

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ФГБОУ ВО «ВГУ»

На правах рукописи



Ермакова Александра Сергеевна

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ  
ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ**

02.00.05 – электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Кравченко Т.А.

Воронеж – 2020

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	14
1.1. Характеристика электрохимических конденсаторов .....	14
1.1.1. Электродные материалы .....	17
1.1.2. Электролиты в электрохимических конденсаторах .....	29
1.2. Окислительно-восстановительная модификация углеродных материалов гидроксидами щелочных металлов .....	35
1.3. Окислительно-восстановительная модификация углеродных материалов азотной кислотой .....	40
1.4. Окислительно-восстановительная модификация углеродных материалов допированием оксидов переходных металлов .....	43
Заключение .....	47
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЯ .....	50
2.1. Объекты исследования .....	50
2.2. Измерение площади поверхности методом сорбции азота .....	52
2.3. Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 гидроксидами натрия и калия .....	52
2.4. Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 азотной кислотой .....	53
2.5. Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 перманганатом калия .....	53
2.6. Метод просвечивающей электронной микроскопии .....	54
2.7. Метод ИК-спектроскопии .....	55
2.8. Метод обратного кондуктометрического титрования .....	55
2.9. Изготовление электродов электрохимических конденсаторов .....	57
2.10. Измерение электрического сопротивления электродов .....	59
2.11. Изготовление токопроводящего адгезива .....	60
2.12. Электрохимические испытания .....	61
2.13. Математическая обработка результатов эксперимента .....	63

Выводы к главе 2 .....	64
ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА УГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ NORIT DLC SUPRA 30.....	65
3.1. Закономерности формирования двойного электрического слоя высокопористом электроде .....	65
3.2. Роль электропроводящего допанта в накоплении заряда на электроде .....	72
3.2.1 Электропроводящие допаны в составе активного слоя электродов электрохимических конденсаторов.....	72
3.2.1 Электропроводящие допаны в составе адгезива электродов электрохимических конденсаторов.....	84
Выводы к главе 3 .....	87
ГЛАВА 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА NORIT DLC SUPRA 30 .....	90
4.1. Модификация углеродных материалов гидроксидами натрия и калия.....	90
4.2. Модификация углеродных материалов азотной кислотой .....	101
4.3. Модификация электродных материалов перманганатом калия.....	113
4.3.1. Влияние концентрации электропроводящего допанта на емкость электродов электрохимических конденсаторов, модифицированных перманганатом калия	113
4.3.2. Влияние концентрации оксида марганца (IV) на емкость электродов электрохимических конденсаторов.....	117
4.3.3. Вклад фарадеевского процесса в суммарную емкость электрода .....	122
Выводы к главе 4 .....	126
Общие выводы.....	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Для создания электродов электрохимических конденсаторов применяют высокопористые структурированные углеродные материалы, электропроводящие допанты и полимерные связующие. Накопление энергии в двойном электрическом слое (ДЭС) обеспечивает высокие значения емкости и мощности конденсатора, возможность работы при пиковых нагрузках, а также длительный срок службы.

Углеродный материал Norit DLC Supra 30 является коммерческим продуктом, разработанным для применения в электрохимических конденсаторах. Исследования этого материала направлены на изучение структуры, химии поверхности и сравнение его с другими марками высокопористых углеродных материалов (D.S. Dmitriev 2018, 2019) в составе электродов гибридных конденсаторов (Коваленко В.Л. 2015) и в конденсаторах с новыми электролитами (Глоба Н.И. 2018, Vakhmatyuk В.Р. 2015, 2016). Однако большинство исследовательских работ носят отрывочный характер, направлены на решение прикладных задач и не рассматривают механизм окислительно-восстановительной модификации и особенности двойнослойных и фарадеевских процессов на новых электродах в растворах электролитов.

Актуальной научной задачей является изучение механизма окислительно-восстановительной модификации высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 гидроксидами щелочных металлов (Na, K), азотной кислотой и перманганатом калия и установление роли образующихся редокс-центров, а также электропроводящих допантов (технический углерод, углеродные нановолокна) в накоплении заряда на электродах. Применяемый комплексный подход позволит определить особенности и характерные закономерности двойнослойных и фарадеевских процессов на новых электродах в водных и неводном электролитах (водные растворы серной кислоты и сульфата натрия и неводный раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле).

Исследования по теме диссертации поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00935\_a), Минобрнауки России в рамках госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 675).

**Степень разработанности темы исследования.** В российском и мировом научном сообществе наблюдается значительный интерес к устройствам накопления и хранения электрической энергии с электродами на основе углерода, обусловленный многообразием углеродных структур, высокой электропроводностью и химической стойкостью углерода в растворах электролитов. Первый конденсатор с углеродными электродами и накоплением заряда в двойном электрическом слое был запатентован фирмой General Electric в 1957 году (Patent US2800616. Low Voltage electrolytic capacitor, 1957); в России первая работа относится к 1974 г. (Н.С. Лидоренко). Процессы заряда и разряда электрохимических конденсаторов и формирование двойного электрического слоя на границе раздела углеродный электрод/электролит описаны в работах В.Е. Conway (1996 – 2006); El. Frackowiak и K. Fic (2011 – 2019) и др. Исследована возможность применения в качестве электродных материалов высокопористых углей, синтезированных из древесины (Е.И. Школьников, 2013 – 2016), скорлупы кокосового ореха (P.-L. Taberna et al., 2006; В. Kishore et al., 2014), оболочек пальмовых ядер (A. Hermansyah et al., 2016), торфа и других прекурсоров (Х. Кинле, Э. Бадер 1984; A.G. Pandolfo 2006; Ю.М. Вольфович 2001 – 2017; А.М. Скундин 2015). Показано, что структура и активность углеродного материала во многом зависит от выбранного сырья. В связи с этим актуальным направлением является выбор высокопористого углеродного материала для создания высокоемких электродов электрохимических конденсаторов.

Показано, что гидроксиды натрия и калия увеличивают пористость углеродных материалов (М.А. Lillo-Ródenas 2003, 2004), однако в то время как реакция гидроксида калия с антрацитом протекает при 400°C, условием модификации углеродных материалов гидроксидом натрия является более высокая температура. Окислительно-восстановительную модификацию углерода

для электрохимических конденсаторов проводят в основном гидроксидом калия (W. Xing et al., 2009; J. Jin et al., 2010). Модификация углеродных материалов гидроксидом натрия для создания электродов электрохимических конденсаторов недостаточно широко изучена и представляет значительный интерес в рамках проводимого исследования.

Публикации по окислительно-восстановительной модификации углеродных материалов кислотами посвящены процессам с участием углеродных нанотрубок (Y. Li 2015; L. Li-Xiang 2011; В.В. Лунин 2008) и углеродных волокон (H. Oda 2006). Модификация активных углей, описанная в работах (Y. Zeng 2014; Y. Gokse 2014), направлена в основном на создание высокоэффективных ионообменных сорбентов и обессоливающих воду устройств. В работе (K. Domagala 2019) функционализация многостенных углеродных нанотрубок рассматривается в ключе повышения их смачиваемости. При этом изучение углеродных материалов с поверхностными функциональными группами для накопителей энергии имеет важное прикладное значение.

Перспективным методом модификации является допирование частиц оксида марганца (IV), обладающего высокой теоретической емкостью 1380 Ф/г (A. Zolfaghari 2013), в структуру углеродных электродов. Однако большинство известных способов модификации имеют сложное техническое оформление: процессы протекают при повышенных давлении и температуре (T. Brousse 2007; R. Ranjusha 2012; Chen-Hao Wang 2014, Y. Cheng 2018, T. Beyazay 2019). Следовательно, существует необходимость разработки простых методов окислительно-восстановительного допирования оксидов переходных металлов в структуру высокопористого углеродного материала для создания высокоемких электродов электрохимических конденсаторов и определения закономерностей электрохимических процессов на новых модифицированных электродах.

**Цель работы:** окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 и установление особенностей электрохимического поведения новых материалов в водных (серная

кислота, сульфат натрия) и неводном (тетраэтиламмония тетрафторборат в ацетонитриле) электролитах.

#### **Задачи работы:**

1. Исследование закономерностей формирования двойного электрического слоя на углеродном электроде Norit DLC Supra 30.
2. Исследование роли электропроводящих допантов (технический углерод CH210, углеродные волокна VGCF) в композитных электродах электрохимических конденсаторов.
3. Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 веществами различной природы (гидроксиды натрия и калия, азотная кислота, перманганат калия).
4. Изучение физико-химических (структура, площадь поверхности, удельное сопротивление, химия поверхности) и электрохимических свойств электродов (удельные емкость, мощность, энергия) на основе новых углеродных материалов и их зависимости от природы модификатора в водных (серная кислота, сульфат натрия) и неводных (тетраэтиламмония тетрафторборат в ацетонитриле) электролитах.

#### **Научная новизна работы.**

Впервые разработаны общие представления о механизме окислительно-восстановительной модификации высокопористого углеродного материала веществами различной природы, согласно которым окисление углерода сопровождается одновременно формированием новой структуры и образованием дополнительных поверхностных функциональных редокс-центров.

Предложено обоснование роли электропроводящего углеродного допанта в композитном электроде. В электрохимически активном слое электрода частицы допанта заполняют поровое пространство, объединяя допант и матрицу в единый проводящий кластер, и обеспечивают рост удельной емкости; в углерод-полимерном слое между активным слоем и токоподводом увеличение концентрации углеродного допанта приводит к перколяции проводимости.

