ (метод БЭТ не использовался для исследования продуктов озонирования ВОГ). Было вычислено отношение удельных поверхностей, полученных различными методами, а для продуктов пиролиза рисовой шелухи – еще и доля мезопор в общем объеме пор. Результаты измерений приведены в таблице 6.

Таблица 6. Результаты измерения удельной поверхности различными методами и доля мезопор в общем объеме пор

Материал	Поверхность по ВЕТ, м ² /г ($S_{ВЕТ}$)	Поверхность по Метиленовому голубому, м ² /г ($S_{МВ}$)	Доля мезопор в общем объеме	Отношение $S_{МВ}/S_{ВЕТ}$
ВОГ (Хаммерс)	800	314	н/д	0.39
ME46103KN31	544	345	0.95	0.63
ME46101KN11	906	411	0.82	0.45
ME46951KN11	991	320	0.32	0.32
ME46101KN32	1100	259	0.24	0.24
ME46801NMC	2232	983	0.15	0.44
ME60902KN111NP	890	330	0.94	0.37
ME46902K111N	970	196	0.84	0.20
ME46902K41N	1200	176	0.79	0.15
МИ46761К	2650	571	0.13	0.22
МИ50852К	3200	737	0.23	0.23
ТРГ	41	43	0.96	1.05

Изначально нами была выдвинута гипотеза, что отношение удельных поверхностей, измеренных различными методами, покажет высокую корреляцию с долей мезопор в общем объеме пор. Гипотеза была основана на различии размеров молекул азота и Метиленового голубого. Расчеты показали, что соотношение площадей поверхности, полученных различными адсорбционными методами, не зависит явным образом от доли мезопор в общем объеме пор. Отсутствие подобной корреляции может быть обусловлено следующими причинами:

- капиллярной конденсацией азота в микропорах, что дает завышенные значения поверхности по методу БЭТ;
- гидрофобностью поверхности, что приводит к несмачиваемости углеродного материала водным раствором красителя и заниженным значениям удельной поверхности, измеряемой методом адсорбции Метиленового голубого;

– условностью границы между микро- и мезопорами, проводимой в опыте по десорбции азота (ВН-метод): различие в размерах микро- и мезопор намного более существенно, чем различие в размерах молекул азота и Метиленового голубого.

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в [142].

3.2. Оценка среднего размера и геометрических параметров пор в углеродных материалах

Известно, что в суперконденсаторах двойного электрического слоя (симметричных, без электрохимических реакций) удельная емкость C тесно связана с удельной поверхностью электрода S и средним размером пор d . Эта зависимость (в случае, когда размер ионов электролита много меньше размера пор) описывается формулой (6).

Из формулы (6) видно, что повышения реальной емкости углеродного электрода вплоть до теоретического предела в $0,135 \text{ Ф/м}^2$ (не на площадь электрода, а на всю доступную поверхность) для графена [149] можно достичь одним из трех способов:

- 1) Увеличением площади поверхности углеродного электрода вплоть до теоретического предела $2630 \text{ м}^2/\text{г}$ для графена [149];
- 2) Увеличением диэлектрической проницаемости растворителя (среди используемых растворителей: у воды $\epsilon = 80$, у ацетонитрила $\epsilon = 37$, у пропиленкарбоната $\epsilon = 64$);
- 3) Уменьшением радиуса адсорбированного иона (минимальные размеры имеют ион водорода – $5.4 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ и лития – $7.6 \cdot 10^{-11} \text{ м}$);

Таким образом, теоретически максимальную удельную емкость электрода мог бы иметь суперконденсатор на основе водного раствора соли сильной кислоты (например, H_2SO_4 , HClO_4 , HPF_6 , H_2SiF_6 и др.) с минимальным радиусом аниона. В качестве характерного размера принят полинговский радиус иона лития $6 \cdot 10^{-11} \text{ м}$. В этом случае емкость могла бы быть равна:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d} = \frac{80 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \left(\frac{\Phi}{M}\right) \cdot 2650 \left(\frac{M^2}{z}\right)}{6.0 \cdot 10^{-11} (M)} = 31300 \left(\frac{\Phi}{z}\right), \quad (18)$$

что явно противоречит теоретически предсказанному для графена значению в 355 Ф/г [149]. Следовательно, простая модель двойного электрического слоя как плоского конденсатора неприменима, поскольку реально далеко не вся поверхность электрода будет доступна для электролита хотя бы оттого, что размер сайта связывания иона конечен и количество адсорбированных ионов (а, следовательно, и адсорбированный заряд) не могут вырасти до очень больших величин. В 2008 г. в [150] была предложена модель, частично учитывающая доступность поверхности электрода (модель цилиндрических пор). В этой модели емкость электрода суперконденсатора описывается следующей формулой:

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{b \cdot \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)}, \quad (19)$$

где b – внешний радиус цилиндрической поры, a_0 – эффективный размер противоиона, с учетом распределения электронной плотности. Там же, в [150] было высказано предположение, что формула (8) работает только для пор диаметром менее 2 нм (микропоры по классификации ИЮПАК). Для более крупных пор (мезопор диаметром 2 – 50 нм) использовались уже другие формулы:

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{b \cdot \ln\left(\frac{b}{b-d}\right)}, \quad (20)$$

где d – диаметр внутреннего цилиндра (часть электрода, находящаяся в виде шипа в центре поры). Для макропор авторы предлагали использовать формулу (6), в которой d – дебаевская толщина двойного электрического слоя. Формулы (8) и (9)

были проверены авторами [150] экспериментально для электродов, изготовленных из карбидного углерода, помещенных в раствор различных водных и неводных электролитов. В качестве радиусов ионов авторы использовали радиусы соответствующих сольватированных ионов, рассчитанные по методу функционала плотности. Расчетные данные показали хорошую корреляцию с экспериментальными.

В работе [150] для оценки удельной емкости применяются формулы (8) и (9), учитывающие цилиндрическую геометрию микропор в предположении, что средний диаметр пор сопоставим с размером ионов электролита. В настоящей работе формула (8) была проверена экспериментально при следующих условиях:

– в качестве электролита в суперконденсаторе использовался 0.5 М водный раствор Na_2SO_4 , 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 SO_4^{2-} , равное 0.28 нм);

расчетное значение среднего диаметра пор сравнивали со средним диаметром пор, измеренным по методике ВЈН (капиллярной конденсации азота).

Здесь и далее вышеописанный метод косвенного измерения среднего размера пор будем называть C/S методом в цилиндрическом приближении.

Установлено, что для некоторых материалов средним диаметры пор, полученные различными методами, отличались более, чем в 1.5 раза (таблица 7).

Таблица 7. Данные измерений удельной поверхности по БЭТ и по адсорбции красителя, данные порометрии (ВН-метод) и их сравнение со значением размера пор по методу C/S в цилиндрическом приближении. *Курсивом* выделены параметры материалов, показывающих относительное отклонение от данных метода ВН более 25%

Материал	Поверхность по ВЕТ, м ² /г (<i>S_{ВЕТ}</i>)	Поверхность по Метиленовому голубому, м ² /г (<i>S_{МВ}</i>)	<i>S_{уд}</i> , Ф/г	Средний размер пор (ВН), нм	Средний размер пор (C/S) _{циль} , нм	Относительное отклонение "C/S" от ВН
<i>ME46902K41N</i>	<i>1200</i>	<i>224</i>	<i>46</i>	<i>2.9</i>	<i>1.6</i>	<i>0.448</i>
ME46101KN32	1100	259	37	3	2.5	0.167
<i>ME46902K111N</i>	<i>970</i>	<i>316</i>	<i>48</i>	<i>3.3</i>	<i>1.7</i>	<i>0.485</i>
ME46951KN11	991	320	45	3	2.5	0.167
ME60902KN111	890	330	23	5	4.0	0.200
ME46103KN31	544	345	27	4.7	3.8	0.191
ME46101KN11	906	411	47	3.1	2.9	0.065
МИ46761К	2650	571	67	2.3	2.8	0.217
МИ50852К	3200	737	83	2.9	2.9	0.000
ME46801NMC	2232	983	120	2.2	2.7	0.227
<i>МПМ 004(ВОГ)</i>	<i>1600</i>	<i>600</i>	<i>30</i>	<i>3.8</i>	<i>5.1</i>	<i>0.342</i>
<i>ТРГ</i>	<i>41</i>	<i>43</i>	<i>1.3</i>	<i>14.3</i>	<i>7.5</i>	<i>0.476</i>
<i>ВОГ (Хаммерс)</i>	<i>800</i>	<i>314</i>	<i>30</i>	<i>4.5</i>	<i>2.6</i>	<i>0.422</i>
<i>Fe@C микро</i>	<i>100</i>	<i>80</i>	<i>13</i>	<i>1.9</i>	<i>1.25</i>	<i>0.342</i>

По результатам экспериментальных исследований установлено расхождение в диаметре пор, измеренном по методу ВН и по C/S методу в цилиндрическом приближении, вызвано не неточностью измерений, а природой самого материала. В качестве возможных причин данного расхождения выделено четыре основных причины:

- форма мезо- и микропор далека от цилиндрической, поэтому формула (20) 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.

Стоит отметить, что 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.

Результаты исследований, описанные в данной главе, опубликованы в [141].

3.3. Модель прямоугольной щелевой поры в электроде симметричного суперконденсатора и расчет её геометрических параметров

Чтобы устранить или хотя бы уменьшить расхождение между размерами пор, полученными при помощи ВЖ и разработанного нами C/S метода в цилиндрическом приближении, нами была предложена альтернативная модель пор в электроде суперконденсатора: 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 предполагается, что электрическое поле ориентировано параллельно двум имеющимся граням и перпендикулярно двум другим (рисунок 10).

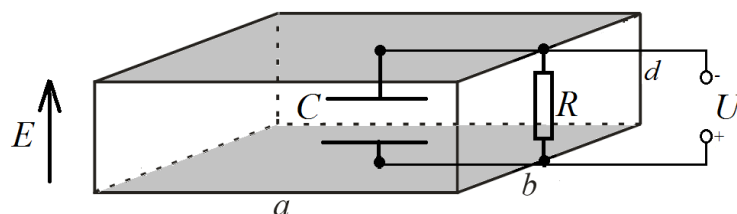


Рисунок 10. Схема физической модели прямоугольной щелевой поры в суперконденсаторе

Обозначения на рисунке 10: 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:

$$S_{ads} = 2 \cdot ab + 2 \cdot bd + ad. \quad (21)$$

При рассмотрении же двойного слоя в конфигурации, как на рисунке 10, 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

$$S_{del} = 2 \cdot ab. \quad (22)$$

В таком случае, при измерении удельной поверхности углеродных

материалов методом адсорбции Метиленового голубого удельная поверхностная емкость (C/S), фактически, представляет собой соотношение:

$$\frac{C}{S} = \frac{C}{S_{del}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d - a_0} \cdot \frac{S_{del}}{S_{ads}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d - a_0} \cdot \frac{2 \cdot ab}{2 \cdot ab + 2 \cdot bd + ad} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d - a_0} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{d}{a} + \frac{b}{2d}\right)} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{(d - a_0) \cdot (1 + \gamma)}. \quad (23)$$

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

Из (21) 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

$$ab = 2d^2. \quad (24)$$

В случае же сквозных прямоугольных пор грань параллелепипеда ad отсутствует,

$$\frac{C}{S} = \frac{C}{S_{del}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d - a_0} \cdot \frac{S_{del}}{S_{ads}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d - a_0} \cdot \frac{2 \cdot ab}{2 \cdot ab + 2 \cdot bd} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{(d - a_0) \cdot \left(1 + \frac{d}{a}\right)}, \quad (25)$$

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

3.4. Оценка удельной емкости суперконденсатора на основании данных об удельной поверхности по Метиленовому голубому и среднему размеру пор по ВЈН

На практике задача оценки размера пор углеродного материала ставится крайне редко. Более важной представляется задача оценки материала с точки

зрения его пригодности в качестве материала для электрода суперконденсатора. Для решения данной задачи также предлагается использовать метод, описанный в данной работе. Метод состоит из следующих операций:

- Измерение удельной поверхности исследуемого материала по БЭТ и распределение пор по размерам методом ВЖН;
- Измерение удельной поверхности данного материала методом адсорбции Метиленового голубого, описанным в данной работе.
- Расчет теоретической удельной емкости данного материала в водном электролите согласно формулам (19) и (23). В формуле (23) геометрический фактор γ принято равным 1, как соответствующий с 25% погрешностью наибольшему числу исследуемых материалов (рисунок 18).

Данный подход был применен к 18 материалам. При этом 13 из них описаны в пп. 3.1 и 3.3 настоящей работы, три материала – продукты обработки ВОГ озоном по методу, описанному в п.3.4 данной работы; один материал («ВОГ+азотная кислота») – восстановленный оксид графита, предоставленный ООО «Акколаб» и полученный по способу, описанному в патенте WO2012166001A1 от 21.07.2011; один материал – продукт насыщения ВОГ парами дымящей азотной кислоты в эксикаторе). В таблице 8 приведены результаты оценки удельной емкости данных материалов. Для озонированных материалов измерения размера пор не проводились, но данные электронной микроскопии показали крайне малые отличия от микроструктуры исходного ВОГ.

Таблица 8. Теоретические оценки удельной емкости углеродных материалов, рассчитанные на основании измерений удельной поверхности по Метиленовому голубому и среднего размера пор по методу ВЖН

Материал	Удельная пов-ть по МГ, кв.м./г	Средний размер пор по ВЖН, нм	Теор. удельная емкость (цилиндр. поры), Ф/г	Теор. удельная емкость (плоские поры, $\gamma=1$), Ф/г	Измеренная удельная емкость, Ф/г	Мин. отн. отклонение изм. от теор., %
ME46103KN31	340.0	4.7	19.5	27.6	27.0	2.2
ME46101KN11	410.0	3.1	42.3	52.6	47.0	10.6
ME46951KN11	320.0	3.0	34.6	42.6	45.0	5.7
ME46101KN32	260.0	3.0	28.1	34.6	37.0	7.0
<i>ME46801NMC</i>	<i>980.0</i>	<i>2.2</i>	<i>168.6</i>	<i>186.4</i>	<i>120.0</i>	28.8
ME60902KN111	330.0	5.0	17.4	25.1	23.0	8.2
<i>ME46902K111N</i>	<i>320.0</i>	<i>3.3</i>	<i>30.2</i>	<i>38.3</i>	<i>48.0</i>	25.5
<i>ME46902K41N</i>	<i>220.0</i>	<i>2.9</i>	<i>25.0</i>	<i>30.4</i>	<i>46.0</i>	<i>51.3</i>
<i>MI46761K</i>	<i>570.0</i>	<i>2.3</i>	<i>91.6</i>	<i>102.9</i>	<i>67.0</i>	26.9
MI50852K	730.0	2.9	83.0	100.9	83.0	0.0
ВОГ (ИХФ РАН)	300.0	4.5	18.3	25.5	28.0	9.7
ТРГ	43.0	13.7	0.6	1.1	1.3	14.1
<i>Fe@C (микро)</i>	<i>80.0</i>	<i>1.9</i>	<i>17.3</i>	<i>18.1</i>	<i>36.0</i>	98.4
<i>МПМ 010.004 (ВОГ)</i>	<i>600.0</i>	<i>3.8</i>	<i>46.3</i>	<i>61.4</i>	<i>30.0</i>	35.1
Озонид ВОГ 1	650	4.5	39.5	55.3	55.0	0.5
Озонид ВОГ 2	670	4.5	40.8	57.0	65.0	14.0
Озонид ВОГ 3	610	4.5	37.1	51.9	49.0	5.6
ВОГ + азотная к-та	630	4.5	38.3	53.6	44.0	14.8

Данные измерений свидетельствуют о том, что 12 из 18 образцов показывают расхождение измеренной и теоретической емкости менее 15%. При этом один из образцов с наибольшим отклонением (Fe@C-микро) имеет значительные отличия в химическом составе и технологии получения (содержит внутри кластер железа, покрытый нанослоем магнетита; также не исключается слоистая структура с

сильно вытяженными порами); три образца с отклонением в 25-28% имеют средний диаметр пор менее 3.0 нм, что может свидетельствовать о пониженной доступности пор для гидратированных ионов при сохранении доступности пор для молекул азота в процессе проведения измерений по методам БЭТ и ВЖН; измерение емкости для образца ME46902K41H дало результат сильно выше теоретического, для образца МПМ 010.004 – напротив, значительно ниже теоретически рассчитанного. Такие отклонения не могут быть объяснены исходя из имеющихся данных в рамках проводимого эксперимента, но подстановка в формулу (23) значений параметра γ , отличающегося в ту или иную сторону от 1, может увеличить точность оценки. С точки зрения геометрии пор это означает сильно вытянутые или сжатые (в направлении, перпендикулярном локальному вектору напряженности электрического поля) прямоугольные поры. Стоит также отметить, что кривые циклической вольтамперометрии для всех исследованных образцов из этой линейки не показывают наличия окислительно-восстановительных реакций.

