

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Табаров Фаррух Саадиевич

Получение и свойства волокнистых углеродных материалов для электродов суперконденсаторов

05.16.09 – Материаловедения (металлургия).

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: Астахов Михаил Васильевич,
доктор химических наук
профессор, заведующий кафедрой
физической химии НИТУ «МИСиС»

Москва – 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В силу изменения климата, а также сокращения запасов ископаемых углеводородов в мире происходит глобальный сдвиг в сторону поиска альтернативных источников энергии. Параллельно поиску источников электрической энергии ведутся также разработки по хранению её в энергосберегающих устройствах, одними из которых являются высокочастотные электрохимические конденсаторы - суперконденсаторы (СК), являющиеся наиболее перспективными устройствами для хранения энергии в силу их высокой плотности мощности ($> 10 \text{ кВт/кг}$), быстрой зарядки-разрядки и длительной стабильности в процессе эксплуатации ($> 10^5$ циклов).

Исследования с целью повышения энергоемкости и мощности СК ведутся в двух направлениях: разработка многокомпонентных органических электролитов для расширения диапазона рабочего напряжения, в том числе электролитов на основе ионных жидкостей; и увеличение мощностных характеристик СК в первую очередь за счет электродных материалов.

Одним из основных частей электрохимических конденсаторов (ЭХК) является материал, из которого изготовлены электроды. Электрическая емкость СК сильно зависит от удельной площади поверхности, формы и размера пор электродных материалов. В настоящее время для создания электродов СК используются материалы на основе углерода с большой площадью поверхности: активированные угли, углеродные волокна и нанотрубки, графен или композиты на их основе. Активированные угли, с учетом небольшой стоимости по сравнению с другими материалами, является наиболее распространенным материалом для создания электродов для СК. С целью увеличения энергоемкости СК ведутся также разработки по внедрению новых синтетических материалов, которые могли бы заменить традиционные активированные угли.

На сегодняшний день основным направлением в области получения электродных материалов для СК является поиск дешевого высококачественного сырья для синтеза углеродного материала с высокоразвитой поверхностью. В этом русле ведутся исследования по использованию биологических отходов, а также отходов полимерных производств, с целью получения таких углеродных материалов. Разными исследователями получено большое количество углеродных материалов из скорлупы коксового ореха, косточек миндаля, и другого сырья. В зависимости от типа исходного

сырья получают углеродные материалы различной морфологии с разными размерами и структурой пор, которые оказывают существенное влияние на характеристики СК.

Для получения углеродных пористых материалов с оптимальной структурой пор возникает необходимость детально изучать факторы, которые влияют на образование двойного электрического слоя и, как следствие, на электрофизические и эксплуатационные характеристики СК. Процесс образования пористой структуры желательно отслеживать на всех стадиях технологического процесса, начиная от синтеза и активации углеродных материалов и заканчивая изготовлением электродов и СК на их основе. В связи с этим установление закономерностей, которые влияют на условия синтеза углеродных материалов, и на их пористую структуру и эксплуатационные характеристики СК является актуальной научной и практической задачей.

Цель работы Изготовление электродных материалов из органических полимерных волокон, растительного сырья, а также углеродных нановолокон для исследования электрохимических параметров ячеек суперконденсаторов на их основе с использованием органических электролитов.

В соответствии с этим решались **следующие задачи:**

Исследования адсорбционных характеристик, таких как удельная поверхность, объем микро и мезопор, распределение пор по размерам углеродных материалов, полученных из вискозного волокна, стеблей травянистого растения (борщевика), а также углеродных нановолокон, синтезированных из газовой фазы.

Измерения электрохимических параметров ячеек СК с электродами, полученных на основе синтезированных углеродных материалов с использованием органических электролитов.

Изучение взаимосвязи между удельной электрической емкостью и внутренним сопротивлением ячеек СК с пористой структурой углеродных материалов.

Научная новизна работы

- Впервые, получен углеродный материал с микро-мезопористой структурой из травянистого растительного сырья - борщевика, что использование его в качестве электродного материала в СК позволило значительно увеличить скорость передачи

электрической энергии ячейки, вследствие повышенной подвижности ионов в мезопорах.

- Экспериментально установлено, что разработанный в ходе выполнения работы метод активация углеродного волокна парами воды и смеси газов из пропана, бутана, изобутана помимо образования микропористой структуры приводит к образованию на поверхности волокон углеродных наноструктур и делает их поверхность гидрофобной.

- Показано, что углеродные нановолокна с мезопористой структурой обладают хорошей электропроводностью, которая обеспечивает высокие удельные мощностные характеристики СК, при использовании их в качестве электродных материалов, а также в качестве электропроводящих добавок в материал электродов.

Установлено, что диэлектрическая проницаемость электролита в порах с размером от 2 до 4 нм уменьшается в три раза, относительно значения диэлектрической проницаемости самого электролита, и выявлено, что ионы диффундируют в эти поры с их сольватными оболочками.

Показано, что значения диэлектрической проницаемости и среднего размера ионов имеют теоретическую и практическую значимость для оценки электрофизических характеристик СК, углеродных материалов в зависимости от их пористой структуры, также для исследования процессов диффузии ионов в пористых материалах.

Применение обобщённой модели импедансной поры на примере электродов на основе композитов из УНВ дало возможность получить ряд важных электрохимических параметров, таких, как R_s – последовательное сопротивление электрода и токосъёмника, $R_{эл}$ – сопротивление электролита в порах, $A_{двс}$ - характеристика постоянного фазового элемента (CPE), а также параметра γ – коэффициента, характеризующего распределение пор по размерам в материале электрода.

Практическая и научная значимость работы

Электрохимические параметры ячеек СК с электродами на основе углеродных материалов, полученных из растительного сырья, сравнимы с коммерческими углеродными материалами, применяемыми в суперконденсаторах.

Предложена новая методика обработки и активации углеродного волокна, применение которой приводило к увеличению электрической емкости 100 Ф/г до 136

Ф/г. При увеличении плотности тока при зарядке ячеек СК с 10 до 20 мА/см², падение электрической емкости составляет не более 10%.

Активация углеродного волокна парами воды и смесью газов пропана, бутана и изобутана позволила увеличить удельные мощностные характеристики СК на 30% по сравнению со стандартной активацией углекислым газом.

Мезопористая структура и высокая электропроводность углеродных нановолокон, полученных путем пиролиза смеси газов пропана, бутана и изобутана имеет большую значимость при использовании их в качестве электродов в мощностных суперконденсаторах. Кроме того, использование УНВ в качестве добавок в активную массу электродов позволило существенно снизить внутреннее сопротивление ячеек СК.

Положения, выносимые на защиту

- Методы получения и характеристики основных свойств электродных материалов, полученных из углеродных волокон.
- Электрохимические параметры электродных материалов из углеродных волокон и их взаимосвязь с пористой структурой материала.
- Методы получения и характеристики основных свойств углеродных материалов из растительного природного сырья.
- Электрохимические параметры электродных материалов из стеблей растительного сырья, взаимосвязь между пористой структурой углеродного материала и составом электролитов.
- Характеристика свойств, полученных углеродных нановолокон. Электрохимические параметры электродных углеродных материалов из нановолокон, используемых как в качестве активного материала, так и в качестве добавок в активную массу электродов.
- Теоретическая аппроксимация экспериментальных данных импедансной спектроскопии на примере ячеек из электродных композитов на основе УНВ.
- Аппроксимация экспериментальных данных зависимости удельной емкости от размера пор на примере ячеек СК на основе углеродного материала, полученного из стеблей растительного сырья (борщевик).

Личный вклад автора

Практически все экспериментальные данные, приведенные в работе, получены самим автором за исключением тех, которые получены по заказу в других учреждениях или подразделениях в связи с отсутствием соответствующих приборов и инструментов на кафедре физической химии. Однако в каждом случае автор определял условия экспериментов и производил интерпретацию этих данных. Автор производил подбор условий экспериментов и разрабатывал методики проведения экспериментов, таких как очистка исходного сырья от примесей, получение составов композитов как материалов для электродов, производил подбор оптимальных составов электролитов для ячеек СК, разрабатывал методики для проведения экспериментов. В частности, разработал методику получения углерода из растительного сырья и способ его активации с целью получения активного материала.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях: IV Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств», С.-Петербург, 2016. Конференция "Химическая технология функциональных материалов", Москва, 2017. 3rd Young Scientists International School "Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science. 2018. Moscow.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, 3х тезисов в сборниках трудов конференций, получен 1 патент.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы основана на использовании современного прецизионного оборудования, аттестованных методиках исследования, взаимодополняющих методов анализа и статистической обработки результатов исследований.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 115, страницах, содержит 84 рисунка, 15 таблиц и список литературы из 124 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, отмечены научная новизна работы и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы положения, выносимые на защиту. Представлены данные по апробации работы и опубликованным статьям в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК

В **главе 2**, проведен анализ литературы по исследованию свойств и параметров электрохимических конденсаторов. Рассмотрены основные характеристики зависимости емкости двойного электрического слоя от ряда параметров, таких как структура пор и поверхности электродных материалов, разновидность функциональных групп, типа электролитов и т.п. Методы исследования основных характеристик СК.