Описаны концентрационные эффекты электропроводящих и непроводящего допантов. Концентрация электропроводящего углеродного допанта в активном слое электрода  $10 \div 20$  мас.% обеспечивает равномерное распределение электрического заряда в электроде и повышенную удельную емкость. Свыше этого уровня концентрации сокращение площади поверхности электрода приводит к снижению емкости. При допировании непроводящего оксида марганца (IV) удельная емкость монотонно нарастает до концентрации допанта 25 мас.%, после чего резко снижается вследствие роста сопротивления электрода.

Доказана зависимость физико-химических свойств углеродных материалов от природы модификатора (гидроксиды щелочных металлов, азотная кислота, перманганат калия). Гидроксиды щелочных металлов активно взаимодействуют с углеродной матрицей, разрушая поры и сокращая площадь поверхности на 8 - 12 %. Удельная емкость, несмотря на образование редокс-центров, в водных и неводных электролитах снижается. Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала азотной кислотой также вызывает сокращение площади поверхности, но приводит к образованию множества поверхностных функциональных групп, обеспечивающих рост емкости электрода до 144 Ф/г (на 27 %). Оксид марганца (IV), осажденный из раствора перманганата калия, трехкратно повышает удельную емкость углеродного электрода до 59 Ф/г, участвуя в поверхностных редокс-реакциях. Однако состав электрода требует существенного увеличения содержания электропроводящего допанта, что сказывается на общем низком уровне содержания высокопористого углеродного материала.

Введены представления об особенностях двойнослойных и фарадеевских процессов на углеродных электродах электрохимических конденсаторов. Показано, что процесс заряда двойного электрического слоя определяется размером ионов электролита и распределением пор углеродного материала по размеру, а фарадеевский процесс с участием поверхностных функциональных групп имеет диффузионный контроль.



Доказано посредством сравнительного анализа физико-химических характеристик исходных и новых модифицированных углеродных материалов образование дополнительных редокс-центров в ходе окислительно-восстановительной модификации. На циклических вольтамперных кривых отмечается наличие катодного и анодного пиков в области потенциалов  $0.4 \div 0.8$  В, которые соответствуют обратимым редокс-реакциям с участием фенольных и карбоксильных групп. В случае допирования оксида марганца (IV) повышение удельной емкости обусловлено обратимым редокс-переходом  $Mn(IV)/Mn(III)$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Раскрыты корреляции между пористой структурой, типом редокс-центров и удельной емкостью электрода. Установлено, что микропористая структура углеродного материала Norit DLC Supra 30 способствует высокой емкости электрохимических конденсаторов. Увеличение количества редокс-центров посредством модификации повышает удельную емкость электрода за счет двойнослойных и фарадеевских процессов, но ограничено необходимостью сохранения структуры углерода в ходе его окисления и обеспечения проводимости электрода. Показано, что наиболее перспективной для создания новых электродных материалов является окислительно-восстановительная модификация азотной кислотой, обеспечивающая увеличение емкости до 144 Ф/г и стабильное циклирование нового электрода в течение 1000 циклов заряда-разряда.

Изучены процессы заряда и разряда электрохимических конденсаторов в водных и неводных электролитах, установлен механизм электродных процессов с участием новых модифицированных углеродных материалов. Характерная особенность процессов на модифицированных электродах состоит в протекании обратимых редокс-реакций превращения фенольных групп в карбонильные или переходах  $Mn(IV)/Mn(III)$ , в результате чего энергия электрохимического конденсатора повышается. Электродный процесс контролируется диффузией ионов электролита.

Практическая значимость работы состоит во впервые проведенном комплексном исследовании и анализе данных по влиянию новых модифицированных углеродных матриц, полученных методом окислительно-восстановительной модификации, на характеристики электрохимических конденсаторов. Выявленные закономерности заряда двойного слоя в водных и неводном электролите и достигнутые высокие значения удельной емкости (до 144 Ф/г) позволяют выделить перспективные методы окислительно-восстановительной модификации высокопористых углеродных материалов. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы производителями углеродных материалов и разработчиками новых накопителей энергии.

**Методология и методы исследования.** В основу решения поставленных задач положен комплексный подход к изучению объектов исследования. Экспериментальные исследования включают в себя окислительно-восстановительную модификацию высокопористого углеродного материала, изготовление на его основе углеродных электродов электрохимических конденсаторов, изучение процессов, протекающих на электродах при заряде и разряде в растворах водных и неводных электролитов.

Объектом исследования являлся высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30, модифицированный веществами различной природы (гидроксиды щелочных металлов, азотная кислота, оксид переходного металла) для электродов электрохимических конденсаторов. Для сопоставления и выявления общих закономерностей процессов на углеродных электродах использовали мезо-пористые углеродные материалы с неупорядоченной (МУ1) и упорядоченной (МУ2) структурами. Применение современных экспериментальных методов исследования (просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, метода сорбции азота БЭТ, кондуктометрического титрования, четырехзондового метода измерения сопротивления, циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса) и анализ результатов позволяют всесторонне охарактеризовать

процессы, протекающие на углеродных электродах при заряде двойного электрического слоя в растворах электролитов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. В электрохимически активном слое высокопористого углеродного электрода частицы электропроводящего допанта заполняют поровое пространство, объединяя допант и матрицу в единый проводящий кластер, и обеспечивают рост удельной емкости; в углерод-полимерном слое между активным слоем и токоподводом увеличение концентрации углеродного допанта приводит к перколяции проводимости.

2. Общий механизм окислительно-восстановительной модификации высокопористых углеродных материалов состоит в формировании новой пористой структуры и образовании дополнительных поверхностных функциональных редокс-центров вследствие частичной окислительной деструкции углеродного каркаса или непосредственного допирования. Процесс заряда двойного электрического слоя определяется размером ионов электролита и распределением пор углеродного материала по размеру, а фарадеевский процесс с участием поверхностных функциональных групп протекает с диффузионным контролем.

3. Физико-химические свойства углеродных материалов зависят от природы модификатора (гидроксиды щелочных металлов, азотная кислота, перманганат калия). Увеличение в ходе модификации количества редокс-центров, повышающих удельную емкость двойного электрического слоя, ограничено необходимостью сохранения структуры углерода в ходе его окисления и обеспечения проводимости электрода. Наиболее перспективной является окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала азотной кислотой, обеспечивающая увеличение емкости на 27 % и стабильное циклирование нового модифицированного электрода в течение 1000 циклов заряда-разряда.

### **Личный вклад автора.**

Диссертационная работа выполнена автором на кафедре физической химии Воронежского государственного университета. Все данные, представленные в работе, получены автором лично и при его непосредственном участии. Автором проведен выбор методов исследований. Анализ и обоснование полученных результатов, положения, выносимые на защиту, выводы проведены и сформулированы совместно с научным руководителем.

**Степень достоверности и апробация результатов работы.** Достоверность результатов исследования обеспечена использованием современного научного оборудования. Полученные экспериментальные результаты дублированы, подвергнуты статистической обработке и сопоставлены с данными литературы.

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в журнале «Электрохимия» и 1 статья в журнале «Российские нанотехнологии», входящих в перечень ВАК РФ. Основные результаты работы доложены на XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Краснодар, 2012), VI и VII Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН)» (Воронеж, 2012, 2015), Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ – 2013» (Москва, 2013), Российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2013), VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014» (Санкт-Петербург, 2014), II Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Энгельс, 2014), IX Международной научно-технической конференции «Динамика систем, механизмов и машин» (Омск, 2014), 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (Moscow, 2015), 13-ом Всероссийском совещании с международным участием «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (Черноголовка, 2016), XIX Всероссийском совещании с международным участием «Электрохимия органических

соединений» (Новочеркасск, 2018), I и III Международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство, применение» (Тамбов, 2015, 2019).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и тезисы 13 докладов в сборниках материалов конференций.

**Структура диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Изложена на 147 страницах, содержит 62 рисунка, 20 таблиц. Список литературы содержит 155 библиографических наименований.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В главе описаны процессы, протекающие при заряде электрохимического конденсатора (ЭК). Приведен анализ современной литературы, в которой изучены углеродные материалы и электролиты, используемые при создании электродов электрохимических конденсаторов, исследованы возможности и ограничения по энергетическим и мощностным характеристикам устройств. Показаны основные методы окислительно-восстановительной модификации углеродных материалов и взаимосвязь структуры и химии поверхности с электрохимическими параметрами конденсатора.

### 1.1. Характеристика электрохимических конденсаторов

Электрохимические конденсаторы, также называемые двойнослойными конденсаторами, суперконденсаторами или ионисторами, представляют собой электрохимические устройства, способные быстро накапливать, хранить и отдавать большое количество энергии за короткий промежуток времени. Благодаря высокой удельной мощности такие устройства используются в гибридном автотранспорте при рекуперации энергии двигателя, в системах «старт-стоп», в портативных электронных устройствах и т.п. [1 – 5]. Суперконденсаторы представляют собой устройства с протекающими на электродах обратимыми электрохимическими зарядно-разрядными процессами, форма гальваностатических кривых которых близка к линейной, то есть близка к форме соответствующих зависимостей для обычных конденсаторов [6]. На рисунке 1.1 приведена классификация конденсаторов, полученная из анализа данных литературы [6 – 10].

В состав электрохимического конденсатора входят два пористых поляризуемых электрода с высокой разностью потенциалов между ними. Накопление электрической энергии осуществляется путем разделения заряда на этих электродах [11, 12]. Удельная площадь поверхности и емкость

сформированного двойного электрического слоя (ДЭС) определяют величину электрического заряда конденсатора.