Таким образом, данные об удельной поверхности, измеренной методом адсорбции Метиленового голубого из водного раствора, в сочетании с данными порометрии по методу ВЖН, могут служить основанием для оценки удельной емкости симметричного суперконденсатора при выполнении следующих условий:

- материал имеет средний размер пор не более 3.0 нм по методу ВЖН;
- в геометрическом факторе γ в модели прямоугольных щелевых пор учитывается их форма;
- в предполагаемой схеме суперконденсатора, для которой проводится оценка, отсутствуют окислительно-восстановительные реакции.

При выполнении этих условий одна из двух теоретических моделей (цилиндрическая или прямоугольная щелевая с различными значениями параметра γ) обеспечивает расхождение теоретической и измеренной удельной емкости материала не более, чем на 15-25%, т.е. данный метод может служить для скрининга потенциальных электродных материалов и оценки удельной емкости. Такая задача становится актуальной при отсутствии электрохимических приборов для снятия кривых циклической вольтамперометрии или для решения задачи

поиска дефектов сборки в модельной ячейке (например, при существенном расхождении измеренной емкости с теоретической оценкой).

Разработанные методики оценки удельной емкости по ВЖН-размеру пор и оценки размера пор по удельной емкости могут быть применены для исследования углеродных материалов различной структуры и с большим разбросом параметров; для исследования материала описанными методами (измерение поверхности по Метиленовому голубому и измерение удельной емкости в симметричной схеме) достаточно навески материала в 20-30 мг для мелкодисперсных материалов и от 100 мг – для крупнодисперсных с малой удельной поверхностью по БЭТ.

Разработанные в данной работе методики исследования углеродных материалов позволили выбрать наиболее перспективные для использования в накопителях энергии. Определяющим критерием были выбраны удельная емкость и форма графика циклической вольтамперометрии. Форма графика циклической вольтамперометрии должна быть максимально близка к прямоугольнику или параллелограмму. Полученные результаты в виде графиков приведены на рисунке 11.

На рисунке 11 приведены графики циклической вольтамперометрии для 5 исследованных материалов из различных классов.

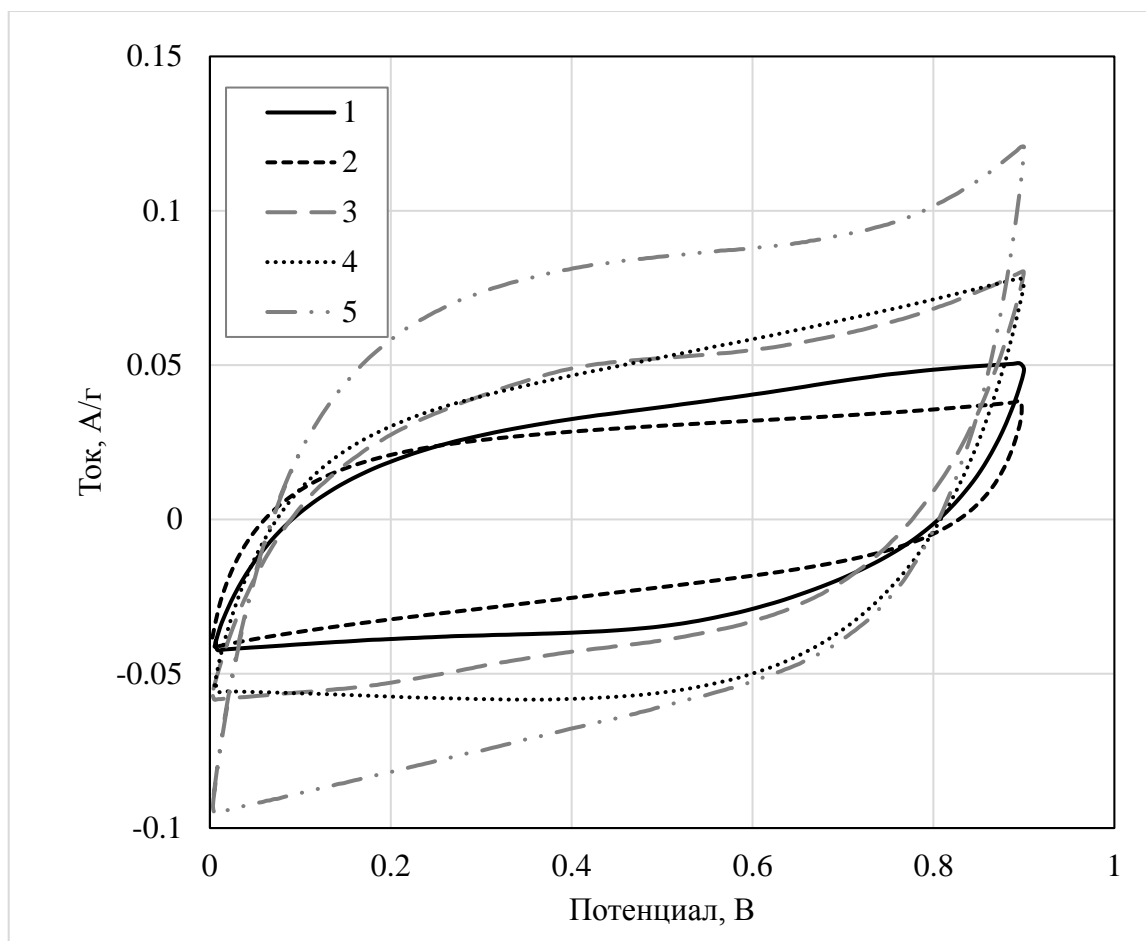


Рисунок 11. Графики циклической вольтамперометрии для различных углеродных материалов, где:

- 1 – восстановленный оксид графита, электролит – 0.5 М водный раствор Na_2SO_4 ;
- 2 – нанокompозит пироуглерод-нульвалентное железо, получаемый путем пиролиза фторполимеров, электролит – 0.5 М водный раствор Na_2SO_4 ;
- 3 – композит на основе восстановленного оксида графита и сверхсшитого полистирола, электролит – 0.5 М (по катиону) водный раствор полиаспартата лития;
- 3 – продукт пиролиза рисовой шелухи, электролит – 0.5 М водный раствор Na_2SO_4 .
- 5 – восстановленный оксид графита, озонированный при комнатной температуре после выдержки в парах дымящей HNO_3 , электролит – 0.5 М водный раствор Na_2SO_4 .

Все указанные измерения циклической вольтамперометрии были выполнены на скорости развертки 5 мВ/с в диапазоне напряжений от 0 до 0.9 В. Наилучший результат по соотношению «удельная емкость – удельная мощность» показал озонированный восстановленный оксид графита с удельной емкостью 50 Ф/г и удельной мощностью 0.09 Вт/г в 0.5 М водном растворе Na₂SO₄.

3.5. Проверка C/S модели: продукты пиролиза рисовой шелухи в сравнении с графитоподобными слоистыми структурами

Выше упоминалось, что продукты пиролиза растительного сырья и темплатного синтеза углеродных материалов являются перспективными материалами для электродов суперконденсаторов. В настоящей работе была исследована подборка из десяти материалов (разработанных и произведенных в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН). Синтез таких материалов подробно описан в [138, 139], [151, 152]. Производителем были предоставлены следующие данные: режимы синтеза материалов (температуры обработки на различных этапах, тип реактора пиролиза, выщелачивающий реагент и др.), а также характеристики структуры полученных материалов (удельная поверхность по БЭТ, объем микро- и мезопор, средний диаметр пор, зольность). В таблице 9 приведены характеристики исследуемых материалов, указанные производителем.

Таблица 9. Указанные производителем параметры продуктов пиролиза рисовой шелухи, рассматриваемых в данной работе

Материал	Температура пиролиза, °С	Температура щелочной обработки, °С	Молярное отношение карбонаты металла: SiO ₂	Поверхность по БЭТ, м ² /г (S _{ВЕТ})	Доля мезопор в объеме	Средний размер пор (ВЛН), нм
ME46103KN31	460	1000	K + Na, 3: 1	544	0.95	4.7
ME46101KN11	460	1000	K + Na, 1: 1	906	0.82	3.1
ME46951KN11	460	950	K + Na, 1: 1	991	0.32	3

ME46101KN32	460	1000	K + Na, 3: 2	1100	0.24	3
ME46801NMC	460	800	Na, 1: 1	2232	0.15	2.2
ME60902KN111NP	600	900	Na, 1: 1	890	0.94	5
ME46902K111N	460	900	K + Na, 1: 1	970	0.84	3.3
ME46902K41N	460	900	K, 4: 1	1200	0.79	2.9
МИ46761K	460	760	K, 1: 1	2650	0.13	2.3
МИ50852K	500	850	K, 1: 1	3200	0.23	2.9

Для 5 из 10 образцов были сделаны микрофотографии методом сканирующей электронной микроскопии при различных разрешениях, приведенные на рисунках 12 - 16. На рисунке 17 приведена микрофотография ВОГ, полученная аналогичным методом.

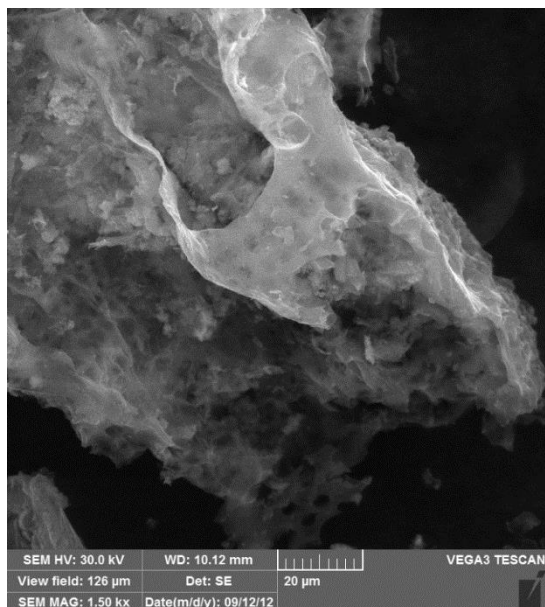


Рисунок 12. Микрофотография материала ME60902K111NP с масштабной линейкой 20 мкм (удельная поверхность 890 м²/г)



Рисунок 13. Микрофотография материала ME46902K111N с масштабной линейкой 50 мкм (удельная поверхность 970 м²/г)

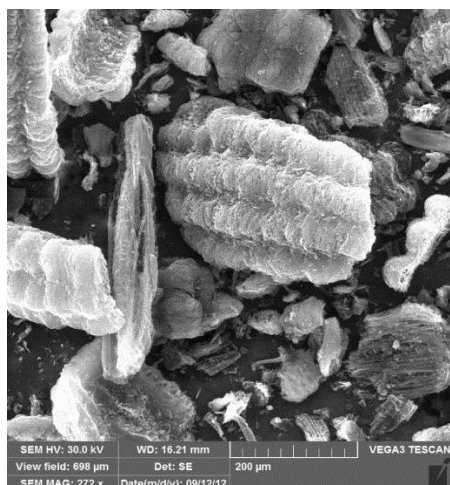


Рисунок 14. Микрофотография материала ME46902K41НП с масштабной линейкой 200 мкм (удельная поверхность 1200 м²/г)

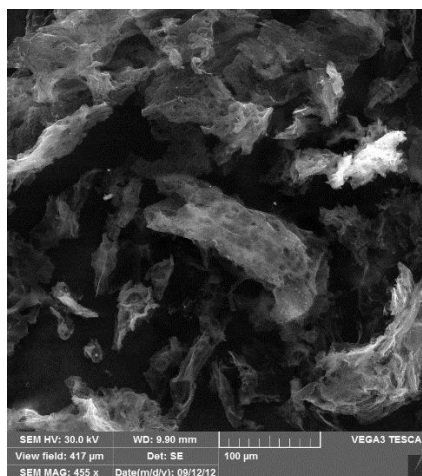


Рисунок 15. Микрофотография материала MI50852K (удельная поверхность 3200 м²/г)

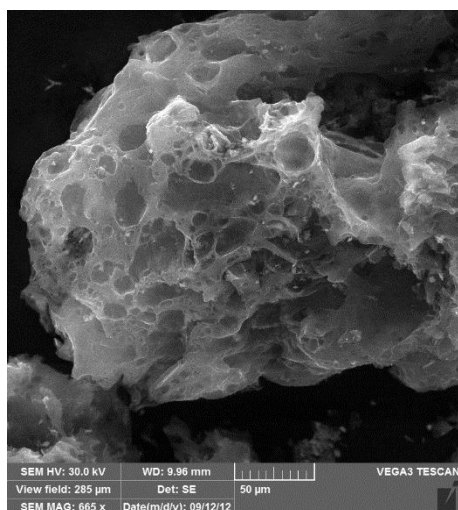


Рисунок 16. Микрофотография материала MI46761K с масштабной линейкой 50 мкм (удельная поверхность 2650 м²/г)

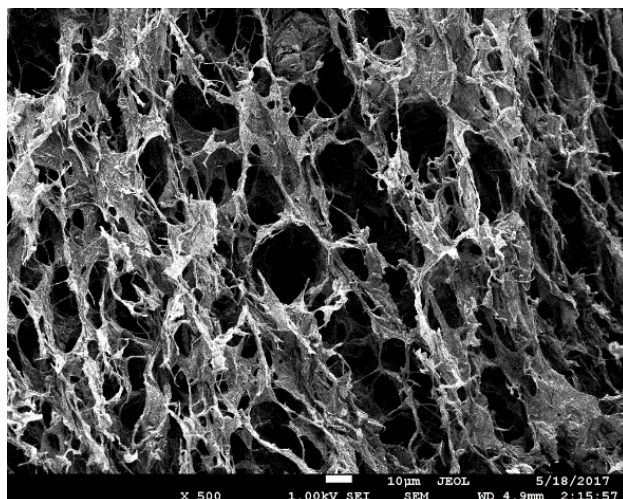


Рисунок 17. Микрофотография ВОГ, полученного методом Хаммерса (ИХФ РАН)

На основе всех десяти образцов были изготовлены и исследованы экспериментальные суперконденсаторные ячейки по методике, описанной в п. 2.5. На основании полученных данных было установлено, что для материалов данного типа измеренная удельная емкость дает лучшую корреляцию с удельной

поверхностью, измеренной именно по методу адсорбции Метиленового голубого (коэффициент детерминации $R^2 = 0.86$ против 0.52 при измерении удельной поверхности по методу БЭТ). На рисунке 18 приведена зависимость удельной емкости C от удельной поверхности S для десяти продуктов пиролиза рисовой шелухи в сравнении с восстановленным оксидом графита и терморасширенным графитом.

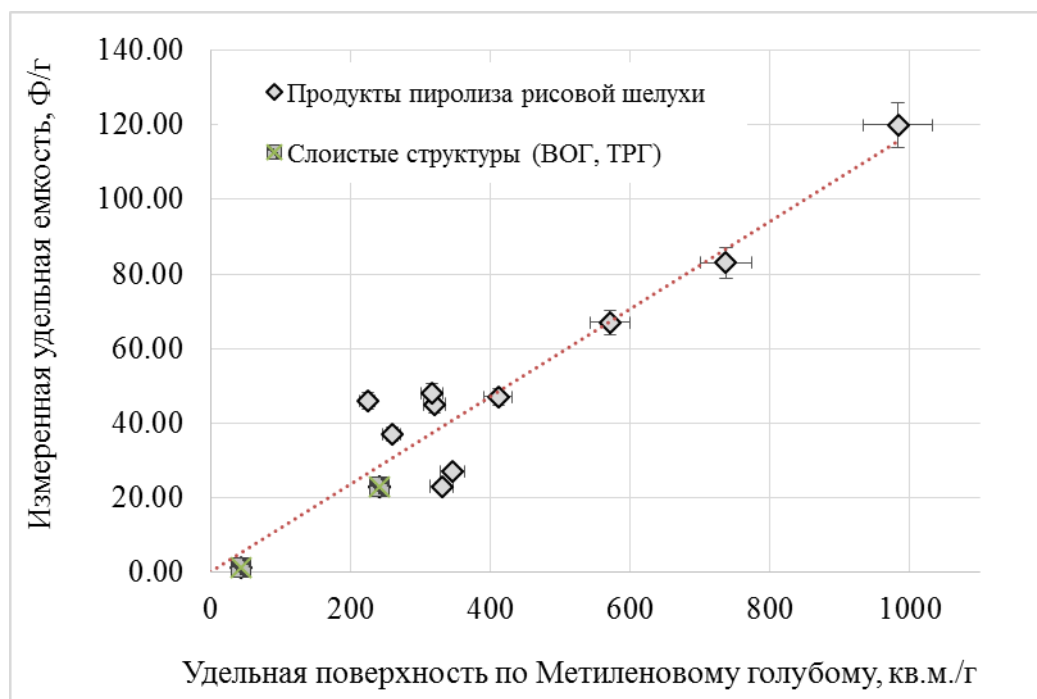


Рисунок 18. Связь удельной емкости суперконденсатора в симметричной схеме с удельной поверхностью, измеренной по адсорбции Метиленового голубого

Отклонение точек от прямой, как уже описывалось выше, связано с влиянием размеров и геометрии пор. глубина и протяженность пор характеризуется введенным нами параметром γ , или геометрическим фактором, который вычисляется по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{C \cdot (d - a_0)} - 1, \quad (24)$$

где S – удельная площадь поверхности по Метиленовому голубому, C – измеренная удельная емкость, d – средний диаметр пор по методу ВЖ, a_0 – среднеквадратичный радиус гидратированного иона, ε – диэлектрическая проницаемость воды. Связь геометрического фактора с удельной поверхностью

приведена на рисунке 19.