В **главе 3, (Экспериментальная часть)** приведены основные характеристики материалов, используемых в ходе работ, а также методы их получения и модификации. Углеродные материалы для исследования были получены из вискозного волокна, растительного природного сырья (борщевик), а также нановолокон, полученных при пиролизе технического пропана. Карбонизацию углеродных материалов проводили после пропитки их растворами фосфорной кислоты концентрацией 5, 10 и 15%. Карбонизированные материалы были активированы углекислым газом, смеси технического пропана и пара воды, а также в расплаве щелочи (KOH) в диапазоне температур от 700 до 900°C.

Для изучения электрохимических свойств полученных углеродных материалов были изготовлены электродные ленты. С этой целью, полученные углеродные материалы ($w=80\%$ масс.) смешивали со связующим, в качестве которого использовали фторопластовую суспензию марки Ф4Д ТУ 6-05-1246-81 ($w=10\%$ масс.). Для увеличения электропроводности добавляли сажу ($w=10\%$ масс.) (марки SABOT® VULCAN® XC72). Для образцов из нановолокон, сажу, как электропроводящий компонент, не использовали. Ленты толщиной от 150 до 160 мкм. формировали путем

прокатки на вальцах. Методом электронной микроскопии исследовали морфологию и структуру образцов на сканирующем электронном микроскопе *JMS-6700F* фирмы *JEOL* (Япония), и просвечивающем электронном микроскопе фирмы *EOL JEM 100CX-II*.

Спектры комбинационного рассеяния света образцами были сняты на спектрометре *Senterra* фирмы *Brucker*. Длина волны лазера составляла 532 нм, мощность 5 мВт. Разрешение спектрометра было в пределах 5-3 см⁻¹. Обработка и расщепления спектров выполнены с помощью программы *Origin 9.0* на базе уравнения «*pseudo-Voigt*».

Характеристика пористой структуры углеродного материала является одним из важных параметров при изучении его адсорбционных свойств. Для расчета площади поверхности и распределения пор по размерам образцов полученных углеродных материалов использовали данные по адсорбции и десорбции азота, которую измеряли на приборе *TriStar 3000 – Micromeritics* при температуре 77 К. Перед измерениями сорбционных характеристик проводили дегазацию образцов при 300⁰С в течение 3 часов. Площадь поверхности рассчитывали по уравнению БЭТ, используя данные адсорбции N₂ в пределах относительного давления от 0,05 до 0,35 *p/p*₀. Распределение пор по размерам определяли методами *NLDFT* (теория нелокальной функции плотности) и *VН* (*Barrett-Joyner-Halenda*). Объем микропор оценивали по методу *t-plot*. Общий объем пор рассчитывали исходя из количества, адсорбированного N₂ при *p/p*₀ = 0,99.

В дополнение к этому методу, также были проведены адсорбционные измерения с использованием метода адсорбции метиленового голубого на образцах по ГОСТ 4453-74.

Методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследована кинетика изменения массы исходных образцов на приборах *Discovery TGTM* (TA Instruments, США) и *Q20* (TA Instruments, США). Скорость нагрева в обоих случаях составляла 10 °С/мин при скорости потока азота 50 мл/мин.

Электрохимические характеристики электродов исследовали методами гальваностатического заряда-разряда на анализаторе *ХИТ АСК2.5.10.8* и циклической вольтамперометрии на потенциостате *Elins*. Также были измерены спектры импеданса в диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц при потенциале разомкнутой цепи с напряжением переменного тока 10 мВ на анализаторе *Volta Master 4*. В качестве электролита

использовали 1М растворы солей DMPBF₄ (1,1-Dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate) и TEMABF₄ (triethylmethylammonium tetrafluoroborate) в ацетонитриле (AN).

Глава 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Раздел 4.1. Физико-химические и электрохимические свойства электродов, полученных на основе углеродных волокон из вискозной ровницы

Анализ адсорбционных свойств образцов из углеродных волокон, предварительно обработанных 5, 10, 15% растворами фосфорной кислоты, показывает, что по мере увеличения концентрации раствора значение адсорбционной емкости по метиленовому голубому уменьшается. Для волокна, пропитанного 5% и 10% раствором, она равна 367 и 265 мг/г, соответственно, а для образца, обработанного 15% раствором равно нулю.

Ниже на рисунке 1, приведены данные, полученные методами циклической вольтамперометрии электродов из углеродного волокна. Видно, что увеличение концентрации кислоты приводит к уменьшению удельной емкости образцов. Несмотря на нулевую адсорбционную емкость образца, пропитанного 15% раствором кислоты, кривая ЦВА этого образца имеет наиболее правильную прямоугольную форму, если в качестве электролита использовали соль DMP BF₄ в ацетонитриле (рис. 2а). При использовании электролита с большим размером катиона кривая сужается при увеличении напряжения (рис. 2б). Это означает, что уже при низких значениях напряжения, вся поверхность материала полностью занята ионами.

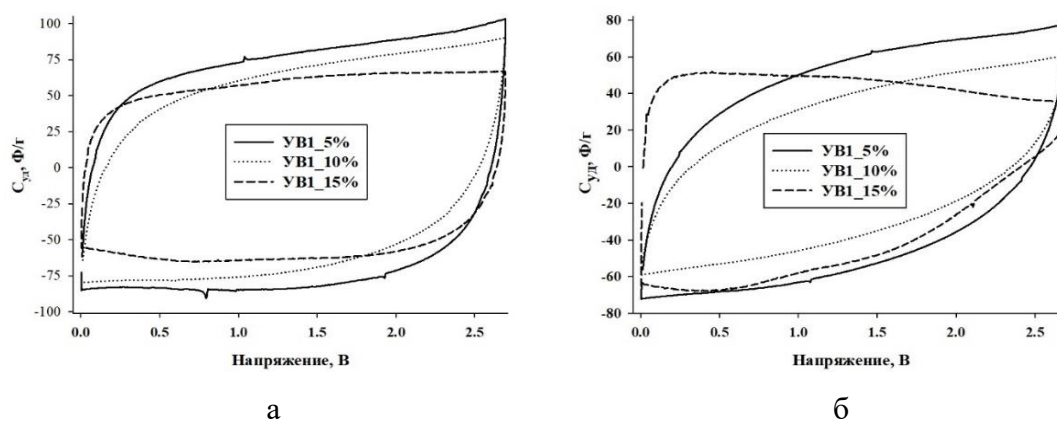


Рисунок 1 Кривые циклической вольтамперометрии при 10 мВ/с. Электролит на основе соли DMP BF₄ (а) (б) и ТЕМА BF₄ в ацетонитриле.

Из приведенных выше данных видно, что образец, пропитанный в 5% растворе фосфорной кислоты, имеет самую большую адсорбционную и электрическую емкость. Так как, все образцы были активированы углекислым газом (УВ_1) при скорости его

потока равной 200 мл/мин и 800 мл/мин. Как следует из полученных данных (таблица 1), увеличение скорости потока углекислого газа приводит к росту удельной поверхности, в основном за счет образования микропор в диапазоне от 0,7 -1 нм.

Таблица 1. Характеристики адсорбционной емкости углеродных волокон.

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{микро}$, м ² /г	$S_{мезо}$, м ² /г	$V_{общ}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	доля микропор, %
УВ1_200	1142	832	310	0.603	0.171	0.432	71
УВ1_800	1236	997	238	0.641	0.137	0.504	78

По данным электрохимических исследований, значение удельной емкости образца составило 120 Ф/г (18.9 Ф/см³) при плотности тока 1 мА/см², которая на 40% выше значения емкости образца активированного при скорости потока газа 200 мл/мин. Из полученных данных следует, что углеродные волокна, полученные таким методом, могут быть эффективны при очень низких значениях плотности тока и скорости развертки напряжения. Обработка карбонизированного углеродного волокна парами воды и смесью газов пропана, бутана и изобутана привела к гидрофобизации его поверхности и образованию углеродных наноструктур (рис.2). По данным адсорбции метиленового голубого из водного раствора, удельное значение адсорбционной емкости углеродных волокон, активированных парами воды и пропаном (УВ-2), составило 120 мг/г, а значение адсорбционной емкости для УВ-1 - 360 мг/г. Такая разница в значениях адсорбционной емкости связана со степенью лиофильности этих материалов, которая влияет также и на их электрическую емкость.

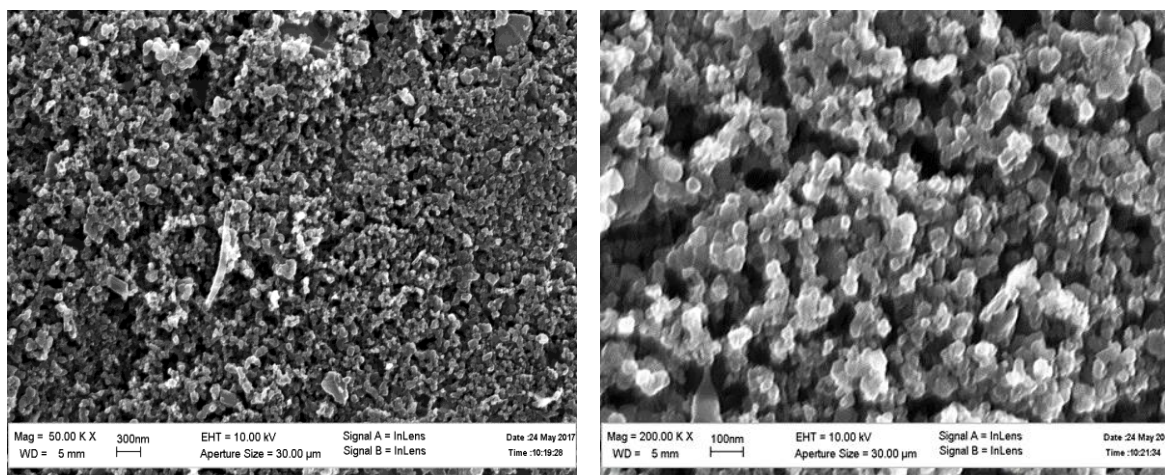


Рисунок 2. Микрофотография наноструктур, образующихся при активации углерода парами воды и смесью газов пропана, бутана и изобутана.