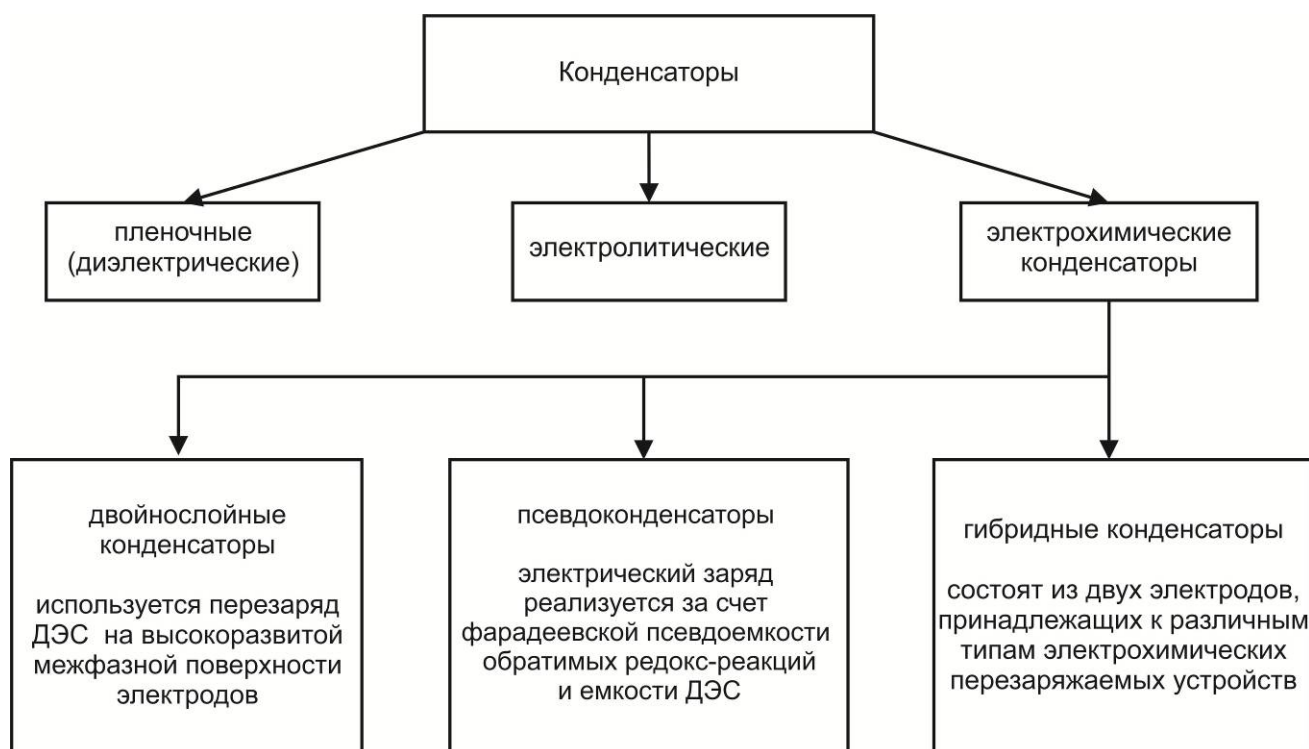
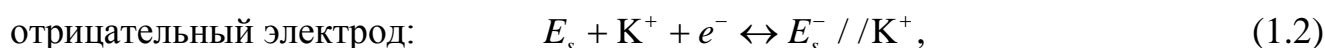
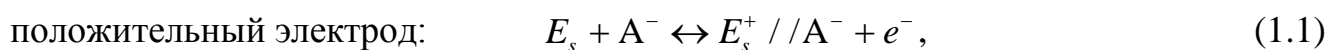


Рисунок 1.1 – Классификация конденсаторов [6 – 10]

Двойнослойный процесс, протекающий в электрохимических конденсаторах, можно представить следующим образом:



где  $E_s$  - поверхность электрода; // - двойной электрический слой (заряд аккумулируется на обеих его сторонах);  $K^+$  и  $A^-$  - катионы и анионы электролита.

При заряде электроны переносятся от положительного электрода к отрицательному через наружный источник тока, ионы из объема электролита движутся к электродам. При разряде электроны перемещаются в обратную сторону: от отрицательного электрода к положительному через нагрузку, а ионы уходят с поверхности электродов в объем электролита. Во время заряда и разряда

конденсатора плотность заряда на границе электрод/электролит и концентрация электролита меняются [6].

На рисунке 1.2 показана единичная ячейка электрохимического конденсатора, состоящая из углеродного материала с развитой поверхностью, погруженного в раствор электролита. Электроды разделены пористым сепаратором, который не обладает электронной проводимостью [1, 13].



Рисунок 1.2 – Единичная ячейка электрохимического конденсатора [1]

Двойной электрический слой можно рассматривать в качестве конденсатора с двумя обкладками [14], тогда емкость электрохимического конденсатора есть сумма емкостей обкладок, которая определяется уравнением:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad (1.4)$$

где  $C$  - емкость электрохимического конденсатора,  $C_1$  и  $C_2$  емкость первого и второго электрода.

Энергия  $E$ , накопленная в электрохимическом конденсаторе, пропорциональна его емкости  $C$  и квадрату напряжения  $U$  [15]:



$$E = \frac{1}{2}CU^2. \quad (1.5)$$

Для определения мощности электрохимического конденсатора  $P$  необходимо рассматривать его как набор сопротивлений, возникающих на межфазных границах – эквивалентное последовательное сопротивление (ЭПС, ESR). Напряжение  $U$  во время разряда зависит от этого сопротивления. Выражение для полной мощности электрохимического конденсатора имеет вид [15]:

$$P_{\max} = \frac{U^2}{4 \times ESR}. \quad (1.6)$$

Это отношение показывает, как эквивалентное последовательное сопротивление ограничивает максимум мощности электрохимического конденсатора [16]. Удельная энергия и удельная мощность зависят от толщины диффузионного электрического слоя, сформированного на поверхности электрод / электролит [1].

### 1.1.1. Электродные материалы

В качестве электродных материалов электрохимических конденсаторов широко используют высокопористые углеродные материалы, сочетая их с электропроводящими допантами и полимерным связующим [11, 17]. Эти материалы имеют развитую поверхность (1000 – 2500 м<sup>2</sup>/г), что позволяет получить удельную емкость до 300 Ф/г [18 – 20], которая определяется способом синтеза углеродного материала, морфологией поверхности, распределением пор по размеру, смачиваемостью поверхности протонными и апротонными электролитами и т.д. [6, 21].

Важным аспектом является многообразие структур углеродных материалов, вызванное наличием у атома углерода трех орбитальных форм ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ), обладающих значительной стабильностью (рисунок 1.3). Большинство вышеуказанных форм углерода может быть описано в рамках процесса

гомополимеризации. Наряду с гомо- возможна и гетерополимеризация таких фрагментов:  $sp^3-sp^2$ ;  $sp^3-sp$ ;  $sp^2-sp$  и т.д. Углерод в каждой из таких орбитально-электронных форм можно рассматривать в качестве своеобразного мономера. Многообразие форм углерода вызвано сочетанием атомов углерода в различном гибридном состоянии.