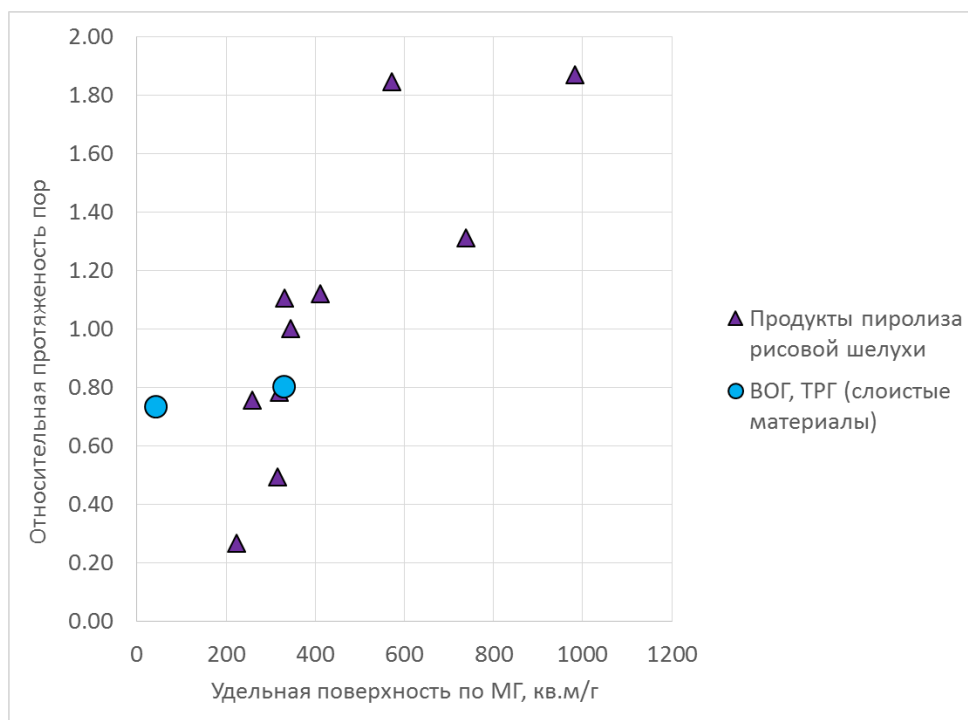


Рисунок 19. Относительная протяженность пор (геометрический фактор) для материалов с различной удельной поверхностью по Метиленовому голубому

Интересно, что при линейном графике зависимости $C(S)$ геометрический фактор пор демонстрирует нелинейную зависимость и выходит на насыщение при удельной поверхности по Метиленовому голубому выше $500 \text{ м}^2/\text{г}$, т.е. электроды из таких материалов имеют достаточно узкие (в направлении электрического поля) поры. Также данный результат можно интерпретировать как уменьшение доли поверхности, участвующей в образовании двойного электрического слоя (присутствуют электрически не связанные с основным углеродным массивом частицы) или как увеличение гидрофобности системы (более доступна для органического красителя, но менее доступна для раствора соли).

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в [141, 142, 153].

Таким образом, в результате проведенных исследований была предложена физическая модель, отражающая связь между удельной емкостью, удельной поверхностью и средним размером пор углеродного материала, применяемого для

изготовления электродов суперконденсаторов. Показано, что наибольшую точность (ошибка в 15-20%) оценки удельной емкости рассматриваемая физическая модель дает при измерении удельной поверхности методом адсорбции красителя Метиленового голубого. В данной работе предлагается уточненный метод оценки удельной поверхности углеродных материалов, адаптированный в том числе под материалы с большой долей микропор в объеме. В отличие от стандартного метода, уточненный метод позволяет использовать растворы красителя с концентрацией 40-100 мкг/л.

Глава 4. Разработка и создание новых углеродных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами по параметрам проницаемости для электролита, электропроводности и гидрофильности

4.1. Композиционные материалы на основе восстановленного оксида графита и сверхсшитого полистирола с повышенным водопоглощением

Восстановленный оксид графита (ВОГ) считается близким к графену материалом, но его параметры (удельная емкость и удельная адсорбционная поверхность) значительно меньше предельных значений, рассчитанных для графена. Было выдвинуто предположение, что данные отклонения связаны с малой доступностью поверхности ВОГ для электролита и плохому электрическому контакту между частицами восстановленного оксида графита. По нашему предположению, улучшить контакт между частицами помогло бы соединение частиц в единую систему проницаемым для электролита и/или электропроводящим материалом. На роль такого материала могли бы подойти электропроводящие полимеры, но синтез композиционного материала «углерод – электропроводящий полимер» достаточно сложен и не является темой данной работы.

Методы количественного и качественного определения сшивок между звеньями сверхсшитого полистирола и структурой ВОГ к настоящему времени не исследованы. Тем не менее, существуют две гипотезы о взаимодействиях подобного рода:

–сшивка метиленовыми группами с замещением атомов водорода, находящихся на краю поверхности восстановленного оксида графита, что может повысить механическую жесткость системы;

– сопряжение неспаренного электрона радикала $-C_6H_5-CH_2\cdot$ с электронной системой углеродных слоев ВОГ, что может повысить электропроводность

системы.

Все полученные материалы обладали гидрофобной поверхностью, но после смачивания небольшим количеством растворителя данные материалы обнаруживали способность поглощать аномально большие количества воды. Это связано с тем, что внедрение любых молекул в структуру сетки уменьшает ее внутренние напряжения и является энергетически более выгодным состоянием, чем ненабухшая сетка. Водопоглотительные свойства материалов с различным содержанием ВОГ, а также остаточное содержание в них хлора приведены на рисунке 20.

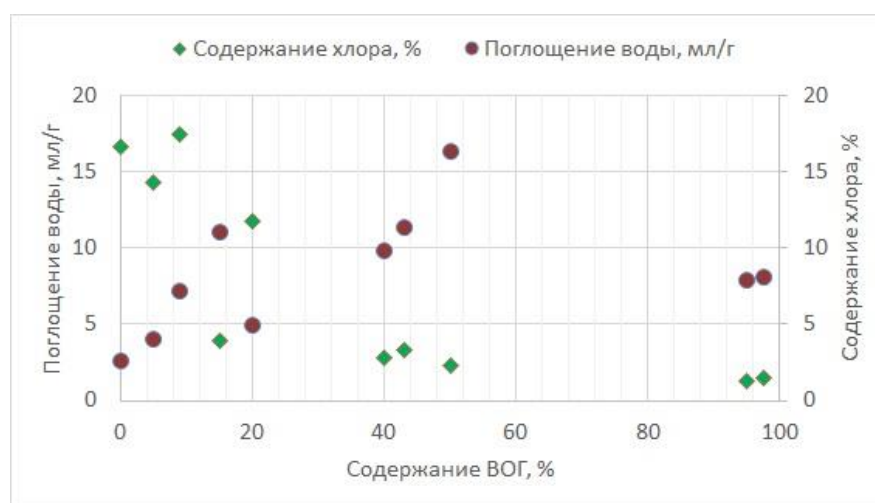


Рисунок 20. Поглощение воды и содержание остаточного хлора для материалов с различным содержанием ВОГ

Чрезвычайно высокие параметры водопоглощения у данных гидрофобных материалов позволили предположить существование структуры, отличной от структуры исходных веществ – ССП и ВОГ. Структура материалов исследовалась методами электронной микроскопии. На рисунках 19 а-в приведены микрофотографии исходных и конечных материалов (микрофотография конечного материала представляет собой фотографию среза, сделанного с помощью микротомы)

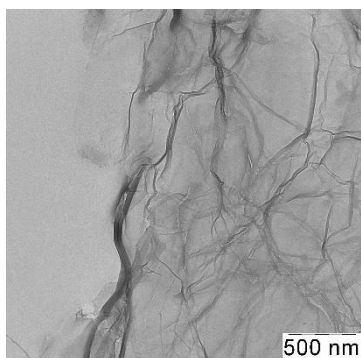


Рисунок 21а.
Микрофотография ВОГ

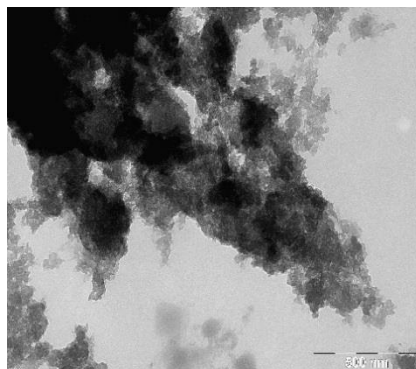


Рисунок 21б.
Микрофотография ССП

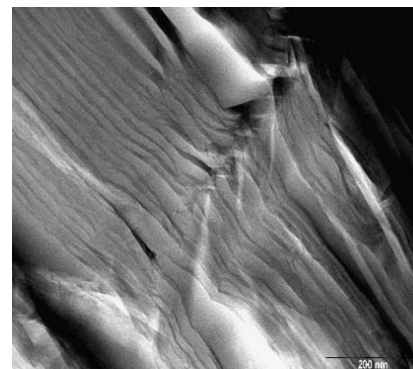


Рисунок 21в.
Микрофотография среза
композиционного
материала

Водопоглощение новых композиционных материалов предполагает их применение в качестве электродов для ионисторов на основе водных и неводных электролитов.

В рамках настоящей работы было синтезировано 14 материалов с различным соотношением восстановленного оксида графита и сверхсшитого полистирола; также в качестве опорной точки был синтезирован материал на основе ВОГ и 10% линейного полистирола (стирол был полимеризован в суспензии ВОГ в растворителе). Для данных материалов снимались только значения удельной емкости и удельной мощности; удельная поверхность по Метиленовому голубому для данных материалов не измерялась. Данные об измерении удельной емкости и удельной мощности в материалах различного состава приведены на рисунке 22.

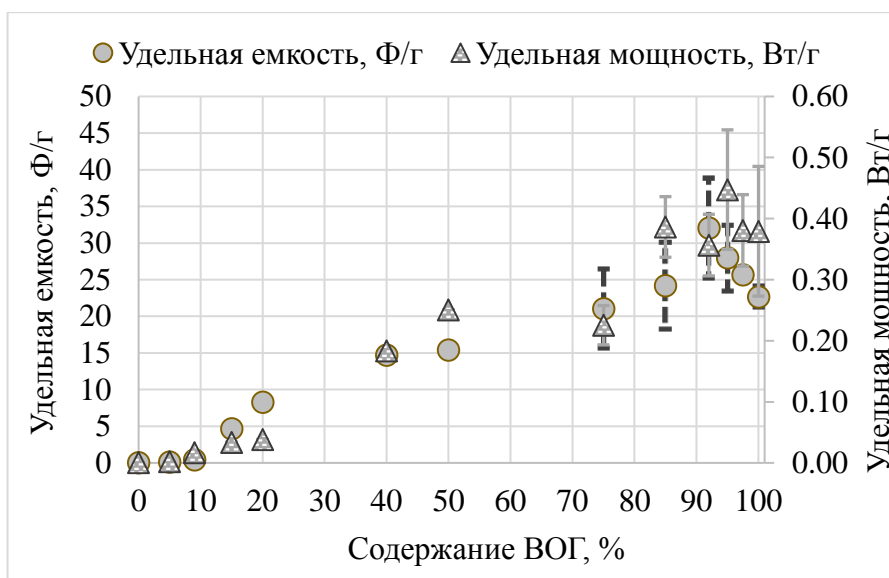


Рисунок 22. Удельная емкость и удельная мощность суперконденсаторов на основе композиционных материалов ВОГ-сверхсшитый полистирол

Измерения показали, что композиционные материалы на основе восстановленного оксида графита и сверхсшитого полистирола при содержании последнего менее 10% показывают прирост удельной емкости вплоть до 25-35%, при этом максимальное значение удельной емкости наблюдается при содержании сверхсшитого полистирола 7.5%. В то же время материалы не показали явного и достоверного прироста удельной мощности. Однако, интересен тот факт, что несмотря на наличие непроводящего компонента (сверхсшитого полистирола) удельная мощность не уменьшается, что наблюдается при внедрении в массив электрода частиц монтмориллонита или простых непроводящих полимеров. Сохранение мощности и увеличение емкости можно связать с тем, что набухший в электролите полимер становится токопроводящим гелем, обеспечивающим свободный доступ ионов к поверхности углеродного электрода.

Результаты исследований, описанные в данном разделе, опубликованы в [154].

Как показывает практика, на основные параметры суперконденсаторов оказывает влияние не только материал электрода, но и электролит; при этом различные электролиты по-разному проявляют свои свойства в сочетании с различными электродами. Это связано как с химическим составом электродов

(функциональные группы электродного материала могут взаимодействовать с компонентами электролита), так и с фактором смачиваемости и даже геометрическим фактором (слишком мелкие поры в материале могут быть недоступны для крупных ионов). Возникает необходимость в электролите, обеспечивающем наилучшую совместимость с выбранным электродом. К данным электролитам предъявляются следующие требования:

- достаточно высокая растворимость и максимальная диссоциация электролита в растворе;
- электрохимическая стабильность, обратимость окислительно-восстановительных процессов или их отсутствие в конденсаторах двойного электрического слоя
- хорошая смачиваемость электролитом материалов электрода.

В качестве перспективного электролита в данной работе рассматривается полиаспартат лития. Это продукт реакции гидроксида лития с полисукцинимидом, полученным методом поликонденсации аспарагиновой кислоты [155, 156]. Полиаспартат лития хорошо растворим в воде, слабо растворим в N-метилпирролидоне, нерастворим в других органических растворителях без использования дополнительных компонентов (соразтворителей).

В рамках данной работы была выдвинута гипотеза, что полиаспартат лития позволит расширить рабочий диапазон напряжений ячейки. Первая серия экспериментов заключалась в сравнении полиаспартата лития с другими электролитами – водными растворами сульфата натрия и поликатионного электролита полидиаллилдиметиламмония хлорида (pDDA, pDADMAC). Сульфат натрия и полиаспартат лития брались в концентрации 0.5 М по катиону натрия и лития соответственно, pDADMAC – в концентрации 0.5 М по хлорид-аниону.

В эксперименте по испытанию электролитов использовались электроды массой 10 мг на основе ВОГ с добавлением 5% Ф4Д, изготовленные согласно методике, описанной в п. 2.5 данной работы. Основным методом исследования – циклическая вольтамперометрия в диапазоне напряжений 0...1.8 В при скорости развертки 5 мВ/с. На рисунках 23-25 приведены вольтамепрограммы трех ячеек с различными электролитами. Вольтамепрограммы снимались подряд для трех

циклов. Стрелками на рисунках обозначено направление графиков от первого цикла к третьему. Стрелки отражают нарастание или убывание максимального тока в цепи с увеличением номера цикла; нарастание максимального тока свидетельствует об увеличении количества носителей зарядов и/или об их электропроводности, т.е. служит подтверждением электролиза раствора электролита.