Это подтверждается данными полученными по адсорбции углеродными волокнами метиленового голубого из его растворов в этаноле. По этим данным адсорбционная емкость УВ-1 составляет 285 мг/г, а для УВ-2 – 270 мг/г, а электрическая емкость при малых плотностях тока составляет 120 и 100 Ф/г, соответственно. Обработка углеродного волокна смесями углеводородов и парами воды привели к возрастанию мощностных характеристик СК. Так, при плотности тока 14 мА/см² мощность ячеек суперконденсатора с электродами из УВ-2 равна 1304 Вт/кг, а для ячеек с электродами из УВ-1 она равна 1000 Вт/кг.

Раздел 4.2. Характеристики пористой структуры углеродного материала, полученного из растительного сырья (Heracleum) и электрохимические свойства электродов ячеек на его основе.

В этом разделе представлены основные характеристики углеродных материалов, полученных из растительного природного сырья. На рисунке 4 приведены результаты

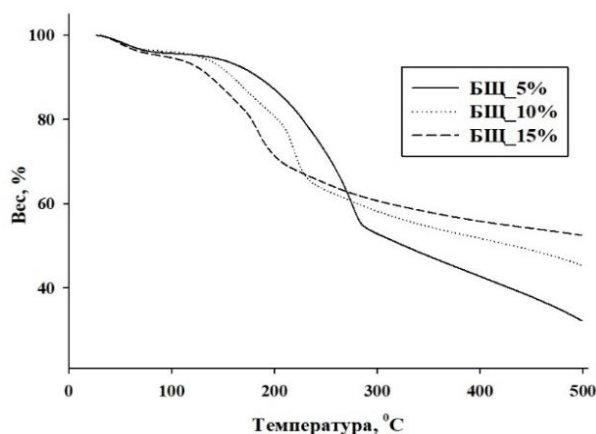


Рисунок 4. Кривые ТГА образцов из борщевика, пропитанных раствором с разной концентрацией ортофосфорной кислоты.

образца, пропитанного раствором с концентрацией 15%. Образец, пропитанный раствором 10% кислоты, имеет наибольшую скорость изменение массы

термогравиметрического анализа образцов, пропитанных ортофосфорной кислотой, с концентрациями 5, 10 и 15%. Как видно из рисунка по мере увеличения концентрации кислоты температура пиролиза материала сдвигается в сторону более низких температур.

Из графика видно, что выход активированного углерода увеличивается с увеличением концентрации кислоты. Наибольший выход углерода, наблюдается для

Из кривых ТГА отчетливо видно, что наибольшая потеря массы происходит в относительно широком температурном интервале от 150 до 300°C. Это связано с разложением биополимеров, а именно целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, уменьшение массы между 50 и 100°C, в основном, связано с удалением влаги.

На рисунке 5а представлены спектры комбинационного рассеяния образцов углеродных материалов после активации. Для всех образцов интенсивность пиков и положения их центров одинаковы, два характерных пика в районе ~ 1330 и ~ 1590 см^{-1} , так называемые G и D полосы. (G) - полоса соответствует валентным колебаниям в базальном графеновом слое, так называемой E_{2g} -колебательной моде, а (D) - полоса соответствует A_{g1} -колебательной моде, которая связана с неупорядоченной решеткой графита, и чем она интенсивнее, тем ниже структурное упорядочение. На рисунке 5б на примере образца БЩ_5%, приведен график, полученный после разложения исходного дублета на составляющие, из которого были выделены два дублета с вершинами ~ 1200 и ~ 1590 , ~ 1330 и ~ 1530 см^{-1} , (D1 и G1 для первого), (D2 и G2) для второго).

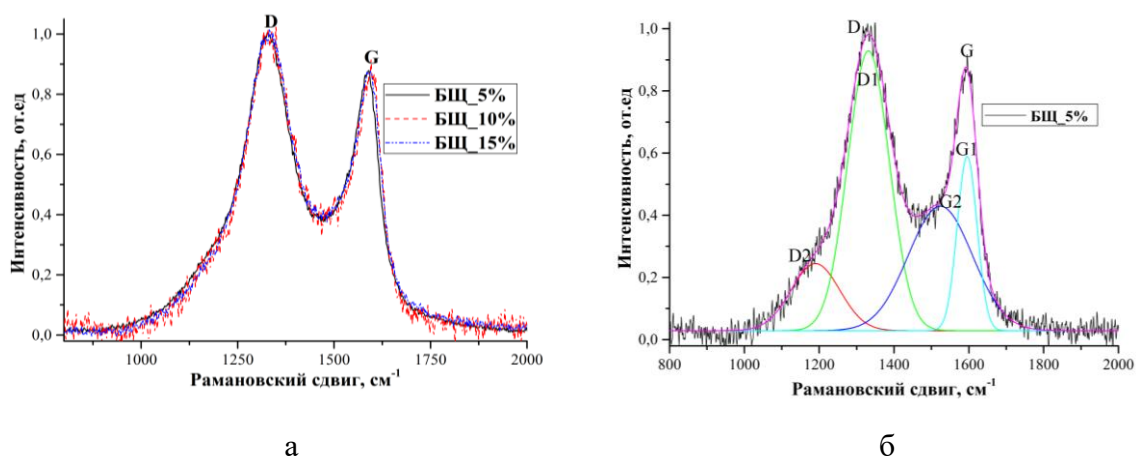


Рисунок 5. Рамановский спектр образцов углеродных материалов а) интегральный спектр образцов; б) кривые, полученные путем разложения спектра на четыре отдельных составляющих пика.

В таблице 2, приведены значения относительной площади полос A_{D1}/I_{G1} , A_{D2}/A_{G2} и A_{G2}/A_{G1} , полученные после разложения исходного спектра. Меньшее значение соотношения A_{D1}/A_{G1} свидетельствует о повышении степени графитизации в исследованных углеродных материалах. Из таблицы видно, что по мере возрастания концентрации фосфорной кислотой в пропиточном растворе степень графитизации образцов возрастает.

Таблица 2. Характеристика структуры образцов после разложения интегральных кривых Рамановского спектра.

Образцы	Отношение пл. полос			L_a , нм
	A_{D1}/I_{G1}	A_{D2}/A_{G2}	A_{G2}/A_{G1}	
БЩ_5%	3.36	0.40	2.30	1.47
БЩ_10%	2.86	0.27	1.61	1.73
БЩ_15%	2.44	0.93	2.71	2.02

Общеизвестно, что чем меньше отношение A_{D2}/A_{G2} , тем меньшее количество аморфной фазы содержится в углеродном материале. Уменьшение значения A_{G2}/A_{G1} также свидетельствует об уменьшении содержания углерода в виде кластеров в исследуемых материалах.

Согласно литературным данным размер когерентной длины кристаллита (L_a) в диапазоне от 2,5 нм до 1000 нм, пропорционально отношению $(A_{D1}/A_{G1})^{-1}$:

$$L_a = \frac{C(\lambda)}{A_{D1}/A_{G1}} \quad (1)$$

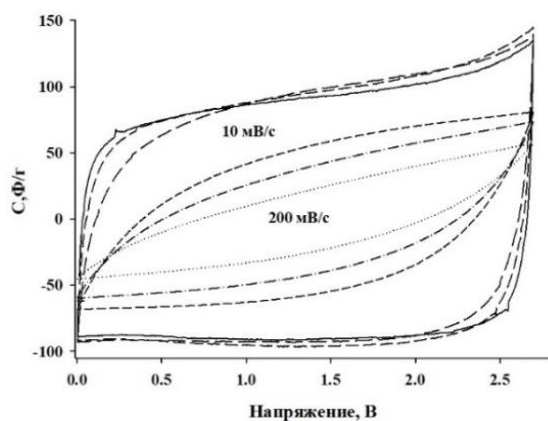
где, $C(\lambda_L)$ - является пре-фактором, зависящим от длины волны; λ_L –длина волны лазера, а A_{D1} и A_{G1} площади под кривыми полос D1 и G1.

В таблице 3., приведены данные по удельным значениям площади поверхности образцов углеродных материалов по массе и объему. Из данных таблицы следует, что образец БЩ_10% имеет наибольшую удельную поверхность.

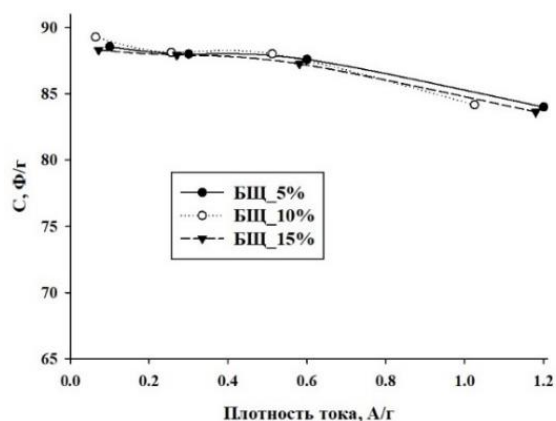
Таблица 3. Характеристики удельной поверхности образцов.