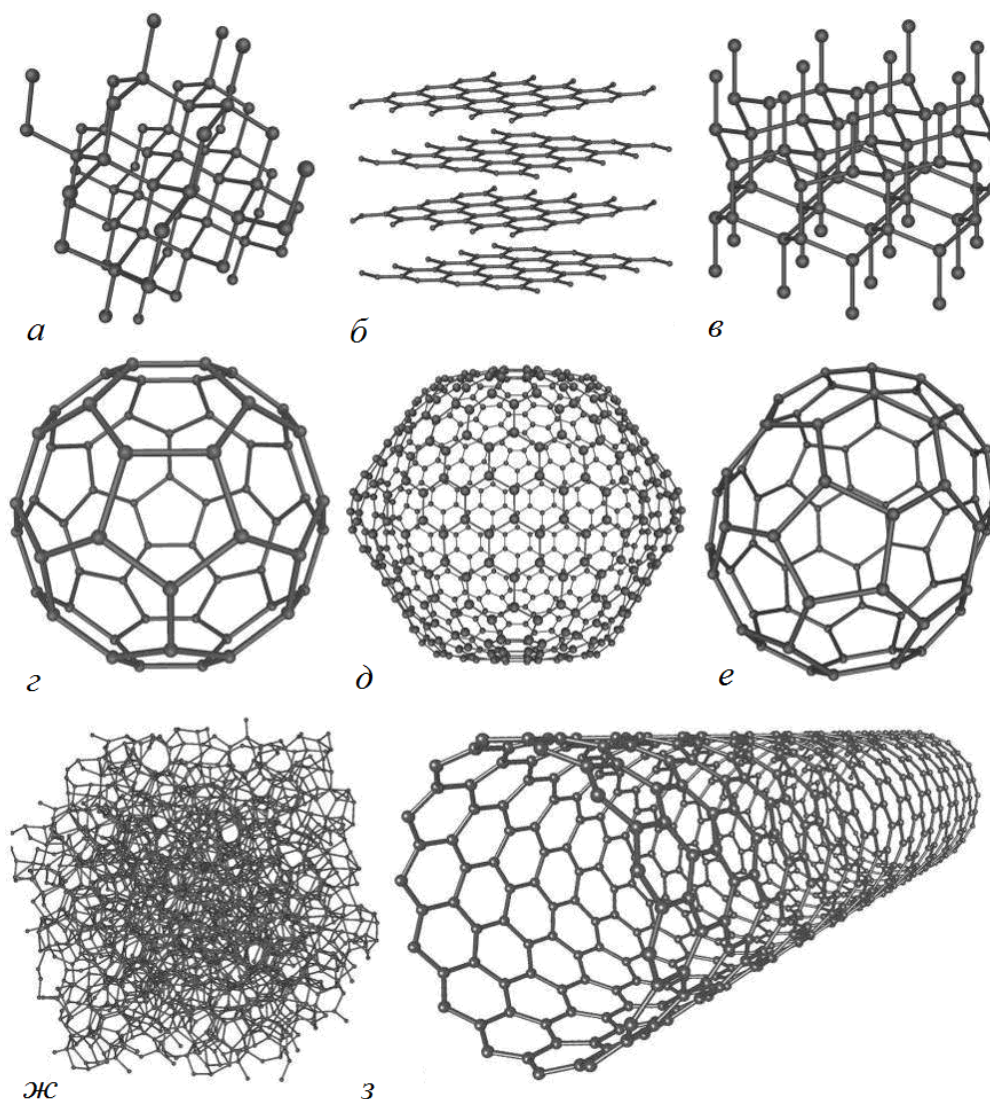


Рисунок 1.3 – Изображение структуры различных форм углерода: а – алмаз, б – графит, в – лонсдейлит, г – фуллерен-букибол  $C_{60}$ , д – фуллерен  $C_{540}$ , е – фуллерен  $C_{70}$ , ж – аморфный углерод, з – углеродная нанотрубка [22]

Комбинацией отдельных модификаций углерода получены материалы: графит (коллоидный графит, нанографит, графитовая бумага), алмаз (алмазные

пленки, наноалмаз), технический углерод (сажа, аморфный углерод), активный уголь (углерод с большой внутренней поверхностью), шунгит (стеклоуглерод), карбин, фуллерен, углеродные нанотрубки, графен. Широкий диапазон изменения свойств связан с турбостратной аморфной структурой углерода и надатомными образованиями высшего порядка. Турбостратная структура представляет собой сильно разориентированную слоистую структуру, которая состоит из приблизительно параллельных гексагональных плоскостей, случайно повернутых относительно своей нормали (рисунок 1.4) [22 – 24].

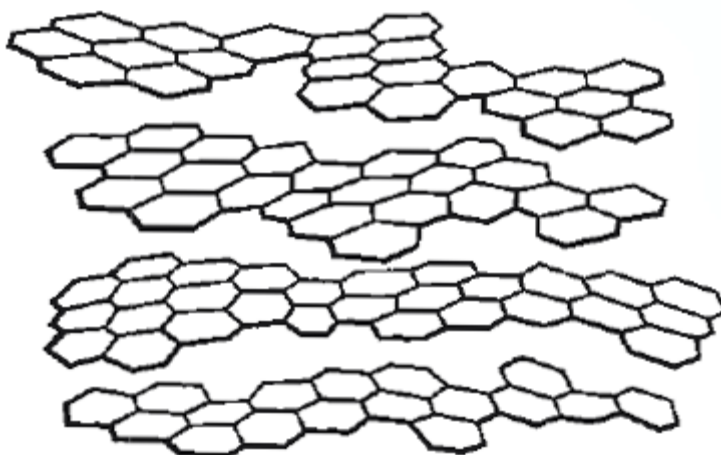


Рисунок 1.4 – Турбостратная структура углерода [22]

В качестве высокопористого компонента электрода электрохимического конденсатора часто используют активные угли [25 – 27]. Активный уголь представляет собой пористый сорбент, получаемый путем обработки углеродсодержащего сырья [28], в качестве которого могут выступать скорлупа кокосового ореха, причем в этом случае угли обладают большим объемом микропор [29 – 31], древесный уголь [32], торф, некоторые каменные и бурые угли [31], растения [33, 34], нефтяной кокс и карбонизированная фенольная смола. Структура активного угля состоит из кристаллов размером 1 – 3 нм, вследствие чего активный уголь относится к группе нанокристаллических форм углерода. Хотя графитовые кристаллы состоят из плоскостей длиной порядка 2 – 3 нм, образованных шестичленными кольцами, типичная для графита ориентация

отдельных плоскостей решетки относительно друг друга в активном угле нарушена: слои беспорядочно сдвинуты друг относительно друга а также не совпадают в направлении, перпендикулярном плоскости слоев (рисунок 1.5). Расстояние между слоями больше, чем у графита (0.33 нм) и равно 0.34 - 0.36 нм. Диаметр заключенного в одной плоскости элемента составляет 2.0 - 2.5 нм. Высота пачки слоев равна 1.0 - 1.3 нм. Следовательно, графитовые кристаллы в активном угле содержат 3 - 4 параллельных углеродных слоя [31].

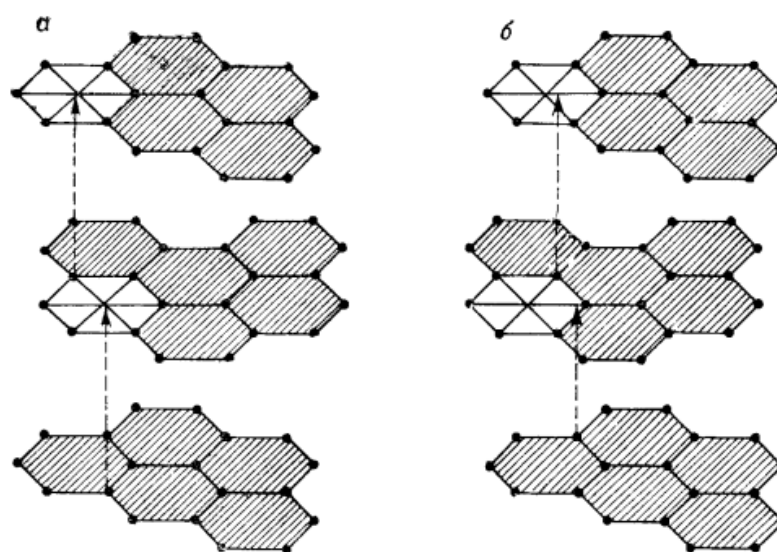


Рисунок 1.5 – Структура графитовых слоев: а – упорядоченная структура в графите; б – неупорядоченная структура в микрокристаллическом углероде (активном угле) [31]

Важными параметрами активного угля являются площадь поверхности, распределение пор по размерам, гранулометрический состав, природа и содержание примесей. По внешнему виду различают порошковый углерод, зерненный углерод с неправильной формой зерен, а также формованный углерод [31].

По терминологии IUPAC поры по размеру делят на микропоры (диаметр менее 2 нм), мезопоры (диаметр от 2 до 50 нм) и макропоры, имеющие диаметр более 50 нм [35, 36]. Микропоры имеют большое значение отношения удельной поверхности к объему, и поэтому они вносят наибольший вклад в значение

измеряемой поверхности высокопористых активных углей. Размер микропор соотносится с размером молекул, поэтому микропоры ограничивают диффузию ионов и играют важную роль в селективности процессов, основанных на адсорбции. Это так называемый эффект молекулярного сита. Ультрамикропоры (особо маленькие микропоры) определяют высокое сродство адсорбент-адсорбат благодаря частичному перекрыванию адсорбционных сил противоположных стенок пор [37]. Для физической адсорбции в микропорах характерно объемное заполнение адсорбционного пространства. Потенциальные поля от противоположных стенок перекрываются так, что силы притяжения, действующие на молекулы адсорбата, больше по сравнению с силами на непористой поверхности. В таком случае рост адсорбции может быть столь значительным, что даже при низких относительных давлениях происходит заполнение пор молекулами адсорбата, упакованными так же плотно, как в объемной жидкости [35].

Емкость электродов электрохимических конденсаторов определяется удельной площадью поверхности углеродных электродов, а также соответствующим размером пор и ионов электролита [38]. Eliad с соавт. [39 – 41] показали, что эффект молекулярного сита проявляется, когда размер пор становится сопоставим с эффективным размером ионов. Установлено, что катионы не способны проникнуть в поры, размер которых меньше, чем размер гидратированного катиона. На рисунке 1.6 показана типичная прямоугольная форма вольтамперной кривой, полученная в трехэлектродной ячейке с раствором сульфата магния в качестве электролита. Средний размер пор (0.58 нм) выбран так, что он значительно больше размера ионов. Для пор меньшего размера (0.51 нм) ток пренебрежимо мал во всей области потенциалов, что указывает на превышение размера сульфат-ионов и ионов магния относительно 0.51 нм. Одновременно с этим на рисунке 1.6 показаны вольтамперограммы для электродов с малым и средним размером пор (0.51 нм), которые исследуются в растворах сульфата лития и хлорида магния. Специфическая форма вольтамперных кривых подтверждает адсорбцию малых одновалентных ионов

( $\text{Li}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ) в порах и отсутствие адсорбции больших двухвалентных ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) с другой стороны от точки нулевого заряда.