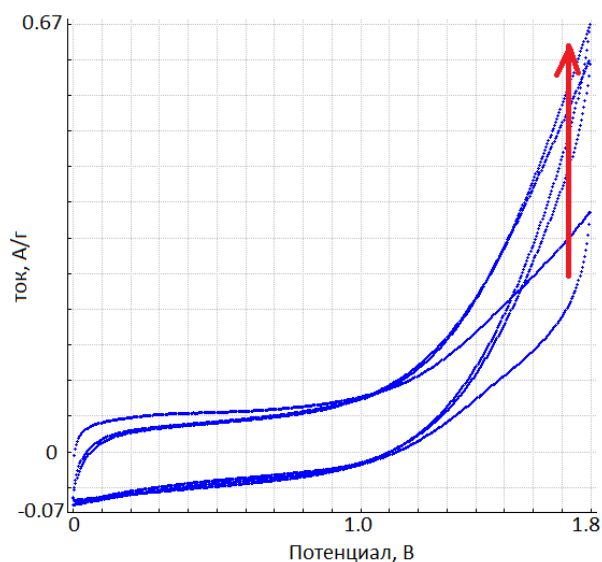


Рисунок 23. Циклическая вольтамперограмма суперконденсатора на основе раствора сульфата натрия

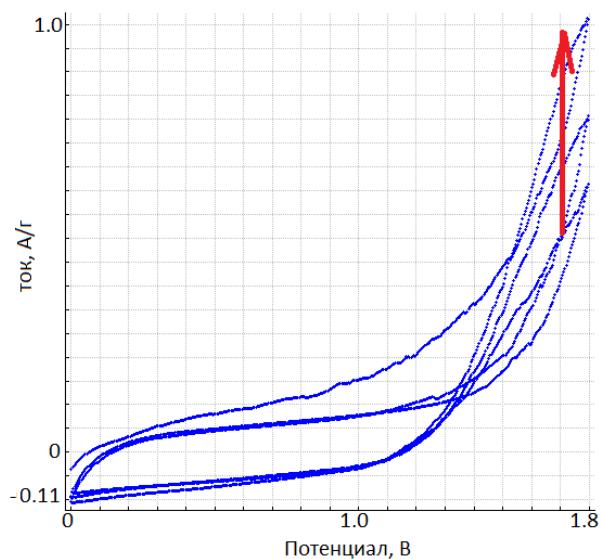


Рисунок 24. Циклическая вольтамперограмма суперконденсатора на основе водного раствора polyDADMAC

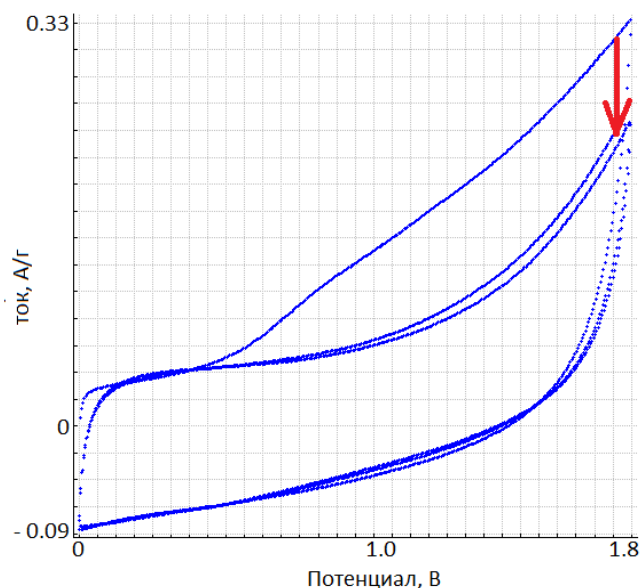


Рисунок 25. Циклическая вольтамперограмма суперконденсатора на основе водного раствора полиаспартата лития

Данные циклической вольтамперометрии показывают значительные отличия полиаспартата лития от сульфата натрия и рDDA. В последних двух электролитах напряжение свыше 1.3 В наблюдается лавинообразное нарастание тока и газовыделение, усиливающиеся в последующих циклах. После окончания цикла на коллекторе ячейки с рDDA обнаружены следы коррозии, образовавшиеся, по-видимому, из-за выделения хлора в процессе электролиза раствора. В случае полиаспартата лития наблюдается типичная для суперконденсаторов картина: большой ток в первом цикле и мало отличающиеся друг от друга последующие циклы, т.е. наблюдается стабилизация циклов. На основании данного эксперимента можно утверждать, что применение водного раствора полиаспартата лития в качестве электролита в симметричном суперконденсаторе на основе ВОГ позволяет расширить электрохимическое окно с 1.2 В до 1.8 В и за счет этого увеличить удельный запас энергии суперконденсаторов более, чем в 2 раза.

Вторая серия экспериментов заключалась в испытании нового электролита в одной ячейке с новыми электродами. Для оценки влияния электрода полиаспартат лития использовался в ячейках с двумя типами электродов: исходный ВОГ,

синтезированный по Хаммерсу и композиционный материал ВОГ/сверхсшитый полистирол (5% сверхсшитого полистирола). Электроды изготовлялись по методике, описанной в п. 2.5 данной работы; ячейки тестировались в режиме циклической вольтамперометрии в интервале рабочих напряжений 0..2.1 В при скоростях развертки 2 мВ/с и 200 мВ/с. Циклическая вольтамперограмма суперконденсатора на основе композита ВОГ/сверхсшитый полистирол приведены на рисунке 26.

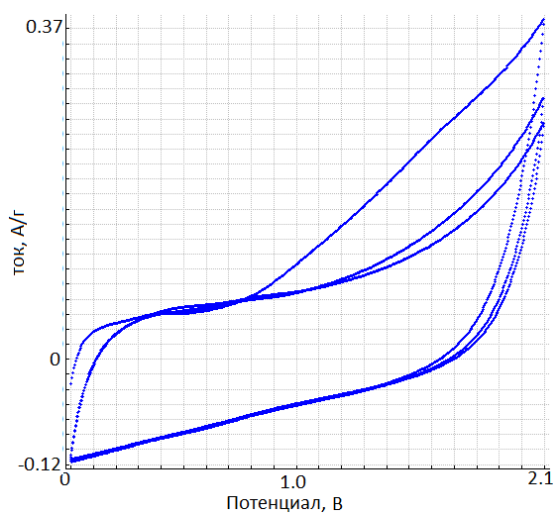


Рисунок 26. Циклическая вольтамперограмма симметричного суперконденсатора на основе композита ВОГ-сверхсшитый полистирол и полиаспартата лития

Согласно экспериментальным данным, новый электролит на основе водного раствора полиаспартата лития в сочетании с электродом на основе композиционного материала на основе ВОГ и сверхсшитого полистирола позволяет получить суперконденсатор с удельной емкостью до 45 Ф/г (на 50% больше, чем 27-30 Ф/г у чистого ВОГ) и расширить электрохимическое окно напряжений до 2.1 В, т.е. выигрыш в запасе энергии составляет 500%. Механизм расширения электрохимического окна при использовании полиаспартата лития до сих пор не изучен; стоит отметить, что 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 1.3 В.

Результаты исследований, описанные в данном разделе, опубликованы в [157].

4.2. Наноккомпозиты пироуглерод-железо(0): новые материалы с повышенной электропроводностью

Среди существенных недостатков углеродных материалов, используемых в электротехнике, можно назвать невысокую электропроводность в сравнении с металлами. Однако, к настоящему времени неизвестны связные металлические структуры, обладающие удельной поверхностью по БЭТ свыше $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, поэтому только углеродные материалы позволяют получить значительную емкость ДЭС, пусть и в ущерб электропроводности.

Относительно низкая удельная электропроводность и большая удельная поверхность углеродных материалов привели к идее создания суперконденсаторов на основе углеродной структуры с развитой удельной поверхностью и высокопроводящим металлическим кластером внутри. Такие композиционные материалы были получены в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН. Методика синтеза таких материалов подробно описана в [158-160].

Синтез наноккомпозитов пироуглерод-железо (0) осуществляется в две большие стадии: синтез ферроценсодержащего полимера и его последующий пиролиз. В качестве исходного вещества 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 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [158]. Пиролиз проводили в атмосфере аргона в течение 6-7 часов при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, контролируя в процессе намагниченность материала. Схема синтеза композиционного материала приведена на рисунке 27 (АИБН – азоизобутиронитрил, порофор для высокотемпературных полимеров).

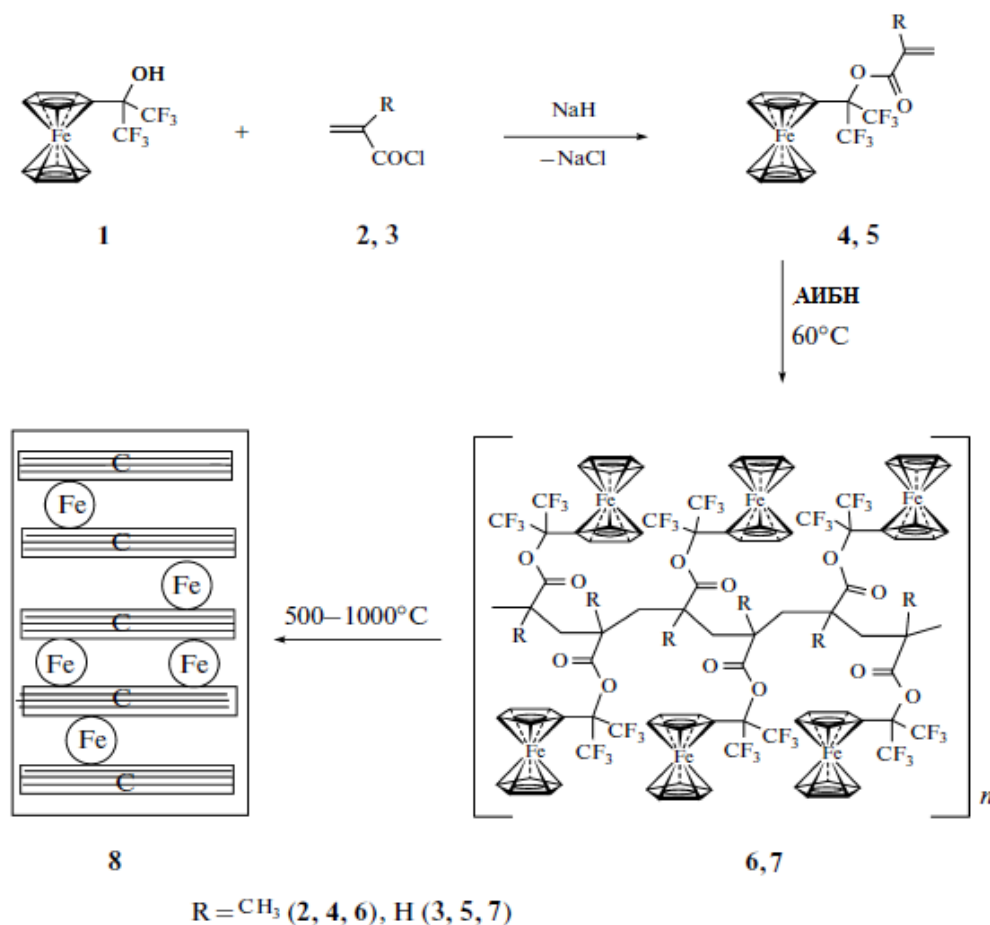


Рисунок 27. Схема синтеза композиционного материала⁶

Были проведены исследования полученных материалов методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенодифракционная картина образца приведена на рисунке 28.

⁶ Dyachenko, V.I. A new methodology for producing pyrocarbon composites containing zerovalent iron nanoparticles / V. I. Dyachenko, O. A. Mel'nik, I. S. Bushmarinov et al. // Doklady Chemistry. – 2016. – Vol. 467. – No. 2. – P. 126–130.

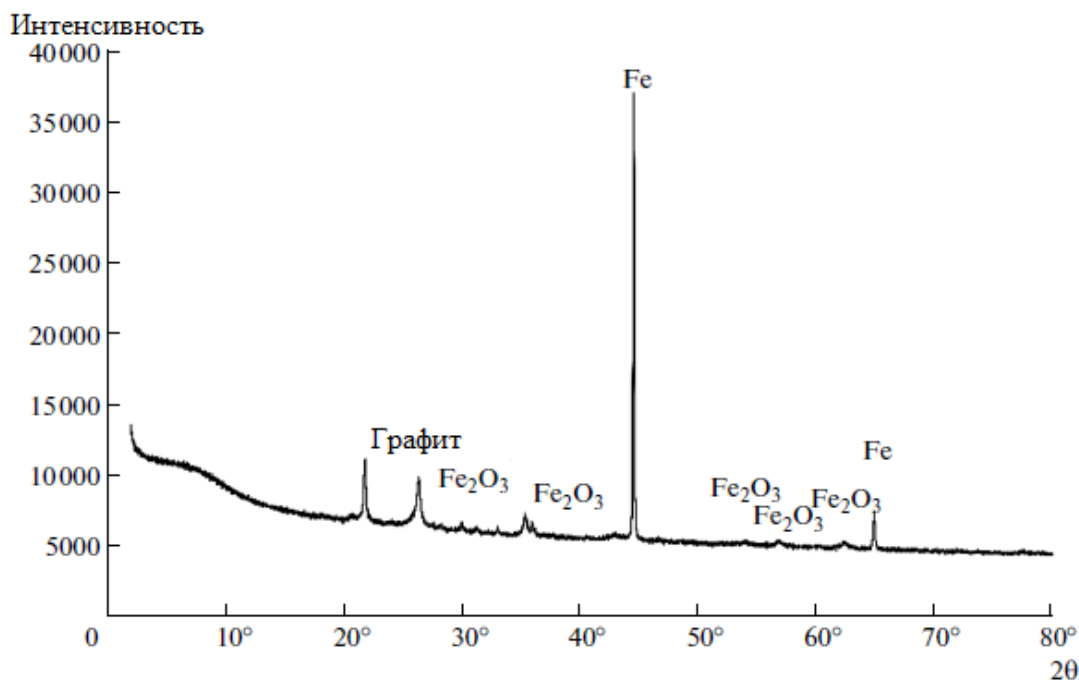


Рисунок 28. Данные рентгеноструктурного анализа композиционного материала пироуглерод-железо (0)⁷.

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).

Чтобы объяснить устойчивость материала к окислению кислородом воздуха, были сняты микрофотографии образца (метод просвечивающей электронной микроскопии, масштабные линейки 50 нм и 200 нм), приведенные на рисунке 29.

⁷ Dyachenko, V.I. A new methodology for producing pyrocarbon composites containing zerovalent iron nanoparticles / V. I.Dyachenko, O.A. Mel'nik, I. S. Bushmarinov et al.// Doklady Chemistry. – 2016. – Vol. 467. – No. 2. – P. 126–130.

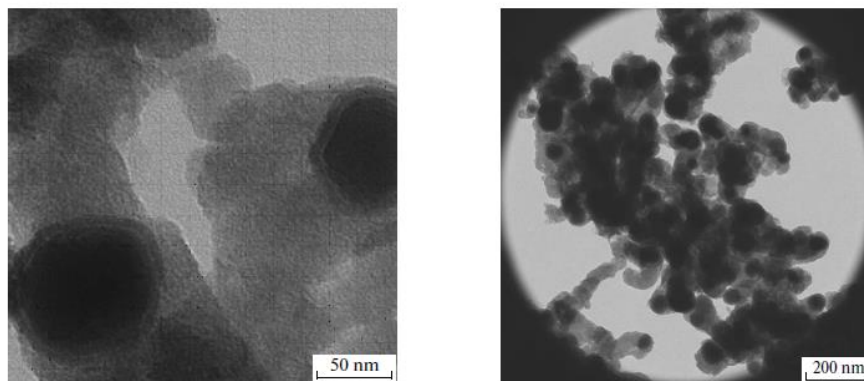


Рисунок 29. Микрофотографии композиционного материала: отдельные частицы (слева) и массивы частиц (справа)⁸.

На микрофотографиях образцов можно выделить три типа структур, обладающих различными плотностями: плотное ядро, окруженное менее плотной оболочкой, распределенное в массиве с небольшой плотностью. Исходя из этого, можно предположить, что в данном материале плотное ядро из металлического железа окружено оболочкой из оксидов железа, предохраняющей его от окисления кислородом воздуха. Толщина оксидной оболочки составляет менее 10 нм, что позволяет сохранить низкое удельное сопротивление материала (в виде прессованного порошка – $5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, что ниже удельного сопротивления лучших образцов графита, достигающего $8 \cdot 10^{-6}$ Ом·м).

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 (по методике, описанной в п. 2.5) 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

⁸ Dyachenko, V.I. A new methodology for producing pyrocarbon composites containing zerovalent iron nanoparticles / V. I.Dyachenko, O.A. Mel'nik, I. S. Bushmarinov et al.// Doklady Chemistry. – 2016. – Vol. 467. – No. 2. – P. 126–130.

железа (по массе) и 25% восстановленного оксида графита. Для этого брали навеску карбонильного железа марки Р-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 согласно п. 2.5.

Данные циклической вольтамперометрии суперконденсаторов на основе новых материалов приведены на рисунках 30 - 32.

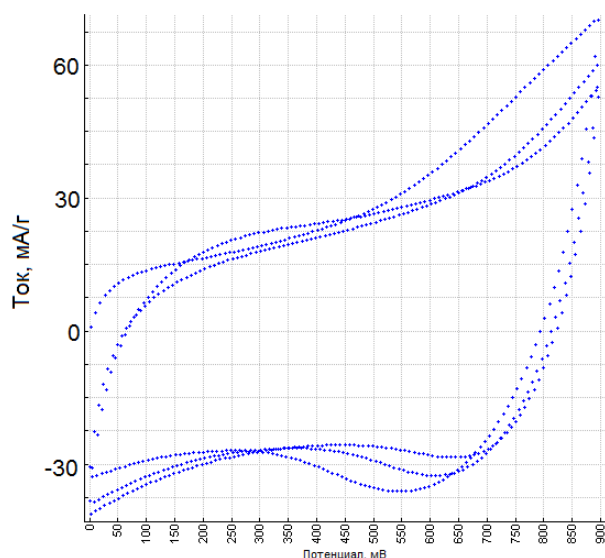


Рисунок 30. Результаты циклической вольтамперометрии суперконденсатора на основе *Fe@C(микро)*.