	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{пор}}, \text{м}^2/\text{г}$ $\geq 0,7 \text{ нм}$	$S_{\text{пор}}, \text{м}^2/\text{г}$ $\leq 0,7 \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$ $\geq 0,7 \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$ $\leq 0,7 \text{ нм}$	$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г}$
БЩ_5%	1359	997	362	0.499	0,186	0,685
БЩ_10%	1735	500	1234	0.246	0,634	0,880
БЩ_15%	1613	735	877	0,374	0,440	0,814

Ниже на рисунке 6., показаны графики электрохимических характеристик образцов активированных углей из БЩ_5%, БЩ_10% и БЩ_15%. При низких скоростях развертки форма ЦВА всех образцов практически одинакова, и она соответствует форме ЦВА двойного электрического слоя. При увеличении скорости развертки в 20 раз наблюдается искажение формы ЦВА, что характерно для микропористых систем (рис. 6а). Необходимо отметить, что, несмотря на микропористую структуру образцов у них не наблюдается эффект насыщения поверхности ионами электролита. При увеличении плотности тока происходит примерно одинаковое падение емкости для всех образцов (рис. 6б).



а



б

Рисунок 6. Кривые циклической вольтамперометрии (а), и кривые зависимости удельной емкости от плотности тока (б) образцов БЩ_5%, БЩ_10% и БЩ_15%.

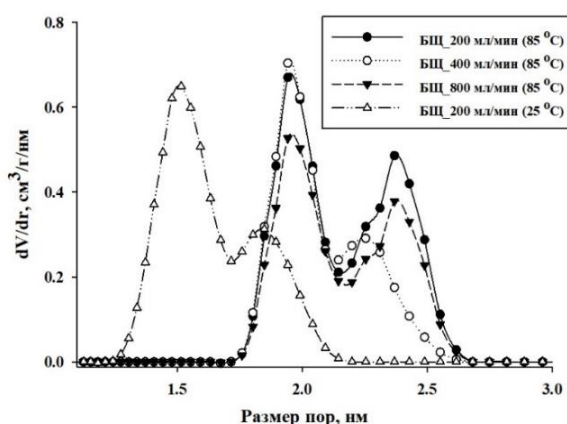


Рисунок 8. Распределение пор по размерам по методу NLDFT для, образцов, активированных при разных скоростях потока газа (CO_2) и температуры пропитки исходного сырья.

Из данных по адсорбции следует, что после пропитки образцов в кислоте при комнатной температуре и последующей термообработки, в основном образуются микропоры с размером 1-2 нм, а пропитка образцов при температуре 85 °С, приводит к образованию пор размером 1,5-2,5 нм (Рисунок 8). Анализ кривых циклической вольтамперометрии показывает, что даже при очень больших скоростях развертки (200 мВ/с) форма

кривых для образцов БЩ_ (85 °С)_5%_200 мл/мин практически остается прямоугольной (рисунок 9а). Это еще раз подтверждает, что большая часть пор лежит за пределами размеров микропор. Для образца БЩ_ (25 °С)_5%_200 мл/мин форма кривой ЦВА при увеличении скорости развертки приобретает вытянутую эллипсоидную форму (рисунок 9б). Такая форма кривой свидетельствует об ограниченной доступности пор и наличие высокого сопротивления в системе электролит/электрод.

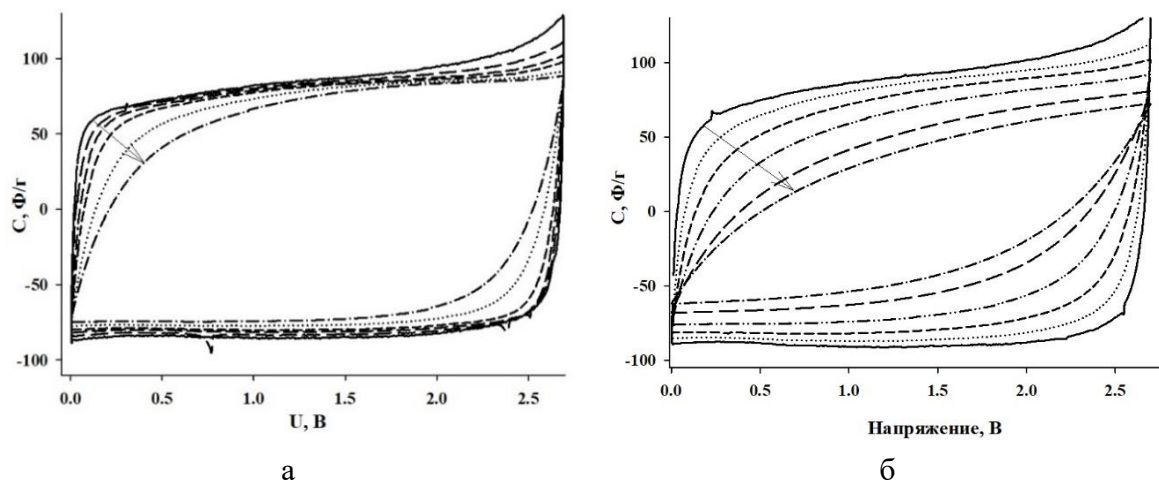
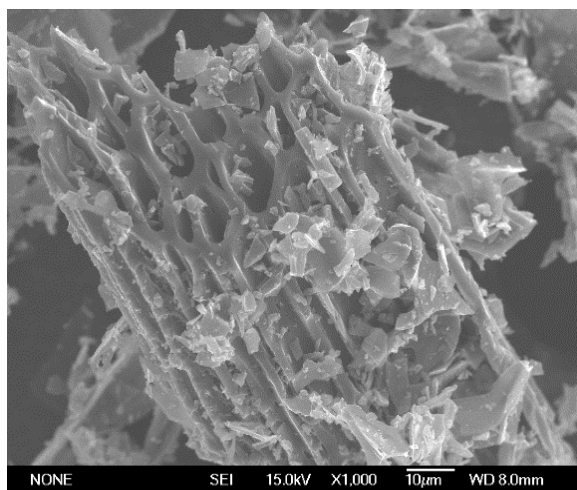


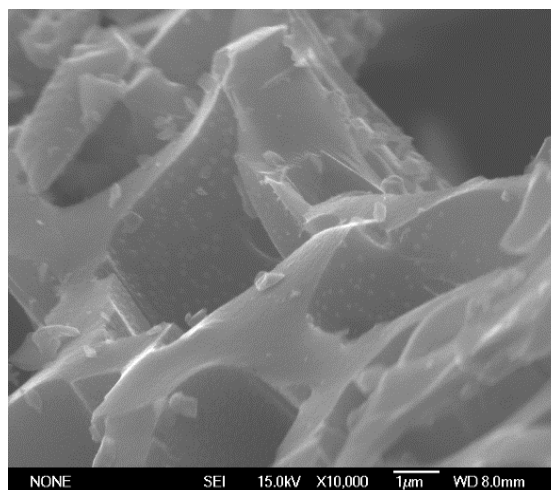
Рисунок 9. Циклическая вольтамперометрия при скоростях развертки 20, 60, 120 и 200 мВ/с, углеродных материалов, где стрелки указывает на направление снижения скорости развертки: (а)- образец БЩ (85°C)_5%_200 мл/мин; (б)-образец БЩ (25°C)_5%_200 мл/мин.

Активация частично карбонизированного углеродного материала щелочью при температурах 700, 800 и 900⁰С приводит к существенным изменениям пористой структуры.

На рисунке 10., приведены микрофотографии активированных углеродных материалов, полученных из стеблей борщевика.



а



б

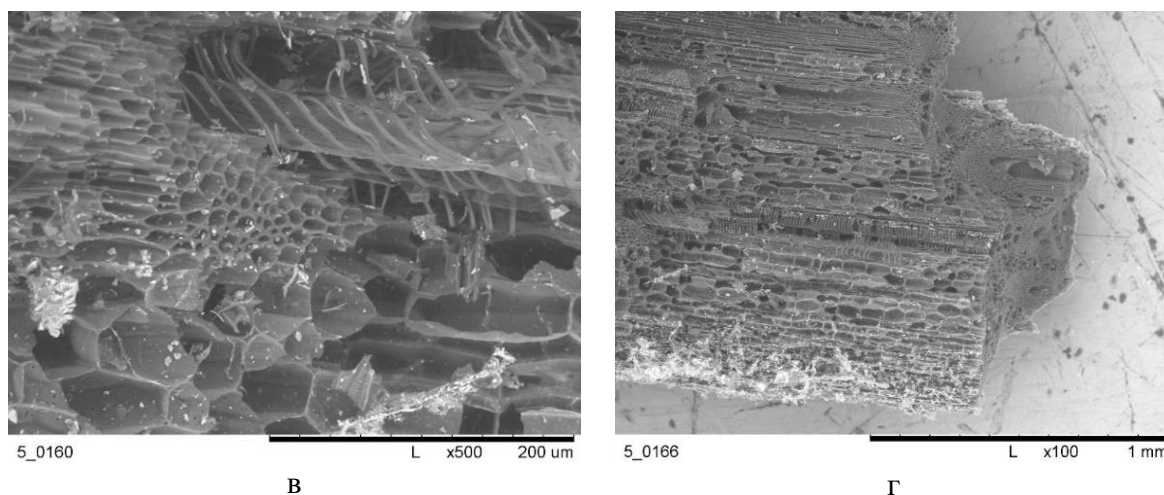


Рисунок. 10. РЭМ изображения активированного углеродного материала, полученного из борщевика после активации при 800 °С (а,б) и 900°С (в,г).