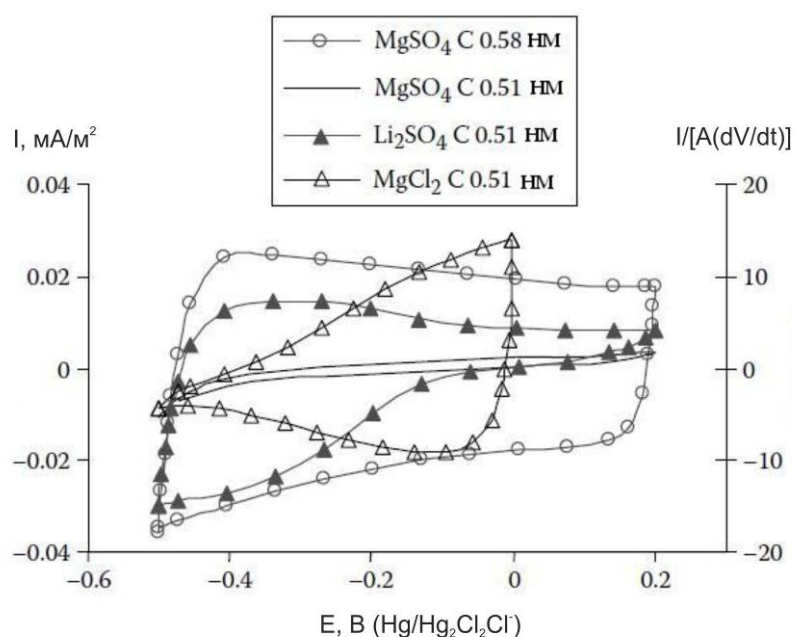


Рисунок 1.6 – Вольтамперные кривые в 0.1 М растворе  $\text{MgSO}_4$  на электроде из активного угля с размером пор 0.58 - 0.51 нм. Для сравнения также представлены кривые для 0.1 М раствора  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и 0.1 М раствора  $\text{MgCl}_2$  на активном угле с порами 0.51 нм [40]

При правильном подборе электродного материала и электролита на высокопористых активных углях удается достичь высоких значений удельной емкости. Kleszyk с соавт. [33] описали микропористый активный уголь, полученный из табачных стеблей. Этот материал имеет структуру с узким распределением пор по размеру (поры диаметром 1.2 нм), вследствие чего достигаются удельная площадь поверхности  $1749 \text{ м}^2/\text{г}$  и емкость  $167 \text{ Ф/г}$  в 1 М водном растворе сульфата лития и  $141 \text{ Ф/г}$  в неводном электролите 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле.

Мезопоры вносят вклад в удельную емкость, являясь одновременно транспортными каналами для ионов электролита и непосредственно участвуя в формировании ДЭС, а их относительно большой размер обеспечивает доступ

ионов электролита к внутренней поверхности пор. Макропоры, как правило, вносят незначительный вклад в величину удельной поверхности и по сути являются транспортными каналами для ионов электролита, обеспечивая их подвод к внутренней области углеродных частиц.

Таким образом, пористая структура активного угля представляет собой обширную разветвленную систему, в которой поры большого диаметра преимущественно выполняют роль транспортных каналов для ионов электролита в процессах формирования двойного электрического слоя. Доля микропор, которые открываются на поверхность зерен углерода, по сравнению с теми, которые входят в мезо- и макропоры, мала [42].

Активные угли, синтезированные из сырья природного происхождения, имеют поры всех трех типов, поэтому тщательный выбор сырья и подбор условий активации позволяют успешно контролировать количество образующихся пор разного размера, то есть добиться требуемого распределения пор по размерам. Материалы с наиболее развитой поверхностью имеют большой объем пор, более 90 % которого сформировано микропорами [1].

Поскольку площадь поверхности высокопористых углеродных материалов составляет 1000 - 3000 м<sup>2</sup>/г, они могут быть использованы для формирования электродов электрохимических конденсаторов с электрической емкостью порядка 250 ÷ 300 Ф/г [6, 43]. Однако электропроводность таких материалов часто незначительна, что указывает на необходимость введения в электрод наноразмерных частиц проводящего материала – допанта (электропроводный углерод или графит) [44 – 48].

Величина удельной площади поверхности углеродных материалов определяет емкость конденсатора, так как на высокоразвитой поверхности электрода образуется двойной электрический слой, в котором накапливается заряд. Основной проблемой является то, что для формирования двойного электрического слоя при контакте с раствором электролита доступной является только небольшая часть поверхности [49].

Углерод отрицательного электрода может способствовать адсорбции десольватированных или частично десольватированных катионов (например, катионов тетраметиламмония  $\text{TMA}^+$ ) в микропорах, а некоторые из адсорбированных катионов могут остаться в микропорах даже после разряда (в результате «захвата») [50]. Адсорбция десольватированных катионов посредством контакта с обеими сторонами стенок микропор кажется возможной и тем более вероятной, чем меньше диаметр микропоры (рисунок 1.7). Катионы удерживаются в микропорах настолько сильно, что необходим высокий положительный потенциал, чтобы удалить их из микропор. Данный вывод можно сделать на основе сравнения емкости углеродного электрода после первого заряда и того же электрода после второго и последующих циклов заряда и разряда.

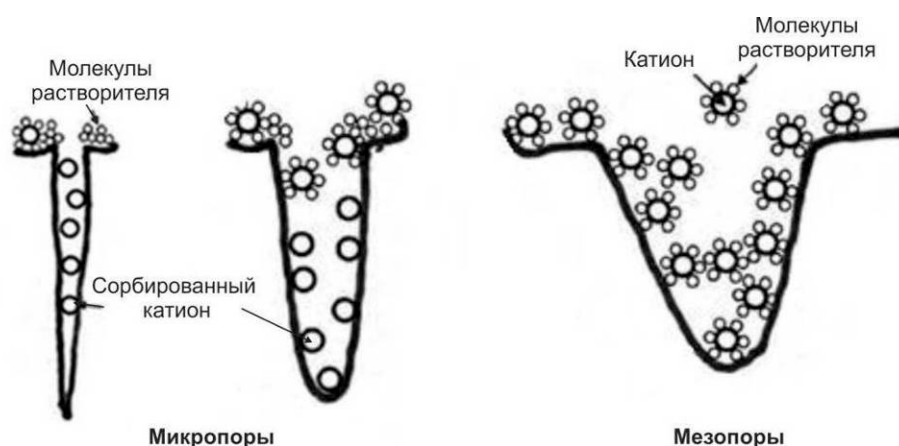


Рисунок 1.7 – Схема адсорбции ионов электролита с сольватацией и без сольватации поверхности пор различного размера [50]

Чтобы снизить количество ионов, заблокированных в микропорах, используют углеродные материалы с мезопористой упорядоченной структурой (рисунок 1.8). Такие материалы получают, как правило, методом темплатного синтеза. В качестве темплата могут использоваться структурированные кремниевые матрицы MCM-48 или SBA-15, а также цеолиты [51 – 53]. Углеродный материал получают введением углеродсодержащих прекурсоров в пористую структуру кремниевой матрицы двумя различными способами: в жидком или в газообразном виде.



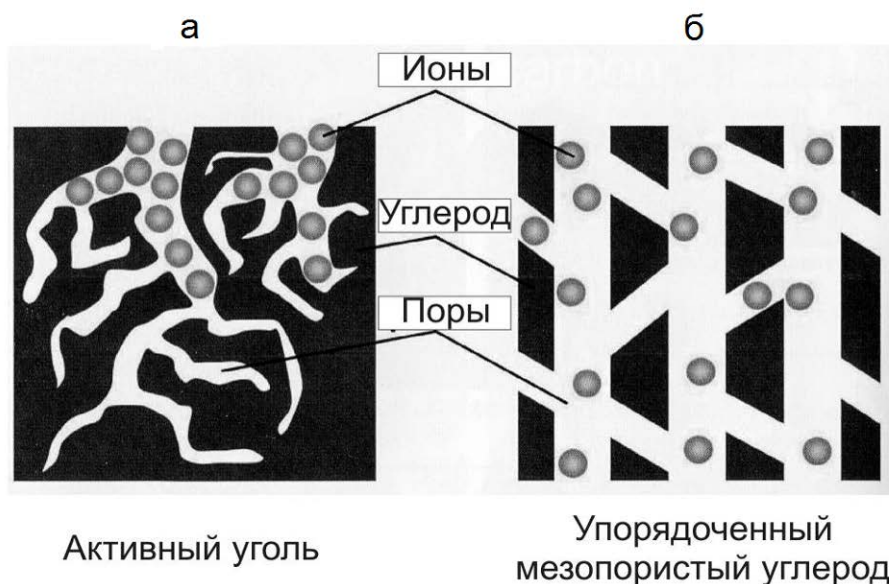


Рисунок 1.8 – Расположение ионов электролита в активном угле и упорядоченном мезопористом углеродном материале [49]

При высоких температурах прекурсор карбонизируют, а кремниевую матрицу темплата удаляют кислотной обработкой. В результате получают углеродный материал с упорядоченной структурой (рисунок 1.9), причем характеристики пор определяются, главным образом, природой исходной матрицы (кубическая кристаллическая решетка с диаметром пор 2.5 нм для MCM-48 и гексагональная структура с диаметром пор 5.2 нм для SBA-15). Для электрохимических конденсаторов с электродами из высокоупорядоченных мезопористых углеродных материалов наблюдаются высокие значения емкости (до 200 Ф/г), поскольку в такой структуре нет диффузионных ограничений для ионов при формировании ДЭС [54].

В работе [55] описан способ получения гранулированных углерод-углеродных материалов на основе нанодисперсного (технического) и пиролитического углерода методом матричного синтеза (рисунок 1.10). Гранулы технического углерода представляют собой дисперсную систему, состоящую из преимущественно сферических наноразмерных частиц, которые соприкасаются или связаны друг с другом.