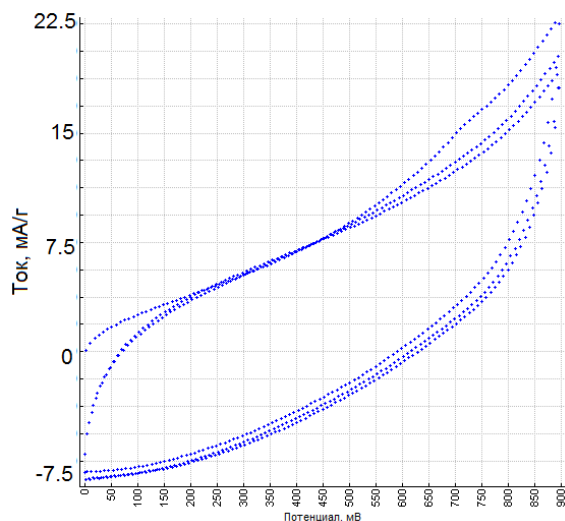


Рисунок 31. Результаты циклической вольтамперометрии суперконденсатора на основе $Fe@C(\text{нано})$.

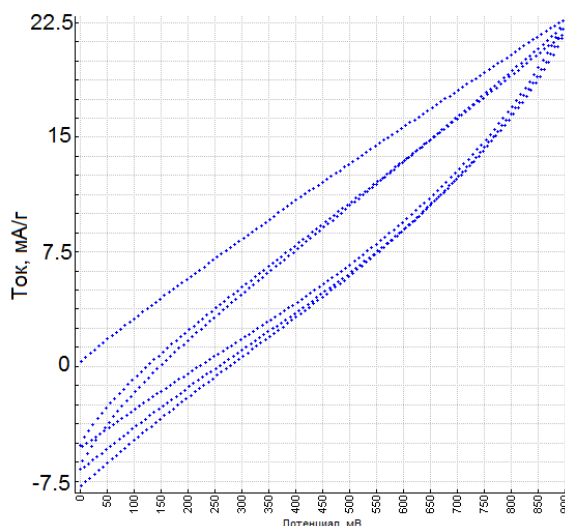


Рисунок 32. Результаты циклической вольтамперометрии суперконденсатора на основе $Fe \cdot BOГ$.

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.

Сравнительные характеристики (в пересчете на массу электрода и на объем ячейки) исследованных материалов приведены в таблице 10.

Таблица 10. 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	Расчетный средний диаметр пор, нм (цилиндр./щелевые)	Пов-ть по BET, м ² /г	Средний диаметр пор по методу ВЖ, нм
Fe@C №1 (микро)	36 (1.28)	0.35 (0.1)	80	1.2 / 1.1	100	1.9
Fe@C №2 (нано)	11 (0.17)	0.05 (0.01)	6.5	0.65 / 0.5	< 1	н/д
Fe-BOГ (микро)	1.4 (0.10)	0.008 (0.002)	14.5	4.8 / 6.8	н/д	н/д
BOГ (Хаммерса)	28 (0.41)	0.52 (0.02)	300	3.7 / 5.4	400	4.1
ТРГ	2.0 (0.08)	0.07 (0.007)	40	7.5 / 12.0	40	13.0
ME46103KN31	32 (0.6)	0.2 (0.03)	345	3.8 / 4.9	544	4.7

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.

4.3. Озонированные углеродные материалы с повышенной смачиваемостью электролитом

Поскольку доступность поверхности электрода для электролита оказывает большое влияние на емкость симметричного суперконденсатора, возникла необходимость увеличить гидрофильность используемых материалов. В гибридных суперконденсаторах на запас энергии наибольшее влияние оказывает окислительно-восстановительная активность катода. Для решения этих задач было предложено насыщение поверхности ВОГ сильно полярными группами, которое можно достичь путем вторичного окисления восстановленного оксида графита. Стоит отметить, что частичное восстановление оксида графита на практике является очень труднореализуемым процессом (нестехиометрическое соединение) и приводит к образованию плохо проводящих материалов (оксид графита – диэлектрик). Таким образом, контролируемое вторичное окисление ВОГ и других малослойных материалов является наиболее оптимальным методом получения кислородсодержащих углеродных материалов.

Была поставлена задача: разработать метод озонирования восстановленного оксида графита, увеличивающий адсорбционную активность материала, площадь поверхности и электрохимическую активность в системе гибридного суперконденсатора типа «литий-окисленный углеродный материал».

Известно, что процесс получения терморасширенного графита включает стадию интеркаляции – внедрения молекул кислот-окислителей (серной или азотной) между слоями углерода. После интеркаляции графит подвергается термоудару, что значительно увеличивает площадь поверхности материала.

Первая серия экспериментов по озонированию восстановленного оксида графита заключалась в обработке озоном в кипящем слое восстановленного оксида графита при различных температурах: -30°C , 0°C , $+30^{\circ}\text{C}$, $+60^{\circ}\text{C}$ в присутствии паров дымящей азотной кислоты или без них. Было высказано предположение, что озонирование, как экзотермическая реакция, позволит получить большую удельную поверхность у интеркалированных материалов по сравнению с

неинтеркалированными. Удельная адсорбционная активность образцов измерялась методом адсорбции Метиленового голубого из водного раствора, при этом отмечен тот факт, что ВОГ, озонированный при температуре 60 °С, окрашивает водную суспензию в желто-коричневый цвет, что наблюдается также у водных суспензий оксида графита. На рисунке 33 приведен график зависимости удельной поверхности образцов от температуры озонирования и наличия/отсутствия предобработки в парах азотной кислоты.

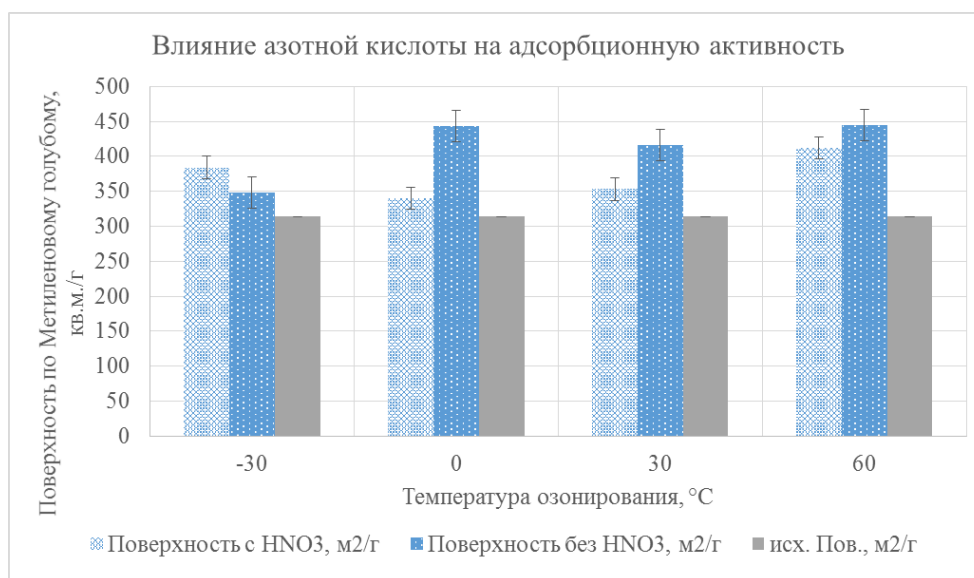


Рисунок 33. Результаты озонирования при различных температурах с насыщением и без насыщения азотной кислотой.

Результаты эксперимента свидетельствуют, что присутствие паров азотной кислоты в озонаторе снижает адсорбционную активность материала по отношению к Метиленовому голубому. Предполагается, что это связано с допированием углерода атомами азота, т.к. допированный азотом ВОГ (полученный из продуктов реакции оксида графита с органическими аминами) адсорбирует краситель даже слабее, чем исходный ВОГ.

Первые эксперименты по озонированию в токе газов показали, что реакция проходит неодинаково во всем объеме реакционной камеры, наблюдаются агломераты частиц, полученные продукты озонирования не отличаются постоянством свойств. Была выдвинута гипотеза, что реакция озонирования в виде

разбавленной 1% суспензии в растворителе позволит достичь равномерного озонирования всех микрочастиц углерода. Для проверки гипотезы озонирование проводили в трех различных растворителях: в тетрахлорметане и ацетонитриле при 0 °С, в воде при 93 °С, т.к. при комнатной температуре восстановленный оксид графита смачивается водой хуже, чем при нагревании. Озонирование проводили до тех пор, пока система поглощает озон.

После озонирования в растворителях были сняты ИК-спектры исследуемых материалов. На рисунках 32-34 приведены спектры восстановленного оксида графита, озонированного в тетрахлорметане (рисунок 34), ацетонитриле (рисунок 35) и в воде при высокой температуре (рисунок 36).

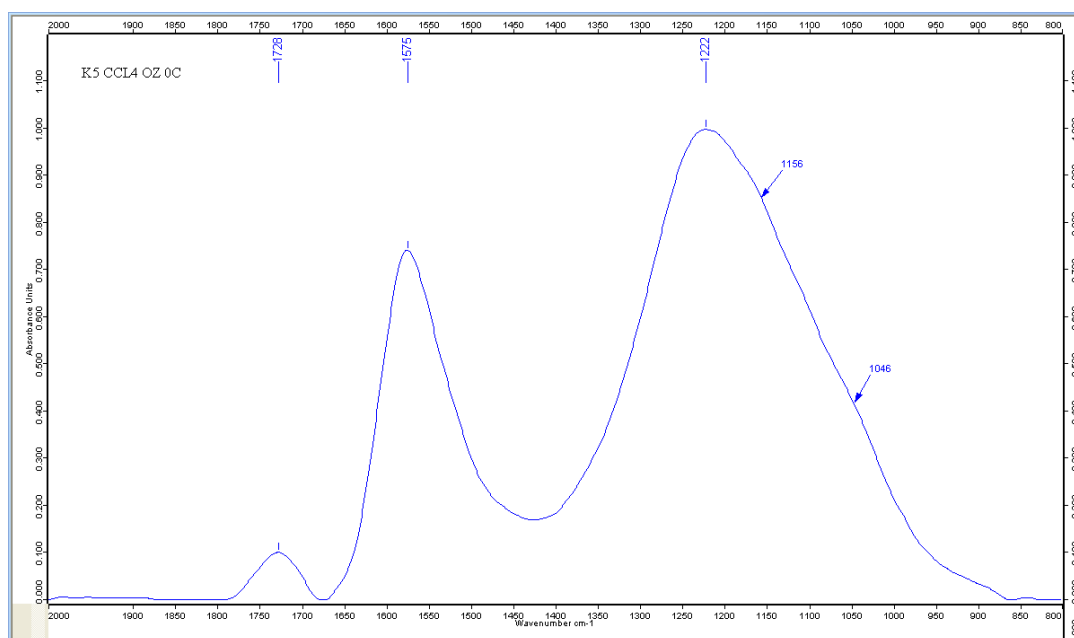


Рисунок 34. Спектр ВОГ, озонированного в суспензии в тетрахлорметане.

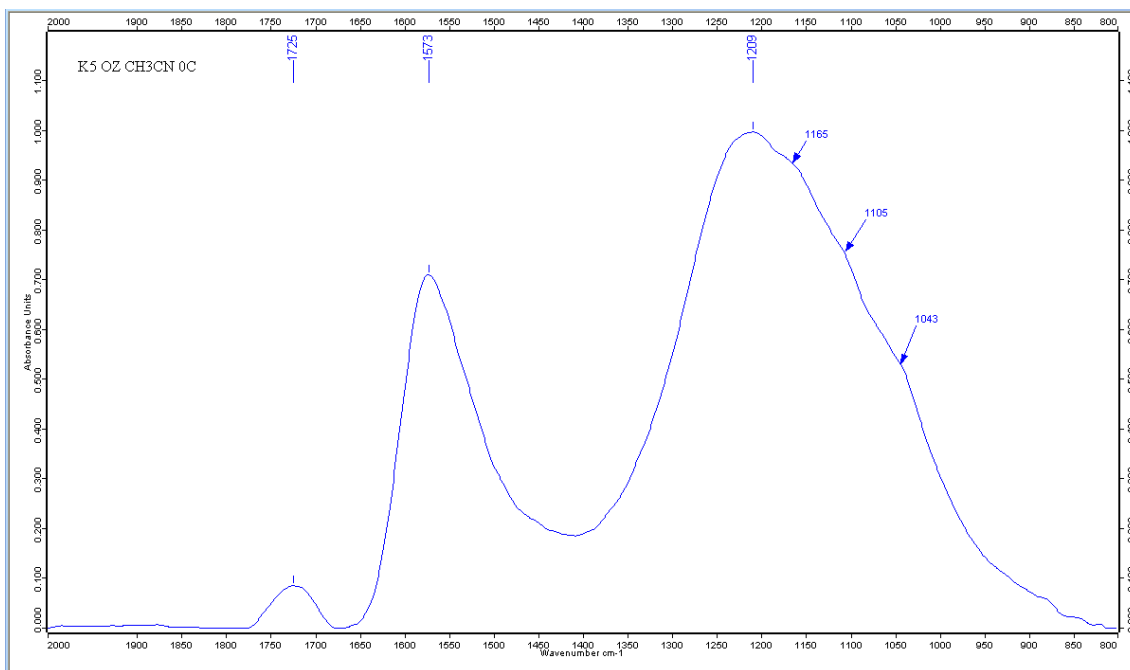


Рисунок 35. Спектр ВОГ, озонированного в суспензии в ацетонитриле.

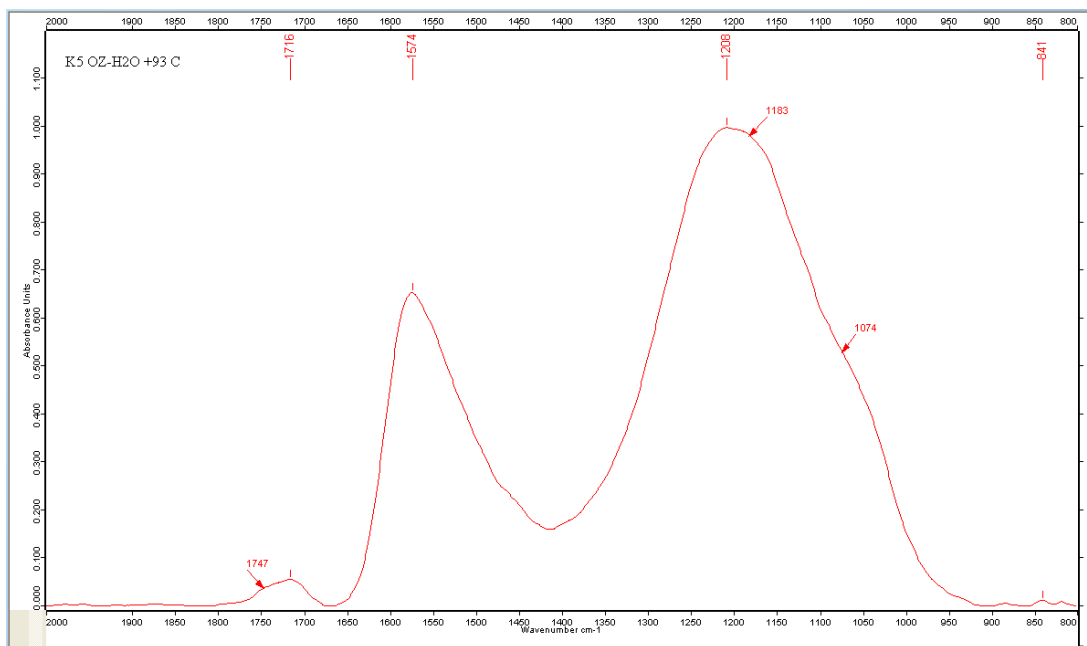


Рисунок 36. Спектр ВОГ, озонированного в водной суспензии.

При озонировании ВОГ в растворителях на ИК-спектрах озонированных материалов интенсивность полос $1720-1750\text{ см}^{-1}$ значительно ниже, чем интенсивность полос $1500-1600\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о низком содержании карбонильных и эпоксидных групп, мало отличающемся от исходного

восстановленного оксида графита. Данные материалы не представляют интереса в качестве электродов гибридных электрохимических систем типа «литий/графит+кислород», хотя и обладают большим сродством к полярным растворителям по сравнению с ВОГ, что оценивалось по времени расслоения водных суспензий данных материалов.