В таблице 4, приведены данные спектров комбинационного рассеяния углеродных материалов. Это данные показывают значения относительной площади полос A_{D1}/I_{G1} , A_{D2}/A_{G2} и A_{G2}/A_{G1} , полученные после разложения Рамановских спектров с вершинами ~ 1200 , ~ 1330 (D1 и D2 - полоса), ~ 1590 (G1 - полоса), и $\sim 1530 \text{ см}^{-1}$ (G2 - полоса), соответственно. С увеличением температуры активации с 700 до 800⁰°С степень упорядоченности структуры возрастает, а повышение температуры активации до 900°С приводит к снижению упорядоченности структуры. Отношение A_{D2}/A_{G2} пропорционально отношению sp^2/sp^3 кластеров, а отношение A_{G2}/A_{G1} показывает относительное содержание неупорядоченного материала к упорядоченному. Как было показано выше, отношение интенсивности D полосы к G полосе коррелирует с величиной размеров кристаллитов вдоль базальной плоскости ($1/L_a$). Значения размеров кристаллитов (L_a) приведены в таблице

Таблица. 4. Характеристика структуры образцов после разложения интегральных кривых Рамановского спектра.

	Отношение площади полос			
	A_{D1}/I_{G1}	A_{D2}/A_{G2}	A_{G2}/A_{G1}	L_a , нм
БЩ_700	3.76	0.59	3.20	1,73
БЩ_800	2.83	0.20	1.87	2,07
БЩ_900	4.22	0.21	3.74	1,17

В таблице 5., приведены параметры удельных характеристик поверхности углеродных материалов, активированных гидроксидом калия. Как видно из таблицы, образцы имеют разные распределение пор по размеру, по мере увеличения температуры

активации удельная поверхность образцов растёт, увеличивается также объем мезопор, а доля объема микропор относительно общего объема снижается. Активация гидроксидом калия не только увеличивает удельную поверхность образцов, но также приводит к увеличению общего объема пор.

Таблица 5. Удельные характеристики площади поверхности образцов, активированных гидроксидом калия.

Образцы	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мик}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мезо}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Доля микропор, %
БЩ_700	913	826	99	0,132	0,409	0,528	73
БЩ_800	1215	1032	211	0,245	0,512	0,727	68
БЩ_900	1929	862	1015	0,822	0,417	1,183	36

График изменения мнимой части емкости в зависимости от частоты для двух электролитов приведен на рисунке 11. В случае использования электролита на основе соли DMP BF_4 образцы БЩ_800 и БЩ_900 имеют симметричные кривыми, которые характерны для электрохимического конденсатора с двойным электрическим слоем, а образец БЩ_700 имеет менее симметричную кривую (рис.11а). При использовании электролита на основе соли ТЕМА BF_4 у которой радиус катиона без сольватной оболочки больше, чем у катиона DMP^+ $\sim 0,4$ $\sim 0,3$ нм, соответственно. Такие кривые, характерные для двойного электрического слоя, получены только для образца БЩ_900 (рис. 11б).

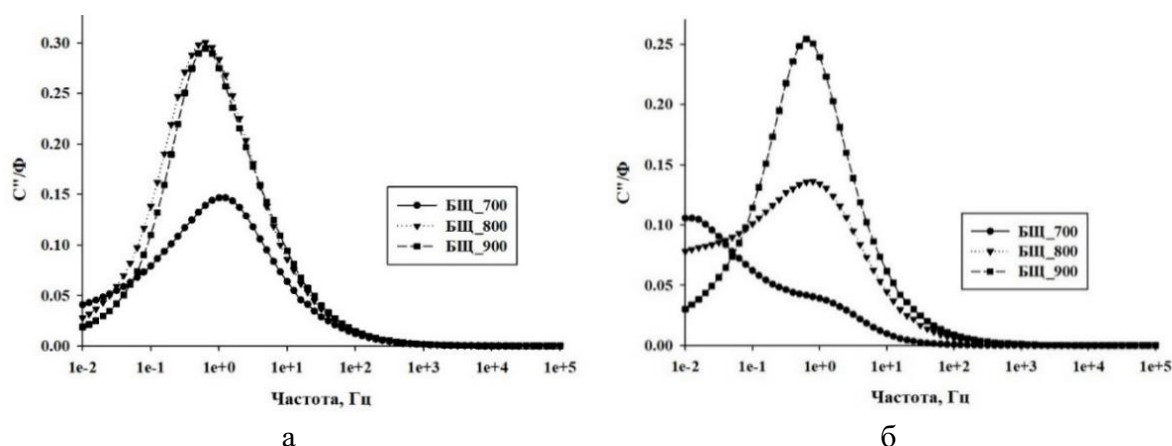


Рисунок 11. Изменение мнимой части емкости образцов БЩ_700, БЩ_800 и БЩ_900, при частотах переменного тока от 100 кГц до 10 мГц. (а) -электролит на основе соли DMP BF_4 , и (б) - ТЕМА BF_4

То есть, в данном случае электролиты отличаются только размерами катионов. Катион ТЕМА⁺, размер, которого превышает размер катиона DMP⁺, имеет меньшую подвижность и его движение заторможено в наиболее маленьких порах углеродного

материала. Увеличение размера микропор при увеличении температуры активации, приводит к тому, что подвижность катиона в порах увеличивается.

Кривые зависимости изменения емкости образцов от количества циклов гальваностатического заряда-разряда при комнатной температуре приведены на рисунке 12. Из рисунка видно, что на протяжении 2500 циклов удельная емкость образцов, активированных при температурах 800 и 900°C, практически не изменяется, если используется электролит DMP BF₄. У образца БЩ_700 наблюдается очевидный спад емкости уже при начальных циклах заряда-разряда и продолжает падать на протяжении всего времени наблюдения (рис.12а). В случае электролита на основе ТЕМА BF₄ только для образца, активированного при температуре 900°C практически не наблюдается изменения емкости при длительном цикле заряда-разряда. В то время как для образцов БЩ_700 и БЩ_800 происходит падение емкости уже при начальных циклах заряда-разряда (рис.12б). Спад емкости, по-видимому, связан с «trapping» эффектом, то есть захватом (попадание в ловушку) ионов электролита (в основном, катионов) в микропоры. Это приводит к тому, что по мере протекания циклов заряда-разряда поры постепенно блокируются катионами

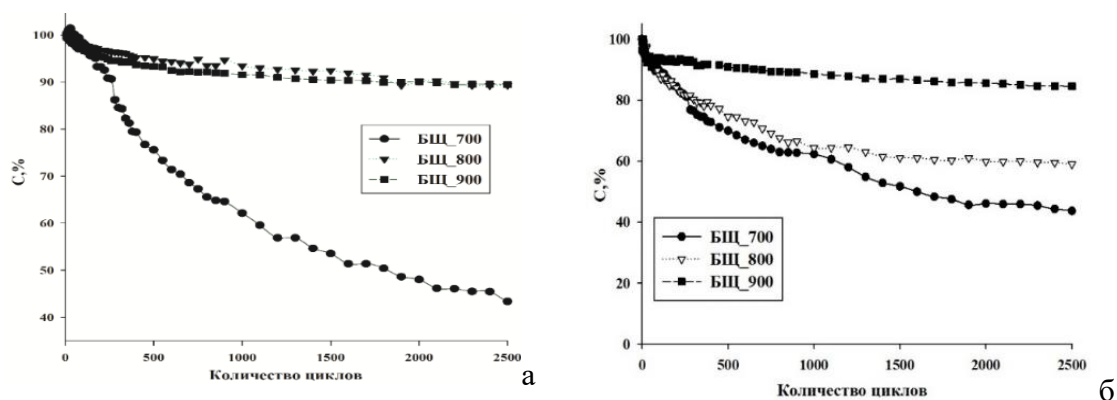


Рисунок 12. Кривые изменения удельной емкости от количества циклов заряда-разряда при плотности тока 1 А/г. (а) - электролит на основе соли DMP BF₄, и (б) - ТЕМА BF₄

Раздел 4.3. Применение углеродных нановолокон для создания электродов суперконденсаторов.

В этом разделе приведены основные характеристики углеродных нановолокон, полученных методом CVD. В таблице 6, представлены величины отношения площадей полос A_{D1}/I_{G1} , A_{D2}/A_{G2} и A_{G2}/A_{G1} , кристаллитов (L_a) после разложения спектров комбинационного рассеяния образцов из УНВ.

Таблица 6. Данные после разложения интегральных кривых Рамановского спектра.

Образцы	От. площадь полос			L _a , нм
	A _{D1} /A _{G1}	A _{D2} /A _{G2}	A _{G2} /A _{G1}	
УНВ_исх	1.90	0.26	0.88	2,6
УНВ_700	2.28	0.64	0.25	2,2
УНВ_800	1.71	1.10	0.41	2,8

Из таблицы видно, что активация УНВ щелочью при 700°C приводит к уменьшению упорядоченности структуры, а активация при 800°C, наоборот, повышает степень упорядоченности системы, и оно больше, чем у не активированного УНВ.