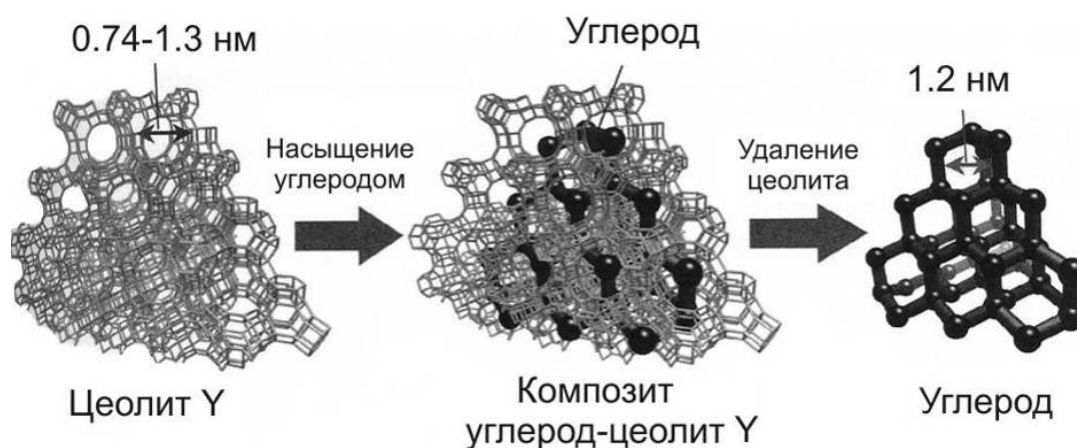


Рисунок 1.9 – Схематическое изображение процесса синтеза темплатного углерода с использованием цеолита Y [49]

Пористая структура в такой системе формируется за счет промежутков между частицами, а расположение пор в объеме углеродной матрицы определяется структурными параметрами нанодисперсного углерода и способом агломерации исходных углеродных наночастиц.

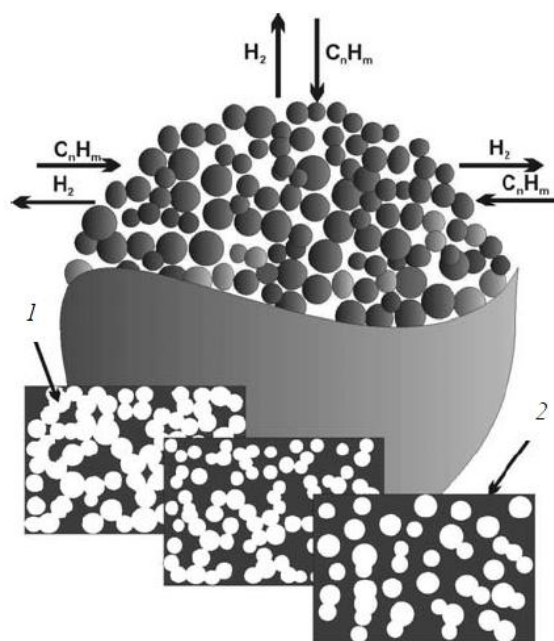


Рисунок 1.10 – Схема матричного синтеза композиционного углеродного материала: 1 – армирующий каркас из частиц наноразмерного дисперсного углерода; 2 – пироуглеродная матрица;  $C_nH_m$  – реагент (углеводород) для получения исходных углеродных частиц [55]

Перспективными материалами для изготовления электродов электрохимических конденсаторов являются углеродные нанотрубки (УНТ) [56 – 59]. Одностенные УНТ, имеющие упорядоченную структуру, обладают высокой электропроводностью и большой удельной площадью поверхности (до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что позволяет достичь величины удельной емкости  $\sim 100 \text{ Ф/г}$  в водном электролите и  $\sim 50 \text{ Ф/г}$  в неводном [7]. На рисунке 1.11 представлено сравнительное изображение углеродных нанотрубок и активного угля. Электрод из наночастиц активного угля и полимерного связующего имеет большое внутреннее сопротивление из-за значительного количества контактов между отдельными кристаллами и присутствия в электроде полимера, по сути являющегося изолятором. В то же время если углеродные нанотрубки выращены на токоподводе и ориентированы в одном направлении, внутреннее сопротивление электрода довольно сильно снижается, т.к. ионы и электроны могут легко перемещаться по маршрутам, показанным на рисунке 1.11а. При этом сами углеродные нанотрубки обычно имеют большую проводимость по сравнению с активным углем [50].

Мощность электрохимических конденсаторов на два порядка выше емкости аккумуляторов и составляет  $10^2 \div 10^4 \text{ Вт/кг}$ . В то время как удельную емкость увеличивают за счет оптимизации структуры и удельной площади поверхности активного материала электрода, либо за счет правильного подбора электролита, мощность может быть увеличена путем включения проводящих добавок в состав электрода. В качестве таких добавок используют технический углерод, углеродные нанотрубки, чешуйки графита и т.п. Введение электропроводящих добавок оказывает положительное влияние на электрохимические характеристики электрода: увеличивает емкость и снижает эквивалентное последовательное сопротивление [60].

Технический углерод (сажа, аморфный углерод) представляет собой углеродный материал, состоящий из почти сферических частиц нанометрового размера, которые получают частичным сжиганием или термическим разложением углеводородов в газовой фазе. В процессе синтеза коллоидные частицы углерода

срастаются в агломераты с различной морфологией. Их основные свойства определяются используемыми прекурсорами и условиями синтеза. Основными характеристиками технического углерода являются зернистость, структура, пористость и химия поверхности [61].

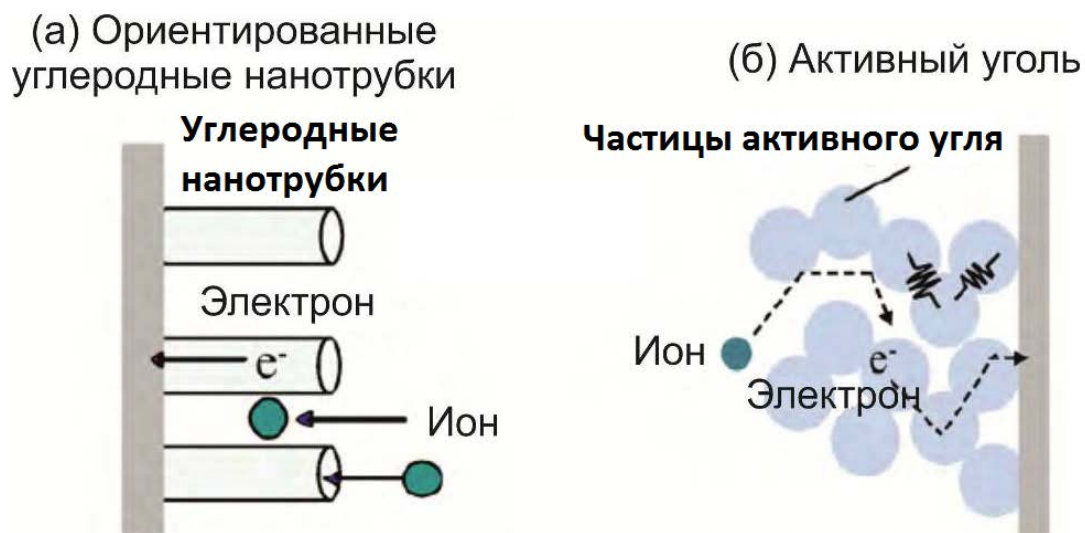


Рисунок 1.11 – Перенос электронов и ионов электролита в электродах из ориентированных углеродных нанотрубок (а) и активного угля (б)

Аморфный углерод применяют в качестве проводящей добавки в электродах батарей и конденсаторов разнообразных типов. Сопротивление аморфного технического углерода зависит от его пористости, малого размера частиц (0.1 – 0.6 мкм), химической чистоты поверхности и меняется в интервале от  $10^{-1}$  до  $10^2$  Ом/см [62 – 64]. Удельная поверхность технического углерода, измеренная методом сорбции азота по БЭТ (метод Брунауэра-Эммета-Теллера), может находиться в широком диапазоне от 10 до 1500 м<sup>2</sup>/г. Дополнительная пористость формируется за счет внутренних и межагрегатных пространств между небольшими частицами углерода. По сравнению с другими формами углеродных материалов с развитой поверхностью удельная поверхность технического углерода считается более доступной. Electrodes for electrochemical capacitors, made from technical carbon with a large specific surface area and using a polymeric binder, have a capacity

порядка 250 Ф/г, которая соответствует удельной емкости ДЭС 10 - 16 мкФ/см<sup>2</sup> [62]. Небольшой размер частиц технического углерода и хорошая электропроводность делают его идеальным допантом для заполнения пространств между крупными частицами высокопористого углеродного материала. Такое заполнение не только обеспечивает высокую емкость, но и увеличивает электропроводность электрода, а также вытесняет избыток электролита [1].

### **1.1.2. Электролиты в электрохимических конденсаторах**

В качестве электролитов в электрохимических конденсаторах используют водные растворы кислот, солей, оснований, растворы органических солей в органических растворителях и ионные жидкости. При этом важны не только удельная ионная проводимость, но и химическая и электрохимическая стойкость, растворимость, интервал рабочих температур электролита. От природы электролита в сильной степени зависят характер и общая скорость электродных реакций [65 – 70].

Основными преимуществами водных растворов электролитов являются небольшой размер ионов, что позволяет получить высокие значения удельной емкости ДЭС вследствие заполнения электролитом микропор активного угля, а также относительная простота изготовления, хранения и применения электролитов. В таких электролитах гидратированные анионы и катионы подвижны. Концентрацию электролитов можно варьировать в широких пределах, меняя тем самым электропроводность раствора. При переходе от очень разбавленных растворов к концентрированным электропроводность проходит через максимум (рисунок 1.12). Снижение проводимости обусловлено возникновением межионных взаимодействий, ростом вязкости и уменьшением степени диссоциации [71].