Для более эффективного озонирования углеродных материалов было решено проводить предварительную обработку в эксикаторе парами дымящей азотной кислоты. Такая обработка дает частичное предварительное окисление и интеркаляцию графитовых структур азотсодержащими группами, которые, как предполагается, будут замещаться на кислородсодержащие группы в процессе озонирования. Сам процесс озонирования в таком случае более эффективно проводить в кипящем слое в токе газов: несмотря на неоднородную обработку поверхности материала, экзотермическая реакция может проходить более полно из-за отсутствия отвода тепла в растворитель.

В дальнейшем процесс озонирования углеродных материалов проводился в две стадии по следующей схеме:

- навеску в 100 мг углеродного материала в открытом сосуде помещают в эксикатор, на дно которого наливают несколько граммов дымящей азотной кислоты. Эксикатор с углеродным материалом и кислотой выдерживают при комнатной температуре в течение суток. Регистрируют изменение массы образца, для различных образцов масса увеличивается на 20 – 80%;
- озонирование проводят в псевдооживленном слое в токе озono-кислородной или озono-воздушной смеси при температуре от -30 до +60°C. Если первая стадия была пропущена, на этом этапе в реакционную камеру запускают каталитическое количество концентрированной (дымящей) азотной кислоты. Процесс контролируют путем непрерывного измерения концентрации озона в реакторе. Завершенным процесс озонирования считается тогда, когда концентрация возвращается к значению, наблюдавшемуся до помещения углеродного материала в реактор, т.е. когда прекращается поглощение озона.

Полученные озониды углеродных материалов исследуются следующими методами:

- ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье – позволяет определить функциональные группы на поверхности материала;
- измерение электропроводности в пресс-форме под давлением – используется для сравнения с другими углеродными материалами и особенно с исходным материалом, на основе которого изготовлен озонид;
- адсорбция Метиленового голубого из водного раствора – определение доступности материала для электролита. Стоит отметить, что озониды углеродных материалов (особенно – полученные при 60 °С) проявляют заметную окислительно-восстановительную активность (аналогично антрахинону), поэтому интенсивность окраски раствора изменяется не только вследствие адсорбции красителя на поверхности углерода, но и вследствие образования окисленных бесцветных форм Метиленового голубого;
- измерение удельной емкости материала в симметричной ячейке в 0.5 М растворе сульфата натрия (аналогично описанной выше методике).

Данные ИК-спектроскопии показывают значительное изменение содержания функциональных групп; на рисунке 37 приведены ИК-спектры исходного ВОГ и ВОГ, озонированных при различных температурах.

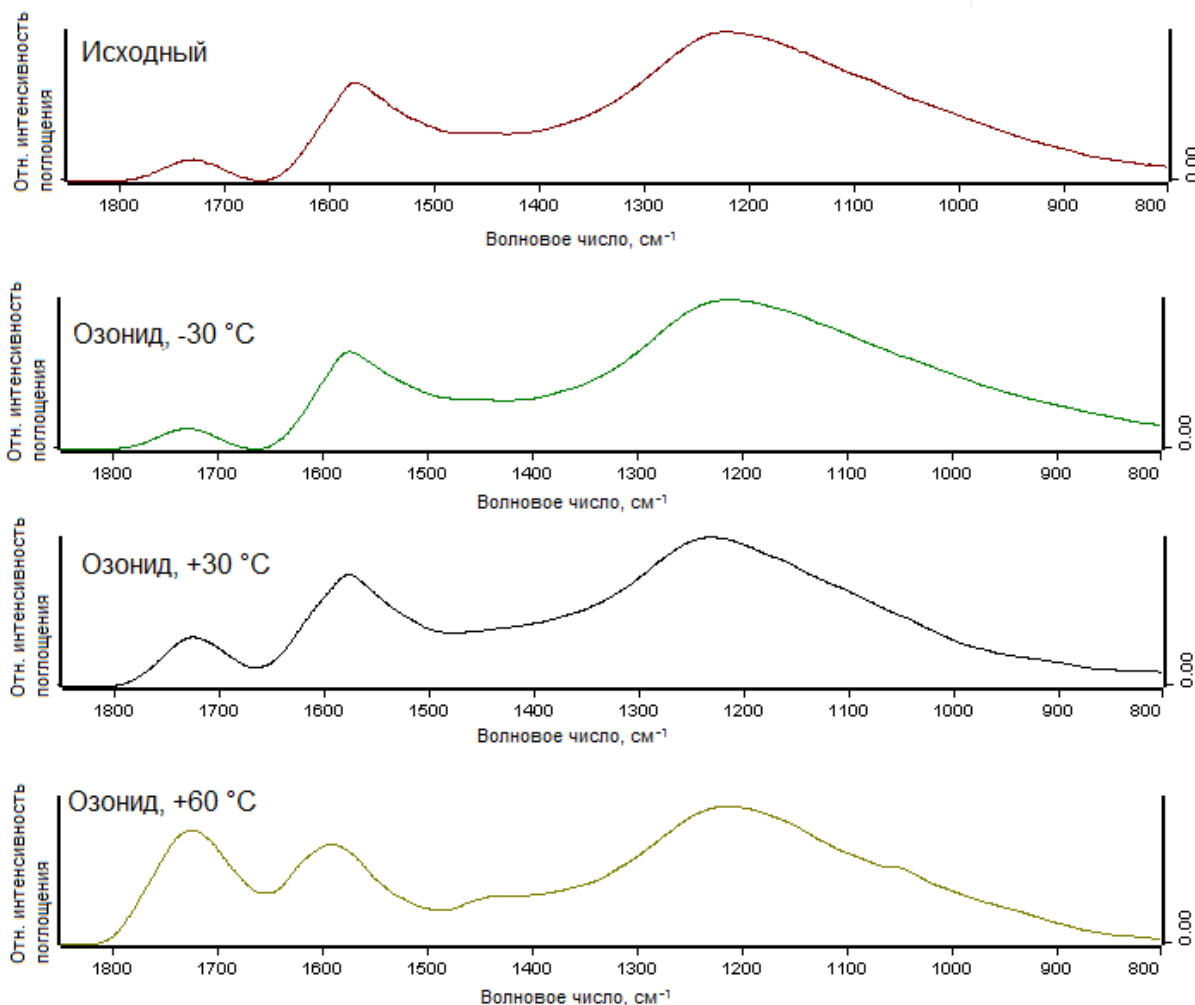


Рисунок 37. ИК-спектры углеродных материалов, озонированных в кипящем слое при различных температурах.

По данным ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что озонирование углеродных материалов при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ лишь незначительно увеличивает количество функциональных групп на поверхности. Материалы, озонированные при $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$, показывают наличие значительного количества карбонильных и эпоксидных групп на поверхности (линии $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$). Примечательно, что доля гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности увеличивается несущественно, т.е. обработка азотной кислотой с последующим озонированием позволяет увеличить именно количество карбонильных и эпоксидных групп, обладающих значительной реакционной способностью.

По методикам, описанным в пп. 2.5 и 3.1 настоящей работы (измерение удельной емкости и удельной поверхности по Метиленовому голубому) была исследована серия материалов, полученных путем озонирования восстановленного оксида графита при различных температурах (-30 °С, 0 °С, +30 °С) после обработки дымящей азотной кислотой, а также материал, подвергнутый обработке дымящей азотной кислотой без озонирования. Данная обработка увеличила как удельную адсорбционную поверхность материалов по Метиленовому голубому, так и удельную электрическую емкость в водном растворе электролита. Данные по озонидам ВОГ приведены для сравнения на одном графике с данными продуктов пиролиза рисовой шелухи. Данные измерений приведены на рисунке 38.

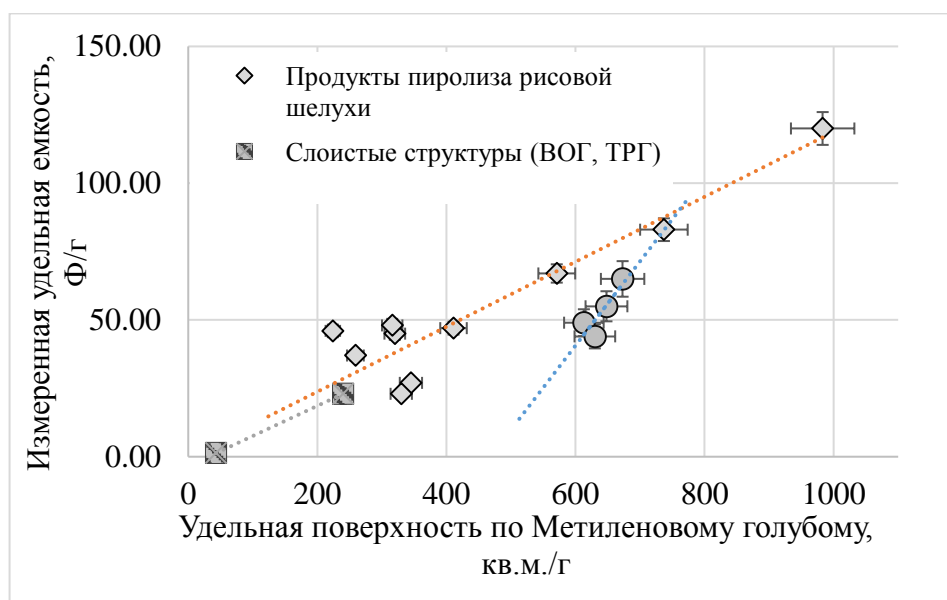


Рисунок 38. Сравнение озонидов ВОГ с исходным ВОГ и продуктами пиролиза рисовой шелухи.

Особенностью озонидов ВОГ является то, что на C/S диаграмме точки, соответствующие данному классу материалов, ложатся на прямую, не проходящую через точку (0;0), т.е. нулевая емкость соответствует ненулевой адсорбционной активности. Это может быть связано с окислительной активностью данных углеродных материалов, т.е. с их способностью переводить окрашенные формы Метиленового голубого в окисленные бесцветные лейко-формы (действие, аналогичное действию антрахинона). Относительно же исходного ВОГ продукты

его озонирования показывают практически удвоенные значения удельной емкости и удельной поверхности. Данное отличие может быть обусловлено наличием полярных групп на поверхности озонированного углеродного материала и, как следствие, лучшую смачиваемость материала электролитом. На рисунке 39 схематически показано, как смачиваемость или несмачиваемость материала электролитом может влиять на параметры суперконденсатора

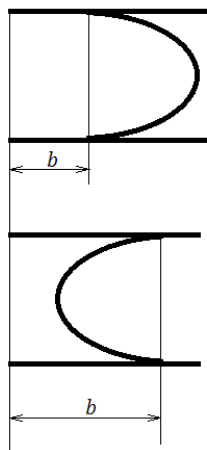


Рисунок 39. Влияние краевого угла на параметр b в модели щелевой пористости.

Смачивание электрода увеличивает поверхность, доступную для электролита и, как следствие, электрическую емкость материала

Для исследования материалов в электрохимической системе (фарадеевский процесс, асимметричный суперконденсатор) применяли трёхэлектродную схему измерений: анод и электрод сравнения изготавливали из литиевой фольги, в качестве активного катода брали навеску 10 мг исследуемого материала. Использовались различные электролиты на литиевой основе, как правило, – раствор гексафторофосфата или перхлората лития в органических растворителях (ацетонитрил, органические карбонаты, сульфолан и др., а также их смеси).

Исследования электрохимических параметров вторично окисленных углеродных материалов проводились в гальваностатическом режиме, значение тока выбиралось, исходя из массы активного углеродного материала электрода (200 мА/г, 1 А/г, 5 А/г). На рисунке 40 приведен удельный запас энергии ячеек на основе чистого ВОГ и на основе озонированной смеси двух ВОГ (производства

ИХФ РАН и Akkolab). Смесь двух марок ВОГ (2 части ВОГ ИХФ РАН и 1 часть ВОГ Akkolab) использовалась для увеличения электропроводности электрода. Выбор именно смеси обусловлен тем, что ВОГ производства Akkolab слабо поглощает озон и практически не уменьшает своей электропроводности, что оказывает влияние на электропроводность ячейки в целом.

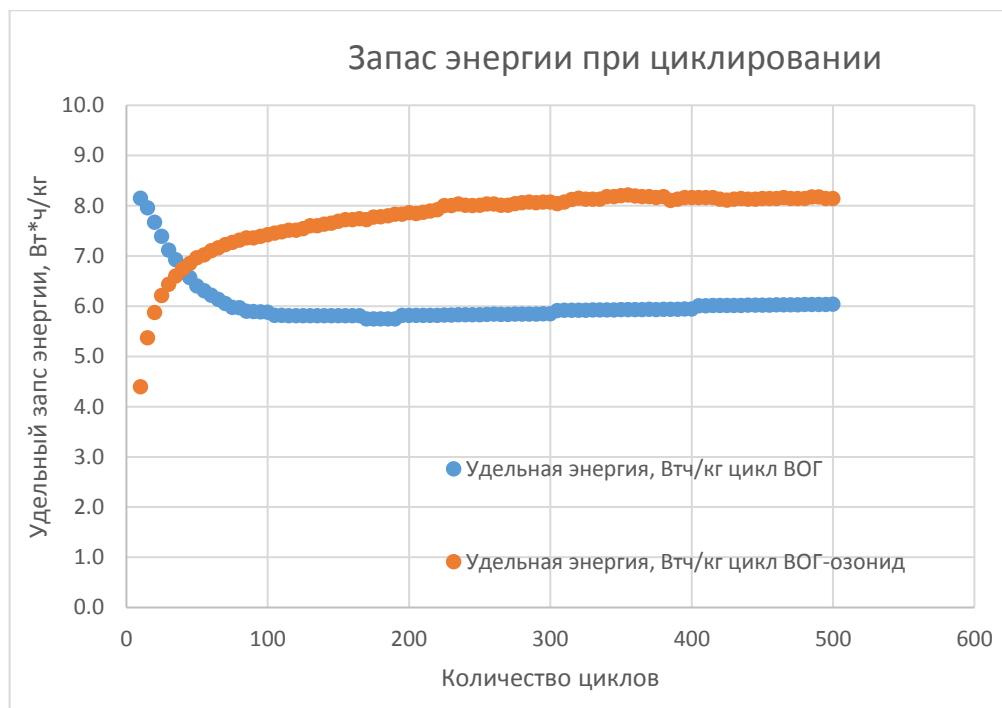


Рисунок 40. Сравнение удельной энергии гибридных суперконденсаторов на основе ВОГ и озонидов ВОГ (500 циклов).

Экспериментальные данные на большом количестве циклов показали, что озонированный ВОГ по сравнению с исходным обеспечивает на 33% больший удельный запас энергии (8 Вт·ч/кг против 6 Вт·ч/кг при достаточно большом токе в 5 А/г. Результаты измерений в гибридных суперконденсаторах подтверждают преимущества озонированных углеродных материалов над неозонированными; тем не менее, полученный результат нельзя однозначно отнести к эффектам увеличения доступности двойного слоя или окислительно-восстановительных реакций.

На основании вышеприведенных экспериментов можно сделать вывод, что озонированные углеродные материалы обладают более доступной поверхностью

по сравнению с неозонированными; эксперимент также показывает, что из всех углеродных материалов лучше всего озонируются производные восстановленного оксида графита и мелкодисперсные продукты пиролиза рисовой шелухи; часть материалов показывает значительное увеличение сопротивления, что делает их непригодными в качестве электродов суперконденсаторов.

Результаты исследований, описанные в данном разделе, опубликованы в [161].

Таким образом, для увеличения площади доступной для электролита поверхности электродного материала используется метод кросс-сшивки углеродного материала с 5-7% сверхсшитого полистирола в разбавленной суспензии. Такая обработка углеродного материала (на примере восстановленного оксида графита) позволяет увеличить удельную емкость суперконденсатора на 20% в водном растворе сульфата натрия и на 40% - в высокопотенциальном электролите, водном растворе полиаспартата лития.

В качестве электродного материала с повышенной электропроводностью были исследованы композиты пироуглерод-железо(0), получаемые посредством пиролиза ферроцензамещенных фторполимеров. Суперконденсаторы на основе данного композита обеспечивают повышенную удельную мощность в пересчете на объем ячейки (в 5 раз против ВОГ) и обладают удельной емкостью, на 20% превышающей удельную емкость ВОГ.

Для повышения смачиваемости поверхности электрода электролитом, а также для увеличения электрохимической активности углеродных материалов был разработан метод озонирования углеродных материалов в токе газов в кипящем слое. В симметричных схемах озонированный ВОГ обладает в 1.5 раза большей удельной емкостью по сравнению с неозонированным. В гибридных схемах (допированный углерод/литий) озонированный углеродный материал обладает на 33% большей удельной емкостью по сравнению с неозонированным. И озонированные, и неозонированные углеродные материалы в гибридных схемах

сохраняют свои энергетические характеристики на протяжении более 500 циклов зарядки-разрядки, что является практически значимым результатом.

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/см^3 и 0.1 Вт/см^3 для железосодержащих композитов против 0.41 Ф/см^3 и 0.02 Вт/см^3 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 $8 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$ и показывают деградацию не более, чем 25% на 1000 циклов работы в процессе многократной зарядки/разрядки.