На рисунке 13, показаны изотермы адсорбции и десорбции азота активированных и не активированных образцов углеродных нановолокон. Почти все кривые изотерм образцов соответствуют I(b) типу согласно классификации IUPAC, а петли гистерезиса соответствуют H4-типу в обновленной классификации IUPAC. С увеличением температуры активации от 700 до 800 °C, доля микропор и мезопор в образцах увеличивается. Для образцов УНВ_800 наблюдается большая петля гистерезиса, обусловленная высоким содержанием мезопор.

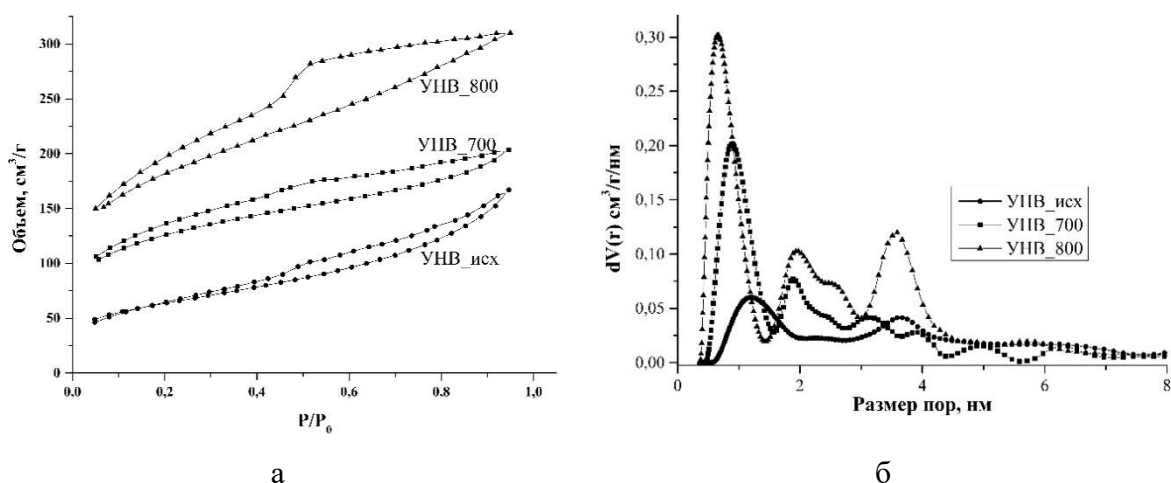


Рисунок 13. Кривые адсорбция и десорбция азота при 77 К (а) и распределение размера пор по NDFТ методу для не активированных и активированных УНВ

В таблице 7, приведены данные по удельным характеристикам поверхности образцов. Из таблицы видно, что по мере увеличения температуры активации удельная поверхность образцов растет, увеличивается также объем мезопор.

Таблица 7. Характеристики адсорбционной емкости образцов из УНВ

Образец	УНВ_исх	УНВ_700	УНВ_800
$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	198	404	586
$V_{ВН}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,294	0,285	0,439

На рисунке 14., показаны кривые Найквиста для образцов УНВ_исх, УНВ_700 и УНВ_800. Из приведенных данных видно, что для образца УНВ_исх наблюдается

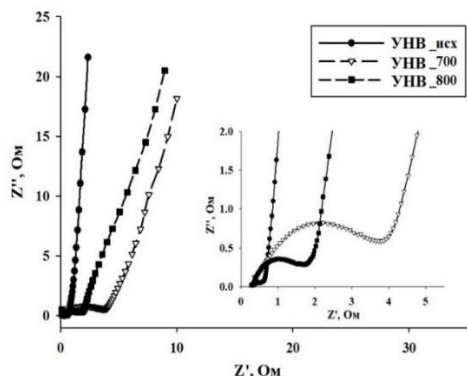


Рисунок 14. График Найквиста для образцов из УНВ как функция частоты при диапазоне частот от 100 кГц до 10 МГц.

к уменьшению ESR, но оно остается больше, чем у исходного образца. Ветвь Варбурга показывает, что угол наклона кривой по мере возрастания температуры активации увеличивается, что свидетельствует об улучшении подвижности ионов внутри пор. На рисунке 15, представлен ход изменения действительной и мнимой частей емкости в зависимости от частоты. Из рисунка 15б., видно, что при активации образцов максимумы кривых смещены в сторону малых частот, и наибольшее смещение наблюдается у образца УНВ_700, а активация при 800 °С приводит к смещению в сторону больших частот. Наиболее симметричной кривой и минимальной постоянной времени τ при частоте перехода обладает образец УНВ_исх, что объясняется быстрой скоростью заряда и разряда этого образца.

наименьшее внутреннее сопротивление (ESR), что обусловлено хорошей проводимостью между токосъемником и электродным материалом. Активация образцов при 700°C привела к существенному увеличению внутреннего сопротивления, о чем свидетельствует увеличение радиуса полукруга в области больших частот (вставка на рис 14). Образец активированный при 800°C имеет значение ESR между УНВ_исх и УНВ_700. Увеличение температуры активации до 800 °С приводит

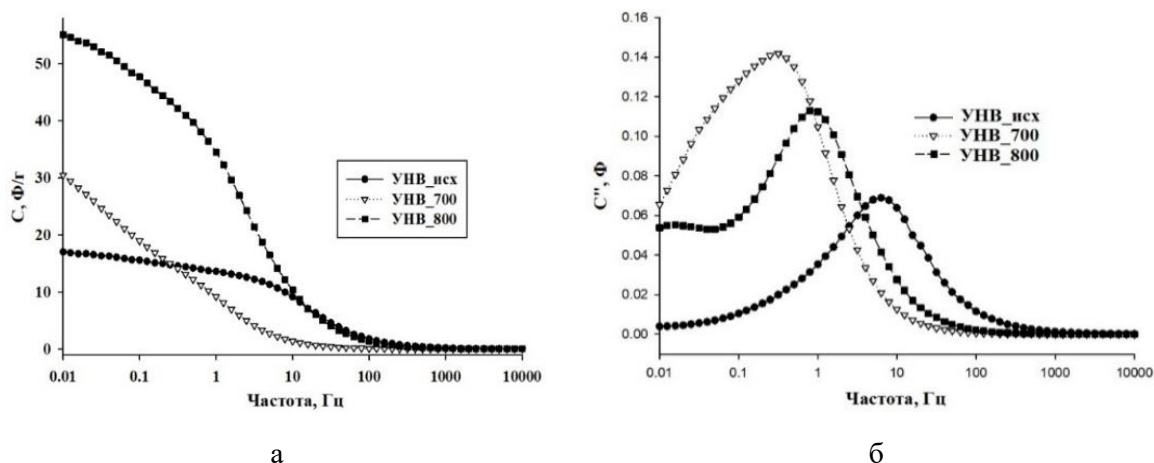


Рисунок 15. Ход изменения относительной действительной части емкости, $C(\omega)/C_{\max}$ (при 10 МГц) (а), и мнимой части емкости $C''(\omega)$ (б) для образцов из УНВ

Нитевидное строение УНВ, а также их мезопористая структура позволяет их использовать в качестве электропроводящего компонента в электродах для СК. Такие добавки способствуют увеличению проводимости электродов, а также уменьшению сопротивления ионов в порах, за счет мезопористой структуры УНВ.

Из рисунка 16а., видно, что по мере увеличения содержания УНВ в активной массе электрода внутреннее сопротивление ячеек падает, где АУ – это активированный углеродный материал, а цифры — это массовая доля УНВ, введенная в состав активной массы электрода. Параллельно уменьшению внутреннего сопротивления, также наблюдается увеличения скорости переноса заряда.

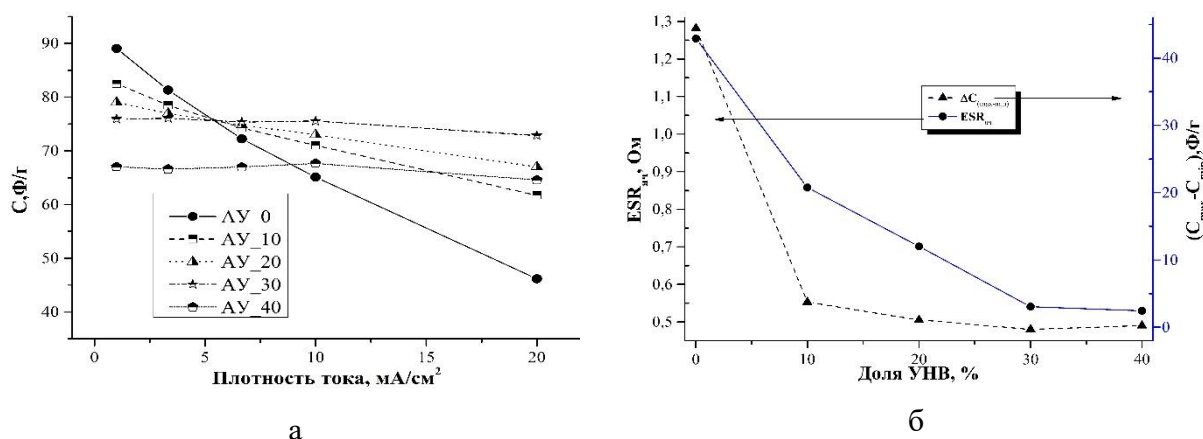


Рисунок 16. Изменение удельной емкости как функция плотности тока (а), и зависимость внутреннего последовательного сопротивления (ESR), а также разность удельных емкостей от доли УНВ (б).