В работе [72] описано применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве добавок в щелочной электролит (6 М КОН) для уменьшения поверхностного натяжения на границе раздела электрод-электролит и улучшения

смачиваемости пор. Изучена роль различных классов поверхностно-активных веществ: додецилсульфатов лития и натрия (анионные ПАВ), бромида и йодида тетрапропиламмония (катионные ПАВ), полимеров полиэтиленгликоль и *p-t*-октилфенол (торговое название Triton X-100 – неионогенные ПАВ) в процессах, протекающих на углеродном электроде в водном электролите.

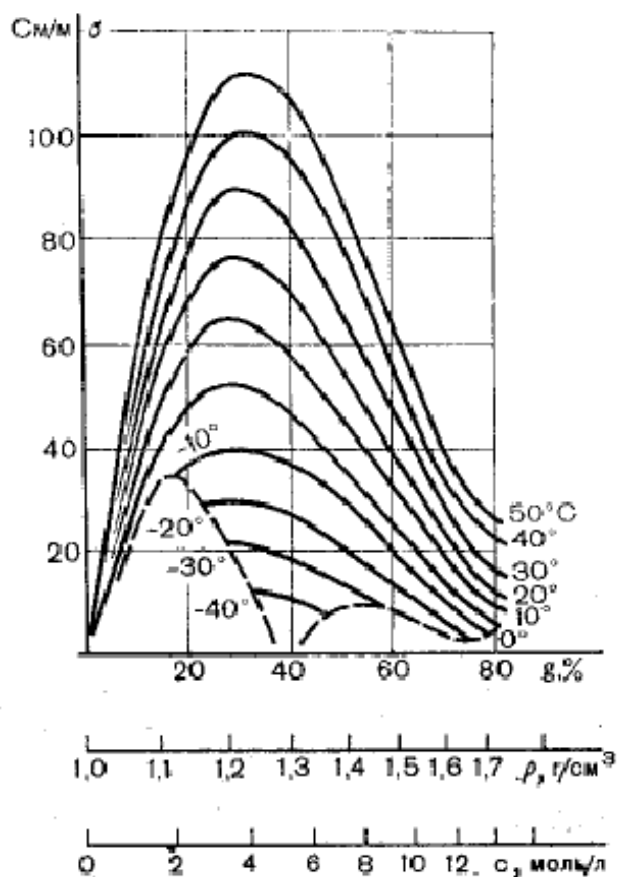


Рисунок 1.12 – Зависимость удельной электрической проводимости растворов серной кислоты от концентрации и температуры [65]

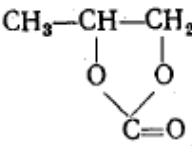
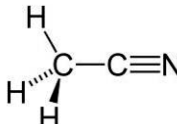
Каждый из указанных выше ПАВ оказывает положительное влияние на удельную емкость, однако данный эффект наиболее сильно проявляется для электролита с добавкой Triton X-100. Уменьшая поверхностное натяжение на границе раздела электрод/электролит, добавка вызывает рост удельной емкости с 50 Ф/г до 115 Ф/г при плотности тока 50 А/г, а также уменьшает вклад диффузии в процесс накопления заряда, при этом повышая стабильность работы

конденсатора. По предположению авторов [72], электролит вследствие низкого поверхностного натяжения создает тонкую пленку на стенках пор углеродного материала. Давление на эту пленку настолько высоко, что препятствует выделению кислорода и водорода на электродах, вследствие чего рабочее напряжение электрохимического конденсатора повышается до 1.6 В. Таким образом, нивелируется один из основных недостатков водных электролитов: ограничение по напряжению – не более 1.23 В [71].

Условием применимости растворителей является диссоциация растворенных в них веществ на ионы, поэтому растворитель должен иметь не слишком низкое значение диэлектрической проницаемости:  $\alpha \geq 30\%$ . Большинство органических растворителей диссоциируют без образования иона водорода, т.е. являются апротонными [65]. Ионы органических электролитов имеют большой радиус, что не позволяет полностью использовать площадь поверхности активного угля, поэтому удельные емкости для таких конденсаторов оказываются ниже, чем для конденсаторов на основе водных электролитов (40 – 60 Ф/г в неводном электролите против 100 – 150 Ф/г в водном электролите). Основной сложностью, возникающей при использовании неводных электролитов, является необходимость удаления воды, которую они активно поглощают из воздуха. Присутствие даже незначительных количеств воды (более 10 – 20 ppm) в неводном электролите увеличивает токи утечки, увеличивает деградацию электрода и снижает количество циклов заряда-разряда, во время которых конденсатор работает без снижения удельной емкости. Для удаления воды из электролита могут быть использованы цеолиты (молекулярные сита) с соответствующим размером пор. К преимуществам электрохимических конденсаторов на основе неводных электролитов можно отнести возможность их эксплуатации в широком температурном интервале (от минус 40 до + 40 °С) и увеличение рабочего напряжения электрохимического конденсатора до 2.5 - 3.0 В вследствие их электрохимической устойчивости [73, 74]. В таблице 1.1 приведены физические свойства некоторых наиболее распространенных растворителей, применяемых в электрохимических конденсаторах.

Ионные жидкости (ИЖ), также используемые в качестве электролитов, могут быть разделены на низкотемпературные ИЖ и ИЖ комнатной температуры. Низкотемпературными ИЖ называют чистые органические соли, не содержащие растворителя и имеющие температуру плавления ниже 100°C.

Таблица 1.1 – Физические свойства растворителей при 25 °С [65, 75]

Растворитель	Формула	Относительная диэлектрическая проницаемость	Вязкость, Па·с	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
Вода	H <sub>2</sub> O	78.3	0.89·10 <sup>-3</sup>	0.997	100	0
Пропиленкарбонат (ПК)		66.1	2.53·10 <sup>-3</sup>	1.198	241	- 49.2
Ацетонитрил (АН)		38.8	0.35·10 <sup>-3</sup>	0.783	81.6	- 44.9

Если жидкое состояние поддерживается при температуре окружающей среды, то говорят о ИЖ комнатной температуры. Данные ИЖ интересны для производства электрохимических конденсаторов, так как они не горючи и термостойки. Как минимум, один ион ИЖ несет делокализованный заряд (чаще всего ароматическая структура). Большинство ИЖ имеют самые разнообразные физико-химические свойства (таблица 1.2).

Выделяют ИЖ гель-полимерные электролиты, которые получают внедрением ИЖ в полимерную матрицу. Они обладают механической прочностью, электрохимической и термической стабильностью, устойчивостью к окислению и восстановлению при напряжениях до 4.5 В, а некоторые – до 6 В.



Ионные жидкости не содержат растворителя и не имеют сольватной оболочки (рисунок 1.13), что облегчает их транспорт в поровое пространство.

Электропроводность ИЖ ниже, чем у водных электролитов: для ИЖ на основе 1-этил-3-метилимидазолия электропроводность равна 10 мСм/см, а ИЖ на основе пиридиния, пирролидиния, тетраалкиламмония имеют электропроводность в диапазоне  $0.1 \div 5$  мСм/см [78], в то время как электропроводность 3 М серной кислоты составляет  $\sim 730$  мСм/см [79].

Таблица 1.2 – Проводимость и вязкость некоторых ионных жидкостей [76]

Ионная жидкость	Проводимость при 20°C, мСм/см	Вязкость при 20°C, Пз
Тетрафторборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил) аммония	0.90	7.7
Тетрафторборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-н-бутоксиэтил) аммония	0.19	27.8
Тетрафторборат N-метил-N-(2-метоксиэтил) пиперидиния	0.09	76.3

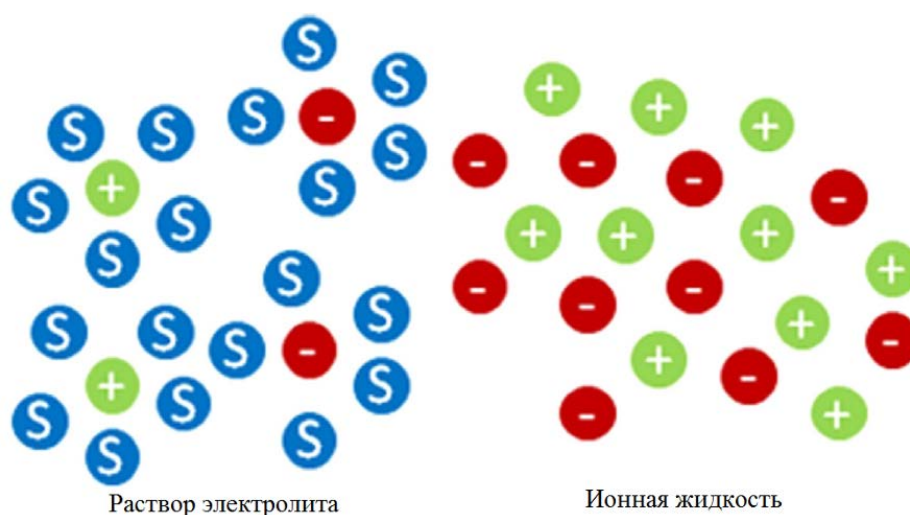


Рисунок 1.13 – Схематическое изображение раствора электролита и ионной жидкости: «+» и «-» обозначены катионы и анионы, *s* – молекулы растворителя [77]

С уменьшением температуры проводимость ионных жидкостей снижается (рисунок 1.14). Авторы [80] установили, что электропроводность может снижаться с увеличением длины углеводородной цепи, при этом повышается вязкость и уменьшается подвижность ионов.