Публикации

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

1. Бибиков С.Б. Особенности и применение ионисторов в электротехнике / С.Б. Бибиков, А.А. Мальцев, Б.В. Кошелев и др. // Практическая силовая электроника. – 2016. – Т. 3 (63). – С. 44 – 55. (ВАК)
2. Бибиков С.Б. Перспективные накопители энергии типа суперконденсаторов: принципы работы и применение в авиации и космической технике. / С.Б. Бибиков, 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)

Список сокращений

СК – суперконденсатор, ионистор, конденсатор двойного электрического слоя

ДЭС – двойной электрический слой

БЭТ, метод БЭТ – метод определения удельной поверхности, основанный на адсорбции жидкого азота

МГ, МВ – краситель Метиленовый голубой (Methylene Blue) из семейства фенотиазинов

ДМФА – диметилформамид

NEt_4^+ - катион тетраэтиламмония

EMIm^+ - катион этилметилимидазолия

ИЖ – ионные жидкости

ВОГ – восстановленный оксид графита, полученный по методу Хаммерса

ОГ - оксид графита, полученный по методу Хаммерса

CVD – осаждение из газовой фазы

ТРГ – терморасширенный графит

УВ – углеродные волокна

ЦВАМ – метод циклической вольтамперометрии

ВНН – метод Барретта – Джойнера – Халенды для определения среднего диаметра пор

C/S модель – физическая модель, связывающая удельную емкость и удельную поверхность электрода суперконденсатора

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

pDDA – полидиаллилдиметиламмоний хлорид

LiPAsp – полиаспартат лития

Fe@C – композиционные материалы на основе частиц железа(0), покрытые углеродным материалом

Список литературы

1. Miller J.R. Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation. // The Electrochemical Society Interface. / J.R. Miller, P. Simon // 2008. – Spring. – P. 31–32.
2. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors. New York: Scientific Fundamentals and Technological Applications. / B.E. Conway. // Kluwer Academic Plenum Publishers. – 1999. – p. 698.
3. Halper M.S. Supercapacitors: A Brief Overview. / M.S. Halper, J.C. Ellenbogen // McLean, Virginia, MITRE Nanosystems Group. – 2006. – March.
4. Cai J. High-Performance Supercapacitor Electrode Materials from cellulose-Derived Carbon Nanofibers. / J. Cai, H. Niu, Zh. Li et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 14946–14953.
5. Izadi-Najafabadi A. High-Power Supercapacitor Electrodes from Single-Walled Carbon Nanohorn/Nanotube Composite./ A. Izadi-Najafabadi, T. Yamada, D.N. Futaba et al. // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – No. 2. – P. 811–819.
6. Zhu Y. Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets. / Y. Zhu, M.D. Stoller, W. Cai et al.// ACS Nano. – 2010. – Vol. 4. – No. 2. – P. 1227–1233.
7. Tan Y.B. Graphene for supercapacitor applications. / Y.B. Tan, J.-M. Lee // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – P. 14814 – 14843.
8. Li J. Water bamboo-derived porous carbons as electrode materials for supercapacitors./ J. Li, Q. Wu // New Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 39. – P. 3859–3864.
9. Adinaveen T. Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass (rice straw) by two-stage procedure and its applications in supercapacitor electrodes. / T. Adinaveen, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya et al.// J. Mater. Cycles Waste Manag. – 2015. – Vol. 17. – P. 736–747.

10. 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.
11. 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.
12. Салем Р. Р. Теория двойного слоя./ Р.Р. Салем. // Москва: Физматлит. – 2003. – 103 с.
13. Шорникова О.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». / О.Н. Шорникова, Н.В. Максимова, В.В. Авдеев // Москва: Химический факультет МГУ им. Ломоносова. – 2010. – 52 с.
14. Ragone D. Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles. / D. Ragone // SAE Technical Paper 680453. – 1968. – 9 p.
15. Christen T. Theory of Ragone plots. / T. Christen, M.W. Carlen // Journal of Power Sources. – 2000. –Vol. 91. – P. 210–216.
16. Площадь. Статья. Математическая энциклопедия (в 5 томах). Т.4. Москва. – 1982.
17. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. / Б. Мандельброт // Москва: Институт компьютерных исследований. – 2002. – 656 с.
18. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular layers. / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60. – No. 2. – P. 309–319.
19. Fagerlund G. Determination of specific surface by the BET method/ G. Fagerlund // Matériaux et constructions., Vol. 6, No. 33, 1973.
20. Краснов К.С. Физическая химия. Издание третье, исправленное. В 2–х т. / К.С. Краснов. // Москва: Высшая школа. – 2001. – Т.2. – С. 53 – 59.

21. ГОСТ 13144–79. Графит. Методы определения удельной поверхности. ИПК Издательство стандартов. – 1999. – 7 с.
22. Demirbas E. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon / E. Demirbas, M. Kobya, M.T. Sulak // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99. – No. 12. – P. 5368–5373.
23. Liu T. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene / T. Liu, Y. Li, Q. Du et al.// *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2012. – Vol. 90. – P. 197–203.
24. Zhao M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by modified expanded graphite powder / M. Zhao, P. Liu // *Desalination*. – 2009. – Vol. 249. – P. 331–336.
25. Остапова Е. В. Определение удельной поверхности кокса по метиленовой сини. / Е. В. Остапова, Е.А. Макаревич // Кемерово: Издательский центр КузГТУ. – 2014. – 15 с.
26. Rubino R.S. The study of irreversible capacity in lithium–ion anodes prepared with thermally oxidized graphite / R.S. Rubino, E.S. Takeuchi // *Journal of Power Sources*. – 1999. – Vol. 81–82. P. 373 – 377.
27. Раздобреев Д.А. Спектры поглощения и константы диссоциации димерных форм тиазиновых красителей / Д.А. Раздобреев, Ю.Д. Лантух, А.В. Стряпков, С.Н. Пашкевич, Э.К. Алиджанов // *Вестник ОГУ*. – 2004. – Т.2. – С.144–146.
28. Yazdani O. Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis / O. Yazdani, M. Irandoust, J.B. Ghasemi et al.// *Dyes and Pigments*. – 2012. – Vol. 92. – No.3. – P.1031 – 1041.
29. Tafulo P.A.R. On the “concentration–driven” methylene blue dimerization / P.A.R. Tafulo, R.B. Queirós, G. González–Aguilar // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2009. Vol. 73. – P. 295–300.

30. Наянова Е.В. Редокс–свойства Метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей / Е.В. Наянова, Е.В. Елипашева, Г.М. Сергеев и др.// Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 2. – С. 154–160.
31. Мартынюк В.С. Вариабельность оптических свойств Метиленового синего в растворах неорганического полифосфата натрия как одна из причин метахромазии / В.С. Мартынюк, Е.Н. Громозова, И.В. Лукьяненко и др.// Физика живого. Т. 18, вып. 2. 2010. – С. 41 – 46.
32. Rafatullah M. Adsorption of methylene blue on low–cost adsorbents: A review / M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – No. 177. – P. 70–80.
33. Rahman M.A. Removal of Methylene Blue from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk / M.A. Rahman, S.M. Ruhul Amin, M.S. Alam // Dhaka Univ. J. Sci. – 2012. –Vol. 60. – No. 2. – P. 185–189.
34. Baybars A.F. Cationic Dye (Methylene Blue) Removal from Aqueous Solution by Montmorillonite / A.F. Baybars, C. Özmetin, M. Korkmaz // Bull. Korean Chem. Soc. – 2012. – Vol. 33. – No. 10.
35. Ramesha G.K. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes / G.K. Ramesha, A.V. Kumara, H.B. Muralidhara et al.// Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 361. – P. 270–277.
36. Yang S.–T. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide / S.–T. Yang, S. Chen, Y. Chang et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 359. – P. 24–29.
37. Pandey G.P. Graphene-Based All-Solid-State Supercapacitor with Ionic Liquid Gel Polymer Electrolyte / G.P. Pandey, A.C. Rastogi // MRS Proceedings. – 2012. – Vol. 1440.

38. Gao H. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. / H. Gao, K. Lian // RSC Adv. –2014. – Vol. 4. – P. 33091–33113.
39. Placin F. Organogel Electrolytes Based on a Low Molecular Weight Gelator: 2,3–Bis(n–decyloxy)anthracene. / F. Placin, J.-P. Desvergne, J.-C. Lassegues // Chem. Mater. –2013. – Vol. 13. – P. 117–121.
40. Мальцев А. А. Образование перекиси водорода при растворении хлоридов кальция и лития в воде / А. А. Мальцев, П. Н. Пилипенко // Материалы 54 научной конференции МФТИ, секция молекулярной физики. Москва–Долгопрудный–Жуковский, МФТИ. – 2011. –С. 174–175.
41. Домрачев Г. А. Механохимически активированное разложение воды в жидкой фазе / Г. А. Домрачев, Ю. Л. Родыгин, Д. А. Селивановский // Доклады Академии наук. – 1993 – Т. 329. – вып. 2. – Стр. 186–188.
42. Клосс А. И. Электрон–радикальная диссоциация и механизм активации воды. / А. И. Клосс // Доклады АН СССР. – 1988. –Т. 303. – вып. 6. – С. 1403–1407.
43. Манапова Л.З. Практическое руководство к лабораторным работам по физической и коллоидной химии. Для студентов геологического факультета. / Л.З. Манапова, А.Г. Зазыбин, М.А. Зиганшин // Казань. 2008.
44. Hart B. E. Electrochemical double layer capacitor/ B.E. Hart, R. M. Peekema //Грант US 3652902 A. 1969. – June 30.
45. Yoo J.J. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors / J.J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang et al. // Nano Letters. – 2011. – Vol. 11. – P. 1423–1427.
46. Yu G. Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO₂ Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping / G. Yu, L. Hu, N. Liu et al. // Nano Letters. – 2011. – Vol. 11. – P. 4438–4442.
47. Wang H. Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials / H. Wang, Y. Liang, T. Mirfakhrai et al.// Nano Research. – 2011. –Vol. 4. – No. 8. – P. 729–736.

48. Si W. Reduced graphene oxide aerogel with high-rate supercapacitive performance in aqueous electrolytes / W. Si, X. Wu, J. Zhou et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – Vol. 8. – No. 247.
49. Gores H. J. Nonaqueous electrolyte solutions: New materials for devices and processes based on recent applied research / H. J. Gores, J. M. G. Barthel // *Pure and Applied Chemistry*. – 1995. – Vol. 67. – No. 6. – P. 919–930.
50. Хилдридж Д. Неводные растворы. / Д. Хилдридж // Перевод из журнала *Electrochemical Techniques for inorganic chemists*. – 1969. – С. 67–116.
51. Черножук Т.В. Электрическая проводимость и ассоциация $\text{Bu}_4\text{NBPPh}_4$ в смесях пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном. / Т. В. Черножук, В. Ю. Дубовицкая, О. Н. Калугин // *Вісник Харківського національного університету*. – 2009. – Т. 17(40). – С. 189 – 193.
52. Mead D.J. Dependence of Conductance on Field Strength. I. Tetrabutylammonium Picrate in Diphenyl Ether at 50° / D.J. Mead, R.M. Fuoss // *Journal of American Chemical Society*. – 1939. – Vol. 61. – No. 8. – P. 2047 – 2053.
53. Muranaka T. Electric double layer capacitor. / Т. Muranaka, Н. Mori // Грант US4327400 А. 1980. – Jan 3/
54. Chi Y.-W. New Approach for High-Voltage Electrical Double-Layer Capacitors Using Vertical Graphene Nanowalls with and without Nitrogen Doping / Y.-W. Chi, C.-C. Hu, H.-H. Shen et al. // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16. – P. 5719 – 5727.
55. Johnson K.E. What's an Ionic Liquid? / K.E. Johnson // *The Electrochemical Society Interface*. – 2007. – Spring. – P. 38 – 41.
56. Barrer R.M. The viscosity of pure liquids. II. Polymerised ionic melts. / R.M. Barrer // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1943. – Vol. 39. – P. 59 – 67.
57. Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts / P. Walden // *Bulletin of Academical Science*. – 1914. – P. 405–422.

58. Chum H.L. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt / H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller et al.// *Journal of American Chemical Society*. – 1975. – No. 97 (11). – P. 3264–3265.
59. Wilkes J. S. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis / J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson et al. // *Inorganic Chemistry*. –1982. – No. 21 (3). – P. 1263–1264.
60. Tejwant S. Static Dielectric Constant of Room Temperature Ionic Liquids: Internal Pressure and Cohesive Energy Density Approach / S. Tejwant, K. Arvind // *J. Phys. Chem. B*. –2008. – Vol. 112. – P. 12968–12972.
61. Weingärtner H. The static dielectric permittivity of ionic liquids / H. Weingärtner // *Journal of Molecular Liquids*. – 2014. – Vol. 192. – P. 185–190.
62. Jarosik A. Conductivity of ionic liquids in mixtures / A. Jarosik, S.R. Krajewski, A. Lewandowski et al.// *Journal of Molecular Liquids*. – 2006. – Vol. 123. – P. 43–50.
63. Tsai W.-Y. Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from 50 to 80 C / W.-Y. Tsai, R. Lin, S. Murali et al. // *Nano Energy*. – 2013. Vol. 2. – No. 3. – P. 403 – 411.
64. Van Aken K.L. Formulation of Ionic-Liquid Electrolyte To Expand the Voltage Window of Supercapacitors / K.L. Van Aken, M. Beidaghi, Y. Gogotsi // *Angewandte Chemie: International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – No. 16.– April. – P. 4806 – 4809.
65. Chunping X. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications / X. Chunping, D. Sudipta, A.M. Balu et al.// *Chemical communications*. – 2015. –Vol. 51. – P. 6698 – 6713.
66. Tang, L. Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets / L. Tang, L. X. Xueming, R. Ji et al.// *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – P. 5676 – 5683.

67. Novoselov K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al.// *Science*. – 2004. – Vol. 306. – No. 5696. – P. 666 – 669.
68. Salvatierra R. Tri-layer graphene films produced by mechanical exfoliation of graphite. / R. Salvatierra, S. Domingues, M. Oliveira et al.// *Carbon*. – 2013. – Vol. 57. – P. 410 – 415.
69. Tomai T. Nanographene production from platelet carbon nanofiber by supercritical fluid exfoliation / T. Tomai, Y. Kawaguchi, I. Honma // *Applied Physics Letters*. – Vol. 100. – No. 23. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4726113>
70. Hummers W.S. Preparation of Graphitic Oxide / W.S. Hummers, R.E. Offeman // *Journal of American Chemical Society*. – 1958. – Vol. 80. – No. 6. – P. 1339.
71. Pu N.-W. Production of few-layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of graphite. / N.-W. Pu, C.-A. Wang, Y. Sung et al.// *Materials Letters*. – 2009. – Vol. 63. – No. 23. – P. 1987 – 1989.
72. Koziol K. Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD method / K. Koziol, B.O. Boskovic, N. Yahya // *Carbon and Oxide Nanostructures*. – 2010. – Vol.5. – P. 23–49.
73. Che G. Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method / G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin et al.// *Chemistry of Materials*. – 1998. – Vol. 10. – No. 1. – P. 260 – 267.
74. Cantoro M. Catalytic Chemical Vapor Deposition of Single-Wall Carbon Nanotubes at Low Temperatures / M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana et al.// *Nano Letters*. – 2006. – Vol. 6. – No. 6. – P. 1107–1112.
75. Chow L. Fullerene formation during production of chemical vapor deposited diamond / L. Chow, H. Wang, S. Kleckley et al. // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 66. – No. 4. – P. 430 – 432.

76. Zhang Y. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications / Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou // *Accounts of chemical research*. – 2013. – Vol. 46. – No. 10. – P. 2329–2339.
77. Sun J. Direct Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene on Insulating Substrates / J. Sun, Y. Zhang, Zh. Liu // *Chemistry of nanomaterials*. – 2016. Vol. 2. – P. 9 – 18.
78. Park J. Selective growth of graphene in layer-by-layer via chemical vapor deposition / J. Park, H. An, D.-C. Choi et al. // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8. – P. 14633–14642.
79. Chi Y.W. New Approach for High-Voltage Electrical Double-Layer Capacitors Using Vertical Graphene Nanowalls with and without Nitrogen Doping / Y.W. Chi, C.C. Hu, H.H. Shen et al. // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16. – P. 5719 – 5727.
80. Brodie B.C. On the Atomic Weight of Graphite / B.C. Brodie // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1859. –Vol. 149. – P. 249 – 259.
81. Dreyer D.R. The chemistry of graphene oxide / D.R.Dreyer, S.Park, C.W.Bielawski et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2010. –Vol. 39 – P. 228 – 240.
82. Shahriary L. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach / L. Shahriary, A.A.Athawale // *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*. – 2014. – Vol. 2. – No. 1.
URL:
<http://pdfs.semanticscholar.org/ce1c/998e6424e6080825b009d0aebba21d96d715.pdf>
83. Song J. Preparation and Characterization of Graphene Oxide / J.Song, X.Wang, C.-T.Chang // *Journal of Nanomaterials*. – 2014. URL:
<http://dx.doi.org/10.1155/2014/276143>
84. Cote L.J. Graphene oxide as surfactant sheets / L.J. Cote, J. Kim, V.C. Tung et al. // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 83. – No. 1. – P. 95 – 110.
85. Thickett S.S. Graphene oxide (GO) nanosheets as oil-in-water emulsion stabilizers: Influence of oil phase polarity / S.S. Thickett, P.B. Zetterlund // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. –Vol. 442. – P. 67 – 74.