Образец, содержащий 30%(масс.) УНВ, характеризуется низким внутренним сопротивлением. Дальнейшее увеличение содержания УНВ в активном слое электрода

(выше 30 масс. %) приводит к незначительному возрастанию общего сопротивления и тем самым снижает удельную емкость. Такое поведение может быть обусловлено несколькими факторами. Это уменьшение общей удельной поверхности за счет увеличения доли УНВ в активном слое, так как удельная поверхность УНВ почти в семь раз меньше, чем у активного углеродного материала (АУ). Заполнение пор между частицами активированного углеродного материала, в процессе которого возрастает плотность активного слоя. Неоднократно было установлено, что поры, образующиеся в результате соприкосновения частиц активированного углерода, играют определенную роль в электрохимических и диффузионных процессах. Эти поры обеспечивают проникновение электролита во внутренние части электродного слоя. Поэтому уменьшение количества таких пор делает материал менее эффективным.

Известно, что спектроскопия импеданса является одним из мощных инструментов для анализа поведения ионов внутри пор электродных материалов.

Одной из моделей является обобщённая модель импедансной поры:

$$Z_{nop} = R_s + i\omega L_s + \sqrt{\frac{R_{el}}{(i\omega)^\gamma A_{dl}}} \times \coth \sqrt{(i\omega)^\gamma A_{dl} R_{el}} \quad (2)$$

где R_s – последовательное сопротивление электрода и токосъемника; $A_{дэс}$ – характеристика постоянного фазового элемента (CPE). Их численное значение C_{dl} и A_{dl} практически идентичны. Единицей $A_{дэс}$ формально является $[A_{дэс}] = c^\gamma \Omega^{-1} = \Phi c^{\gamma-1}$. Коэффициент γ – характеризует распределение пор по размерам в материале электрода. Он может принимать значения от 0 до 1 (значение 1 – соответствует высокой неоднородности пор по размерам, а 0 — материалу с однородным размером пор).

Для низких частот, при аппроксимации экспериментальных данных индуктивной составляющей можно пренебречь, предполагая, что при низких частотах она мало влияет на общее сопротивление. Используя эту модель, можно детально исследовать электрохимические параметры композитов на основе УНВ. Ниже на рисунке 17, приведены графики зависимости действительной части импеданса от частоты, а также аппроксимация кривых по формуле 1, для образцов углеродных композитов с массовой долей углеродных нановолокон в активной массе электрода равной 0, 10, 30 и 40%.

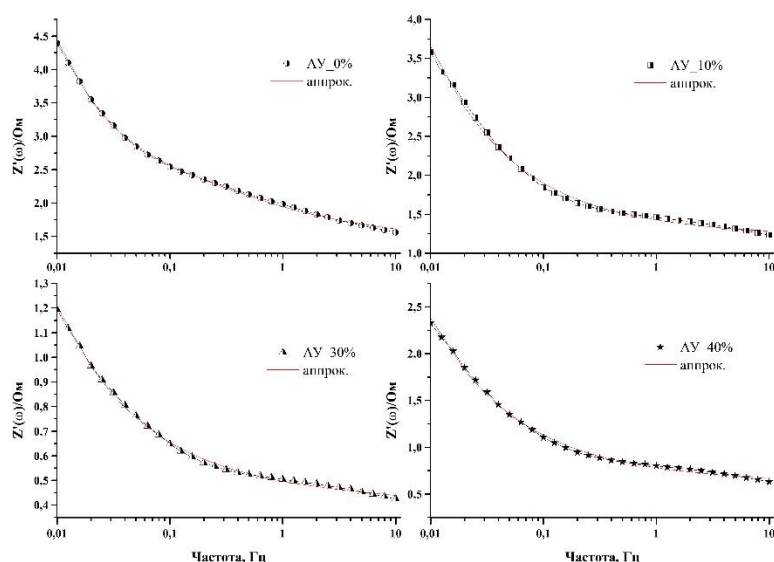


Рисунок 17. Кривые зависимости действительной части импеданса от частоты (значки), а также аппроксимация этих кривых (непрерывная красная линия), сделанная на основе обобщенной модели импеданса в порах.

В таблице 8 приведены данные, полученные при аппроксимации кривых импеданса. Из графиков и таблицы видно, что сходимость экспериментальных данных с теоретической линией, полученной путем аппроксимации, очень хорошая.

Таблица 8. Данные параметров импеданса, полученные при аппроксимации кривых.

Образец	R_s , Ом	$R_{эл}$, Ом	γ	$Ad_{эс}$, $\Phi \text{ с}^{\gamma-1}$
AY_0	$1,37 \pm 0,014$	$2,66 \pm 0,083$	$0,75 \pm 0,028$	$1,38 \pm 0,041$
AY_10	$1,12 \pm 0,090$	$0,43 \pm 0,414$	$0,57 \pm 0,030$	$1,27 \pm 0,049$
AY_30	$0,37 \pm 0,013$	$0,21 \pm 0,078$	$0,55 \pm 0,022$	$3,02 \pm 0,130$
AY_40	$0,53 \pm 0,047$	$0,38 \pm 0,230$	$0,56 \pm 0,026$	$1,75 \pm 0,064$

Добавление УНВ в активную массу электрода снижает контактное последовательное сопротивление, и приводит к увеличению электропроводности в системе электрод/электролита. Уменьшение значения γ указывает на увеличение однородности пор по размерам.

Раздел 4.4. Теоретический расчет зависимости удельных емкостей образцов от размера пор.

Как известно емкость пористых материалов состоит из суммы удельной емкости на единицу площади поверхности микро- и мезопор. Ёмкость пористых материалов выражается следующими зависимостями:

$$C_g = C^{мик} \cdot S^{мик} + C^{мезо} \cdot S^{мезо} \quad (3)$$

$$C_g / S^{мезо} = C^{мик} \cdot \frac{S^{мик}}{S^{мезо}} + C^{мезо} \quad (4)$$

Зная значения удельной емкости образцов (C_g) и отношения площадей микропор и мезопор можно из последнего выражения (3) определить удельные емкости приходящие на единицу площади микро и мезопор. Ниже на рисунке 18, представлены графики зависимости $C_g / S^{мезо}$ от $S^{мик} / S^{мезо}$ полученных для образцов активированных углеродных материалов одного типа.

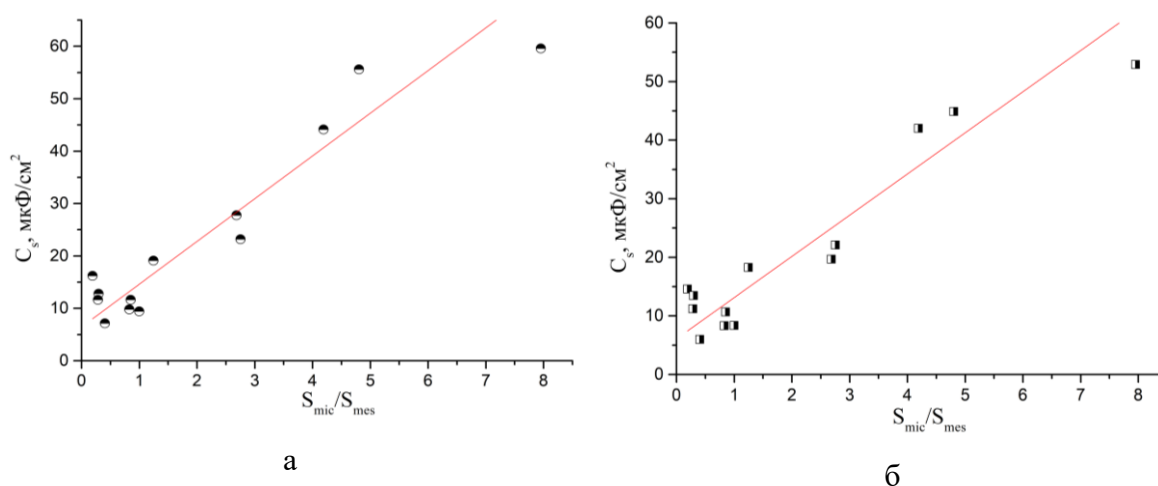


Рисунок 18. Зависимость удельной емкости $C_g / S^{мезо}$ от отношения $S^{мик} / S^{мезо}$. Электролит на основе соли DMPBF₄ (а), и ТЕМА BF₄. (б). точки на кривых это экспериментальные значения, а непрерывная линия теоретический расчет.

Рассчитанные значения удельных емкостей, приходящие на единицу площади поверхности микропор и мезопор при аппроксимации экспериментальных данных в соответствии с уравнением 4, представлены в таблице 9. Как видно, для электролита на основе соли DMP BF₄ эти значения выше, чем для электролита на основе соли ТЕМА BF₄.

Таблица 9. Значения удельных емкостей на единицу площади поверхности микропор и мезопор.