86. Fei X. Preparation and Application of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Modified Graphene Oxide / X. Fei, L. Xia, M. Chen et al. // *Materials*. – 2016. – Vol. 9. – No. 731. – URL: <http://doi.org/10.3390/ma9090731>
87. Herrera-Alonso M. Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes / M.Herrera-Alonso, A.A.Abdala, M.J. McAllister et al.// *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – No. 21. – P. 10644 – 10649.
88. Parvez K. Exfoliation of graphene via wet chemical routes / K.Parvez, S.Yang, X. Feng et al.// *Synthetic Metals*. – 2015. – Vol. 210. – P. 123 – 132.
89. Liao K.-H. Aqueous Only Route toward Graphene from Graphite Oxide / K.-H. Liao, A. Mittal, S. Bose et al./ *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5. – No. 2. – P. 1253 – 1258.
90. Lin Z. Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide / Z. Lin, Y. Yao, L. Zh. et al.// *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – No. 35. – P. 14819 – 14825.
91. Lerf A. Structure of Graphite Oxide Revisited / A. Lerf, H. He, M. Forster et al.// *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 4477 – 4482.
92. Szabó T. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides / T. Szabó, O.Berkesi, P. Forgó et al.// *Chemistry of Materials*. –2006. – Vol. 18. – No. 11. – P. 2740 – 2749.
93. Peng S. Surface Modification of Graphene Oxide by Carboxyl-Group: Preparation, Characterization, and Application for Proteins Immobilization / S. Peng, C. Liu, X. Fan // *Integrated Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 163. – No. 1. – P. 42 – 53.
94. Rani J. R. Epoxy to Carbonyl Group Conversion in Graphene Oxide Thin Films: Effect on Structural and Luminescent Characteristics / J. R. Rani, J. Lim, J. Oh et al.// *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 19010 – 19017.
95. McAlliste, M.J. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite / M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson et al.// *Chemistry of Materials*. – 2007. – Vol. 19. – No. 18. – P. 4396 – 4404.

96. Li Y. Preparation of reduced graphite oxide with high volumetric capacitance in supercapacitors / Y. Li, D. Zhao // *Chemical Communication*. – 2015. – Vol. 26. – No. 51. – P. 5598 – 5601.
97. Lobato B. Reduced graphite oxide in supercapacitor electrodes / B. Lobato, V. Vretenár, P. Kotrusz et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 446. – P. 203 – 207.
98. Gudkov M.V. Electrically Conductive Nanocomposites with Segregated Structure Based on Poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) and Reduced Graphene Oxide / M.V. Gudkov, N.G. Ryvkina, A.Ya. Gorenberg et al. // *Doklady Physical Chemistry*. – 2016. – Vol. 466. – P. 1 – 3.
99. Li H. Enhanced electrical conductivity and mechanical property of SBS/graphene nanocomposite / H. Li, S. Wu, J. Wu et al. // *Journal of Polymer Research*. – 2014. – Vol. 21. – No. 456. URL: <http://doi.org/10.1007/s10965-014-0456-x>
100. Kim H. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity / H. Kim, Y. Miura, C.W. Macosko // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22. – P. 3441 – 3450.
101. Guimont A. Viscoelasticity of Graphite Oxide-Based Suspensions in PDMS / A. Guimont, E. Beyou, G. Martin et al. // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – P. 3893 – 3900.
102. Konios D. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide / D. Konios, M.M. Stylianakis, E. Stratakis et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 430. – P. 108 – 112.
103. Чич С.К. Пиролиз как оптимальный метод утилизации отработанных автомобильных шин / С.К. Чич // *Новые технологии*. – 2009. – Т. 3. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/piroliz-kak-optimalnyy-metod-utilizatsii-otrabotannyh-avtomobilnyh-shin>

104. Кузьмина Р.И. Пирогенетическая переработка некоторых древесных отходов и отходов лущения семян / Р.И. Кузьмина, С.Н. Штыков, К.Е. Панкин и др. // Химия растительного сырья. – 2010. – Т. 3. – С. 61 – 65.
105. Шурупов С.В. Закономерности образования дисперсного углерода при изотермическом пиролизе углеводородного сырья / С.В. Шурупов // Газохимия. – 2009. Т. 5 (9) – С. 64 – 72.
106. Синани И.Л. Формирование герметизирующего пироуглеродного покрытия на несущей основе из углеродного композиционного материала / И.Л. Синани, В. М. Бушуев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2012. Т. 14. – Вып. 3. – С. 50 – 54.
107. Небольсин В. А. Рост углеродных нанотрубок в процессе каталитического пиролиза углеводородов / В. А. Небольсин, А. Ю. Воробьев, М. Ю. Чайка // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. Т. 8. – Вып. 7–2. – С. 88 – 90.
108. Саенко Н.С. Строение и магнитные свойства многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим пиролизом метана / Н.С.Саенко, А.М. Зиатдинов // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2012. – Т. 5 (165). – С. 41 – 49.
109. Савельева Ю. Р. Получение активного угля из скорлупы кедрового ореха /Ю. Р. Савельева, А. Н. Кряжов, М. С. Богомолов и др. // Химия растительного сырья. – 2003. – Т. 4.– С. 61 – 64.
110. Касьянов Г. И. Производство активного угля из скорлупы косточек плодовых культур и его регенерация / Г. И. Касьянов, И. Нематуллаев, И.А. Палагина, С. В. Золотокопова // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 1996. – Т. 5-6. – 1996. – С. 87.
111. Pandolfo A.G. Carbon properties and their role in supercapacitors / A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp // Journal of power Sources. – 2006. – Vol. 157. – P. 11 – 27.

112. Khan S. Synthesis and characterization of acrylic resin/activated carbon composites / S. Khan, M. Arora, C. Puri et al. // *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. – 2014. – Vol. 52. – P. 251 – 254.
113. Ao G. Properties of Activated Carbon Blacks Filled SBR Rubber Composites / G. Ao, Q. Hu, M.-S. Kim // *Carbon Letters*. – 2008. – Vol. 9. – No. 2. – P. 115 – 120.
114. Графитовая фольга "Графлекс". ТУ 5728–001–50187417–99. – 1999.
115. Прокладки уплотнительные из терморасширенного графита. ТУ 5728–006–12058737–2005. – 2005. – Закрытое акционерное общество "Новомет – Пермь", Пермь.
116. Под редакцией Паффенгольца К.Н. и др. Геологический словарь: в 2–х томах. – 1978. – Москва: Недра.
117. Hirematha N. Recent Developments in Carbon Fibers and Carbon Nanotube–Based Fibers: A Review / N. Hirematha, J.Mays, G. Bhat // *Polymer Reviews*. – 2016. – P. 339 – 368.
118. Chand S. Review Carbon fibers for composites / S. Chand // *Journal of material science*. – 2000. – Vol. 35. – P. 1303 – 1313.
119. Ibrahim K.S. Carbon nanotubes–properties and applications: a review / K.S. Ibrahim // *Carbon Letters*. – 2013. Vol. 14. – No. 3. – P. 131 – 144.
120. Eatemadi A. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications / A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – Vol. 9. – No. 393. URL: <http://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393>
121. Зуев В.В. Физика и химия полимеров. Учебное пособие. / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович // 2010. – Санкт–Петербург: СПбГУ ИТМО. – 48 с.
122. Davankov V.A. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene the first representative of a new class of polymer networks / V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa // *Reactive Polymers*. – 1990. – Vol. 13. – P. 27 – 42.
123. Davankov V.A., Pastukhov A.V., Tsyurupa M. – P. Unusual Mobility of Hypercrosslinked Polystyrene Networks: Swelling and Dilatometric Studies / //

- Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 2000. – Vol. 38. – P. 1553 – 1563.
124. Aria A.I. Reversible Tuning of the Wettability of Carbon Nanotube Arrays: The Effect of Ultraviolet/Ozone and Vacuum Pyrolysis Treatments / A.I. Aria, M. Gharib// Langmuir. – 2011. Vol. 27. – P. 9005 – 9011.
125. Kuila T. Facile Method for the Preparation of Water Dispersible Graphene using Sulfonated Poly(ether–ether–ketone) and its Application as Energy Storage Materials / T. Kuila, A.K. Mishra, P. Khanra et al. // Langmuir. – 2012. – Vol. 28. – P. 9825 – 9833.
126. Дьячкова Т.П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. / Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев // 2013. –Москва: Издательский дом "Спектр". 152 с.
127. Guan C. Iron Oxide–Decorated Carbon for Supercapacitor Anodes with Ultrahigh Energy Density and Outstanding Cycling Stability / C. Guan, J. Liu, Y. Wang et al. // ACS Nano. – 2015. – Vol. 9. – No. 5. – P. 5198 – 5207.
128. Pal P.P. Dry Functionalization and Doping of Single–Walled Carbon Nanotubes by Ozone / P.P. Pal, T. Larionova, I.V. Anoshkin et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – P. 27821 – 27828.
129. Hwang J.Y. Direct preparation and processing of graphene/RuO₂ nanocomposite electrodes for high–performance capacitive energy storage / J.Y. Hwang, M.F. El-Kady, Y. Wang et al.// Nano Energy. – 2015. – Vol. 18. – P. 57 – 70.
130. Wang N. Binder–Free Manganese Oxide/Carbon Nanomaterials Thin Film Electrode for Supercapacitors / N. Wang, C. Wu, J.Li et al. // ACS Applied Material Interfaces. – 2011. Vol. 3. – P. 4185–4189.
131. Chen X. Anthraquinone on Porous Carbon Nanotubes with Improved Supercapacitor Performance / X. Chen, H. Wang, H. Yi et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – P. 8262 – 8270.

132. Faranda R. A new parameters identification procedure for simplified double layer capacitor two-branch model / R. Faranda // *Electric Power Systems Research*. 2010. – Vol. 80. – P. 363 – 371.
133. Adekunle A. S. Supercapacitive Properties of Symmetry and the Asymmetry Two Electrode Coin Type Supercapacitor Cells Made from MWCNTS/Nickel Oxide Nanocomposite. / A. S. Adekunle, K.I. Ozoemena, B.B. Mamba et al. // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2011. – Vol. 6. – P. 4760 – 4774.
134. Zhang J. Supercapacitor Electrodes Derived from Carbon Dioxide / J. Zhang, J.W. Lee // *ACS Sustainable Chemistry Engineering*. – 2014. – Vol. 2. – P. 735 – 740.
135. Деспотули А.Л. Создание новых типов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники / А.Л. Деспотули, А.В. Андреева // *Микросистемная техника*. – 2003. – Т. 11.
136. Kotz R. Principles and applications of electrochemical capacitors / R. Kotz, M. Carlen // *Electrochimica Acta*. – 2000. – No. 45. – P. 2483–2498.
137. Никонов Г.К. / Никонов, Г.К., Бурковская Л.Ф., Артамонова Н.А. и др. // *Гидрол. и лесохим. пром.* – 1990. – Т. 7. – С. 18.
138. Елецкий П.М. Текстуры и поверхностные свойства углерод-кремнеземных наноконкомпозитных материалов, получаемых карбонизацией высокозольного растительного сырья в кипящем слое катализатора / П.М. Елецкий, В.А. Яковлев, В.В. Каичев и др. // *Кинетика и катализ*. – 2008. – Т. 49. – Вып. 2. – С. 321 – 328.
139. Елецкий П.М. Текстуры и адсорбционные свойства микропористых аморфных углеродных материалов, полученных методом химической активации карбонизированной высокозольной биомассы / П.М. Елецкий, В.А. Яковлев, В.Б. Фенелонов и др. // *Кинетика и катализ*. – 2008. – Т. 49. Вып. 5. – С. 741 – 753.

140. Gudkov M.V. EPR Study of Graphite oxide thermal reduction: the evolution of paramagnetism and conductivity / M.V. Gudkov, V.P. Melnikov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2016. – Vol. 7. – No. 1. – P. 244 – 252.
141. 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.
142. 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.
143. Квашнина Н.В. Времена жизни возбужденных состояний моно- и димерных форм органического красителя Метиленового голубого / Н.В. Квашнина, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов и др. // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика*. – 2006. Т. 1. – С. 33 – 37.
144. Наянова Е.В. Редокс-свойства Метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей / Е.В. Наянова, Е.В. Елипашева, Г.М. Сергеев и др. // *Аналитика и контроль*. – 2015. – Т. 19. – Вып. 2. – С. 154 – 160.
145. Yazdani O. Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis / O. Yazdani, M. Irandoust, J.B. Ghasemi et al. // *Dyes and Pigments*. 2012. – Vol. 92. – P. 1031 – 1041.
146. Zhao M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by modified expanded graphite powder / M. Zhao, P. Liu // *Desalination*. – 2009. – Vol. 249. – No. 1. – P. 331 – 336.

147. Fil B.A. Cationic Dye (Methylene Blue) Removal from Aqueous Solution by Montmorillonite / B.A. Fil, C. Özmetin, M. Korkmaz // Bull. Korean Chem. Soc. – 2012. – Vol. 33. – P. 3184 – 3190.
148. Yang Sh.-T. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide / Sh.-T. Yang, Sh. Chen, Y. Chang et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 359. – No. 1. – P. 24 – 29.
149. Ji H. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors / H. Ji, X. Zhaow, Zh. Qiao et al. // Nature communications. – 2014. – Vol. 5: 3317. URL: <http://doi.org/10.1038/ncomms4317>
150. Huang J. Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes. / J. Huang, B.J. Sumpter, V.A. Meunier // Chemistry – A European Journal. – 2008. – Vol. 14. – No. 22. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200800639>
151. Yeletsky P.M. Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk / P.M. Yeletsky, V.A. Yakovlev, M.S. Mel'gunov et al. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – Vol. 121. – P. 34 – 40.
152. Eletskaa P. M. Modern approaches to the production of carbon materials from vegetable biomass / P. M. Eletskaa, V. A. Yakovlev, V. N. Parmon // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2011. – Vol. 47. – No. 3. – P. 133 – 147.
153. Мальцев А.А. Измерение поверхности микропористых углеродных материалов для суперконденсаторов методом адсорбции Метиленового голубого. / А.А. Мальцев, С.Б. Бибииков // Сборник тезисов XIV Ежегодной молодежной конференции «ИБХФ РАН – ВУЗЫ». – С. 269 – 272.
154. Мальцев А.А. Новые композиционные материалы на основе сверхсшитого полистирола и восстановленного оксида графита в качестве электродов суперконденсаторов / А.А. Мальцев, С.Б. Бибииков, М.П. Цюрупа и др. // Сборник тезисов XV Ежегодной молодежной конференции «ИБХФ РАН – ВУЗЫ». – 2016. – С. 90 – 94.

155. Гольдберг В. М. Регулирование твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты / В. М. Гольдберг, С. М. Ломакин, А. В. Тодинова и др. // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 429. – Вып. 5. – Р. 627 – 630.
156. Goldberg V. M. Kinetic parameters for solid–phase polycondensation of L–aspartic acid: Comparison of thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimetry data / V. M. Goldberg, A. V. Todinova, A. N. Shchegolikhin et al. // Polymer Science Series B. – 2011. – Vol. 53. – No. 1-2. – P. 10 – 15.
157. 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.
158. Mel'nik O. A. Synthesis and Physicochemical Properties of (Co)polymers based on 1–Trifluoromethyl–1–ferrocenyl–2,2,2–trifluoroethyl Methacrylate / O. A. Mel'nik, V. I. Dyachenko, L.N. Nikitin et al. // Doklady Chemistry. – 2012. – Vol. 443. – No. 2. – P. 107 – 110.
159. Mel'nik O. A. New Polymers and Copolymers Based on 1–Trifluoromethyl–1–ferrocenyl–2,2,2–trifluoroethyl methacrylate / O. A. Mel'nik, V. I. Dyachenko, L.N. Nikitin et al. // Polymer Science, Ser. A. – 2013. – Vol. 55. – No. 11. – P. 625–630.
160. Dyachenko V.I. A new methodology for producing pyrocarbon composites containing zerovalent iron nanoparticles / V. I. Dyachenko, O.A. Mel'nik, I. S. Bushmarinov et al. // Doklady Chemistry. – 2016. – Vol. 467. – No. 2. – P. 126–130.
161. 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.