Электролит	$C_{мик}, \mu\text{Ф/см}^2$	$C_{мез}, \mu\text{Ф/см}^2$
ТЕМА BF ₄	7.03 ± 0.9	6.1 ± 2.8
DMP BF ₄	8.20 ± 1.1	6.5 ± 3.2

Таким образом, определяя средний размер пор, а также удельные емкости на единицу площади поверхности для активированных углеродных материалов, были

получены зависимости удельной емкости от радиуса пор для двух разных электролитов. На рисунке 19, представлены зависимость удельной емкости от радиуса пор.

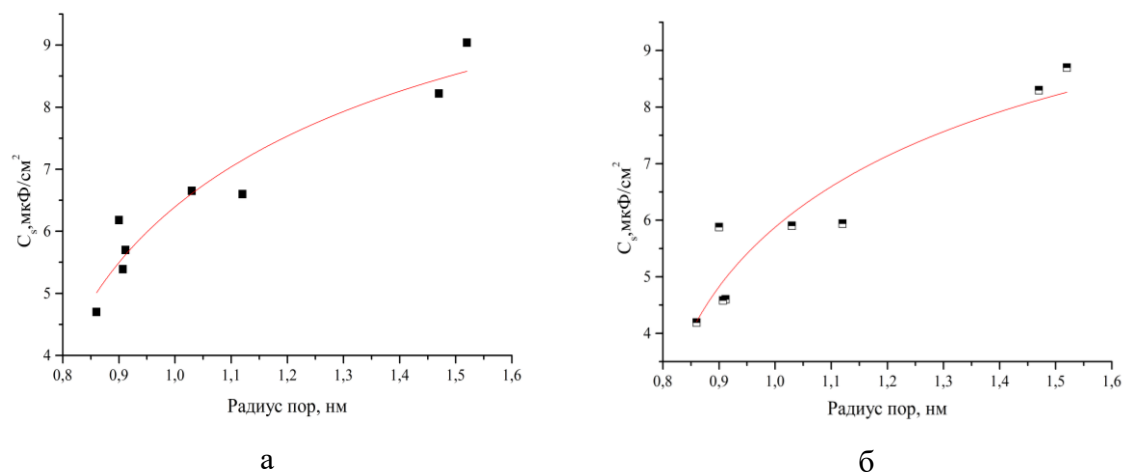


Рисунок 19. Зависимость удельных емкостей образцов от радиуса пор для двух электролитов. Электролит на основе соли DMPBF₄ (а), и ТЕМА BF₄: точки на кривых — данные получены экспериментальным путем; непрерывная линия – аппроксимация точек.

Результаты расчета диэлектрической проницаемости ϵ_r для электролита ТЕМА BF₄ составляет ~ 10.5 , а для DMP BF₄ ~ 10 , соответственно. А среднее значения диаметров ионов порядка ~ 1.58 нм и ~ 1.80 нм. Коэффициенты детерминации R^2 для этих электролитов равны 0,860 и 0,906, соответственно.

Полученные значения диэлектрической проницаемости и размера ионов того же порядка, что и значения радиусов сольватированных ионов и диэлектрической проницаемости, полученные другими известными методами. Диэлектрическая проницаемость электролитов вне пор составляет величину порядка ~ 30 , а внутри пор ее значение почти в три раза меньше. К примеру, известно, что среднее значение размера (диаметра) сольватированного катиона ТЕМА⁺ порядка $\sim 1,3$ нм. Приведенные расчеты показывают, что проникновение ионов в поры происходит с их сольватными оболочками.

ВЫВОДЫ

- Активация углеродных волокон углекислым газом приводит к образованию до 70-80% микропор размером от 0,7 до 2 нм в приповерхностном слое волокна. Основная доля этих пор имеет размер меньше 1 нм. Отсутствие высокоразвитой мезопористой структуры в таком материале существенно влияет на скорость переноса заряда и, как следствие, на мощностные характеристики суперконденсаторов.

Активация углеродных волокон парами воды и смеси газов из пропана, бутана и изобутана, которая приводит к образованию на поверхности волокон наноструктур и ее гидрофобизации. Электроды, изготовленные с использованием этих материалов, увеличивают на 30% мощность суперконденсаторов по сравнению с активацией углеродных волокон углекислым газом.

- Полученные углеродные материалы из растительного сырья в зависимости от метода карбонизации и активации имеют разное распределение пор и величины удельной поверхности и объема в материале. Предварительная пропитка исходного сырья в ортофосфорной кислоте при температуре 80°C приводит к увеличению доли мезопор в образцах, которая облегчает движение ионов внутри пор.

- Активация щелочью частично карбонизированного материала из растительного сырья приводит к увеличению удельной поверхности (от 913 до 1919 м²/г) и возрастанию количества мезопор (от 27 до 66%) в материале. Увеличение доли мезопор сохраняет постоянство электрической емкости электродов, изготовленных из данного материала при больших плотностях тока.

- Корреляция между удельной электрической емкостью и удельной площадью поверхности образцов не является линейной: увеличение площади поверхности и доли мезопор не приводит к пропорциональному увеличению удельной электрической емкости.

- Размер иона электролита оказывает сильное влияние на электрическую емкость образцов и на кинетику переноса заряда. Использование в СК электролитов с катионами разных размеров (с одинаковыми размерами анионов) с электродами, изготовленными из одного и того же материала, дает разные значения электрической емкости, а также сильно влияет на скорость передачи заряда.

Активация углеродных нановолокон, полученных из газовой смеси пропана, изобутана, бутана и азота в соотношении 31: 23: 18:28 % при температурах от 700 до 800°C приводит к существенному увеличению удельной площади с 198 до 586 м²/г и объема пор с 0,285 до 0,439 см³/г.

- Введение УНВ в количестве 30% (масс.) в качестве электропроводящего компонента в ходе получения электродов для суперконденсаторов приводит к уменьшению внутреннего сопротивления электродов в 3 раза.

- Зависимость удельной емкости от размера пор от 2 до 4 нм имеет экспоненциальный характер. Расчет, проведенный на основе эмпирической модели зависимости удельной емкости от радиуса иона, показал, что диэлектрическая проницаемость электролитов в порах уменьшается по сравнению исходной с 30 до 10, а ионы в эти поры имеют такую же сольватную оболочку, как и в растворе.

- Показано, что значения диэлектрической проницаемости и среднего размера ионов имеют теоретическую и практическую значимость для оценки электрофизических характеристик СК, углеродных материалов в зависимости от их пористой структуры, также для исследования процессов диффузии ионов в пористых материалах

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **F.S. Tabarov**, M.V. Astakhov, A.T. Kalashnik, A. A. Klimont, I.S. Krechetov, N.V. Isaeva. Micro-mesoporous carbon materials prepared from the hogweed (*Heracleum*) stalks as electrode materials for supercapacitors //Russian Journal of Electrochemistry, 2019, Vol. 55, No. 4, pp. 265–271.
2. **F.S. Tabarov**, M.V. Astakhov, A.T. Kalashnik, A. A. Klimont, V.V. Kozlov, R.R. Galimzyanov. Activation of carbon nanofibers and their application as electrode materials for supercapacitors// Russian Journal of Applied Chemistry, 2019, Vol. 92, No. 9, pp. 1266–1273.
3. **Ф.С. Табаров**, М.В. Астахов, А.А. Климонт, А.Т. Калашник, Р. Р. Галимзянов, Н.В. Исаева, Углеродные нановолокна как электропроводящая добавка для электродов суперконденсаторов // Российские нанотехнологии, 2019, том 14, № 1–2, с. 18–23.
4. М. В. Астахов, **Ф. С. Табаров**, А. Т. Калашник, К. А. Семушин, Т. Л. Лепкова, А. А. Климонт. Получение и свойства углеродных волокон из вискозной ровницы для электродов суперконденсаторов // Химическая технология, 2019, №9, Т.20. с.393-397.
5. M.V. Astakhov, **F.S. Tabarov**, A.T. Kalashnik, A. A. Klimont, T.L. Lepkova, and D.E. Amelina. A new raw material to produce activated carbon as a material for electrodes of supercapacitors. Butlerov Communications. 2018. Vol.54. No.5. P.82-89.
6. Астахов М.В, Калашник А.Т, Казенас Е.Е, Лепкова Т.Л, Козлов В.В, **Табаров Ф.С.** Разработка углеродного композита на основе углеродных волокон из

вискозной ровницы для электродов суперконденсаторов. Бутлеровские сообщения. 2016.-Т.48.-№48.-с.43-48.

Материалы конференции

7. **F.S. Tabarov**, M.V. Astakhov, A. A. Klimont. Activation of CNTs obtained by CVD of mixture of propane, butane, isobutene and their performance as electrode materials for supercapacitors. 3rd Young Scientists International School "Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science. 2018. Moscow Region. 98-99.
8. **Табаров Ф.С.**, Астахов М. В., Калашник А. Т., Лепкова Т. Л Казенас Е.Е., Климонт А. А. Создание композитных углеродных материалов на основе органических волокон. IV - Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств», С.-Петербург, 2016.
Табаров Ф.С., Амелина Д. Е., Астахов М. В., Калашник А. Т., Климонт А. А., Лепкова Т. Л. Растительный материал как сырье для получения активированного углерода для электродов суперконденсаторов. Конференция «Химическая технология функциональных материалов», Москва, 2017.
9. Патент РФ № 2016150470, 21.12.2016. Способ активации углеродного материала из вискозных волокон для получения электродов суперконденсаторов // Патент России №2638935. 19.12.2017. Бюл. №35. Астахов. М.В., Калашник А.Т..... **Табаров Ф.С.** и др.