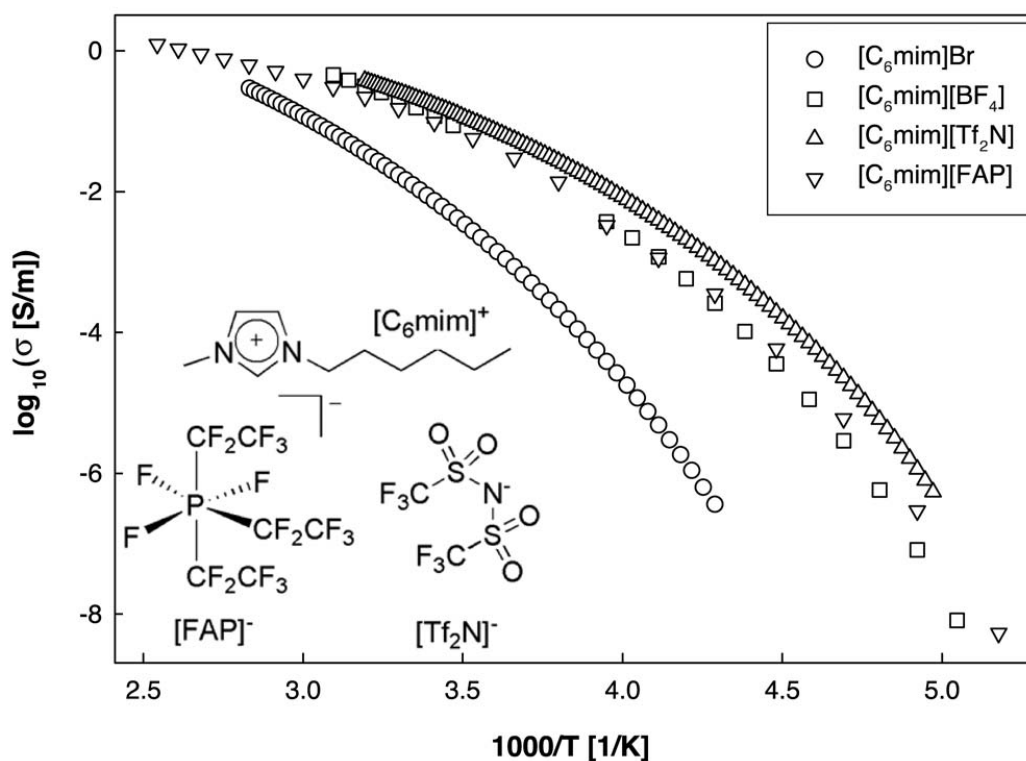


Рисунок 1.14 – Проводимость как функция обратной температуры для ионной жидкости 1-гексил-3-метилимидазолия  $[\text{C}_6\text{mim}]$  и структурные формулы ионов  $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ ,  $[\text{FAP}]^-$  и  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  [77]

Разбавление ионных жидкостей растворителями уменьшает вязкость, однако органические растворители могут вносить дополнительные примеси, разлагаться на электродах и увеличивать «токи утечки» (т.е. потерю энергии за счет побочных процессов). Экспериментальные данные указывают, что толщина ДЭС на границе ИЖ – электрод составляет один слой ионов (3 – 5 Å). Это доказывает, что ДЭС в ИЖ является, по существу, слоем Гельмгольца [77, 81].

## 1.2. Окислительно-восстановительная модификация углеродных материалов гидроксидами щелочных металлов

Окислительно-восстановительная модификация приводит к получению активного угля с большой площадью поверхности (до  $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и развитой сетью микропор, а также позволяет контролировать распределение пор по размеру [1, 82]. Универсальными химическими реагентами, взаимодействующими с любым углеродсодержащим сырьем (пеки, коксы, ископаемые угли, биомасса и др.), являются гидроксиды щелочных металлов. В качестве модифицирующего агента чаще используется КОН, реже NaOH [83 – 85].

Проводимые исследования направлены на изучение влияния температуры, времени взаимодействия и соотношения масс модификатор/углерод  $m(\text{MeOH})/m(\text{C})$  (Me – щелочной металл) на формирующуюся углеродную структуру. Вначале углеродсодержащее сырье карбонизируют, потом пропитывают раствором гидроксида щелочного металла известной концентрации (соотношение  $m(\text{MeOH})/m(\text{C}) = 1, 2, 3\dots$ ), после чего высушивают. Далее проводят термопрограммируемое нагревание в печи со скоростью 2 – 10 град/мин до необходимой температуры, после чего выдерживают при постоянной температуре несколько часов. Следующими стадиями являются охлаждение до комнатной температуры, отмывка активного угля раствором HCl и водой до нейтрального значения pH. Соляная кислота нейтрализует избыточный гидроксид, а вода удаляет продукты реакции. Характеристики активного угля зависят от природы исходного вещества и условий процесса модификации [86, 87].

Изменение структуры высокопористого углеродного материала обусловлено включением гидроксида металла в уголь. Важную роль играет природа катиона щелочного металла. При переходе от LiOH к CsOH межслоевое расстояние ( $d_{002}$ ) возрастает от 0.464 нм до 0.508 нм, а размер области когерентного рассеяния в направлении кристаллографической оси  $c$  ( $L_c$ ) – от 1.26 до 1.66 нм [88, 89]. Интеркалирование металлического калия в межслоевое пространство облегчает процесс разделения углеродных слоев, генерирует

микропоры и новые реакционные центры для окислительно-восстановительных процессов. Структурные исследования показали, что при внедрении атомов калия межслоевое расстояние в углероде увеличивается от 0.35 нм до 0.54 нм. При этом полиареновые слои смещаются так, что располагаются точно друг под другом (рисунок 1.15). Одновременно происходит пространственное разупорядочение фрагментов решетки и, как следствие, увеличение объема микропор (менее 2 нм) [82, 88, 90].

С ростом количества гидроксида калия до 10 ммоль на 1 г углерода расстояние между слоями  $d_{002}$  повышается с 0.412 нм до 0.490 нм, высота кристаллитов  $L_C$  растет с 0.80 до 1.52 нм [90].

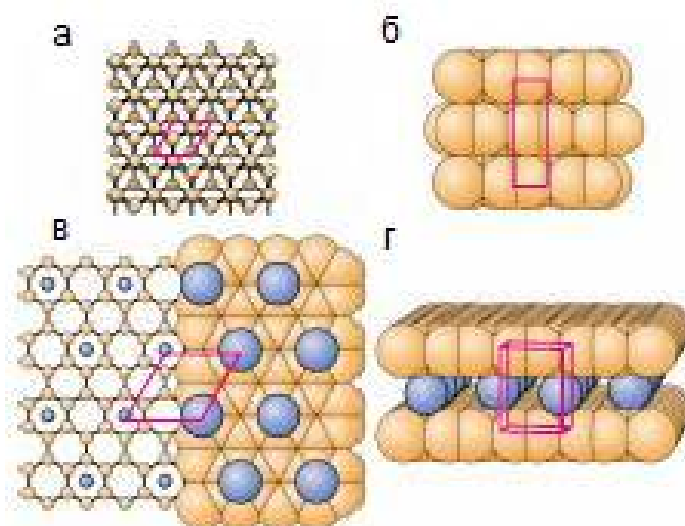


Рисунок 1.15 – Структура графита (а, б) и его соединений с калием (в, г) [90]

Время насыщения углеродного прекурсора раствором гидроксида щелочного металла оказывает влияние на структуру получаемого углеродного материала. В работе [91] сообщается об образовании доменной (островковой) структуры угля при пропитке прекурсора в течение 7 часов и образовании волокнистой структуры при увеличении времени пропитки до 9 ч (рисунок 1.16).

Отмечается, что при непродолжительном времени реакции (порядка 45 мин) значительно развивается мезопористость, также увеличивается количество микропор. Однако длительная модификация при высоких температурах приводит

к уменьшению объема мезопор, наблюдается деградация углеродного каркаса, а сами поры сужаются (рисунок 1.17) [92].

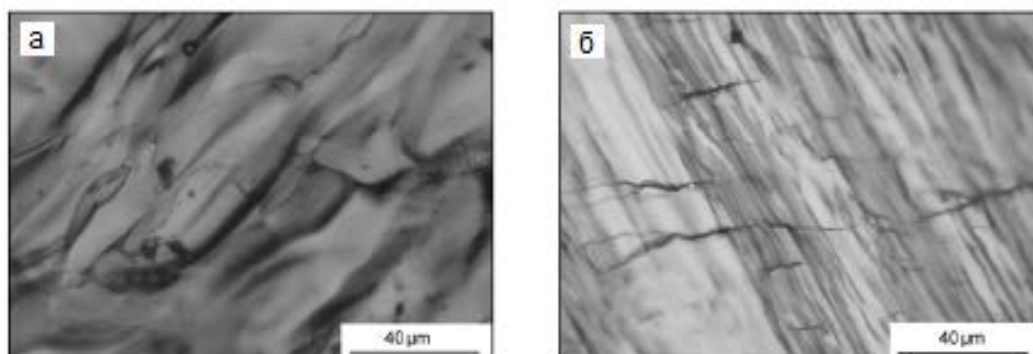


Рисунок 1.16 – Изображения поверхности углеродного материала, полученные с помощью оптического микроскопа: а – доменная структура (время пропитки 7 часов), б – волокнистая структура (время пропитки 9 часов) [91]

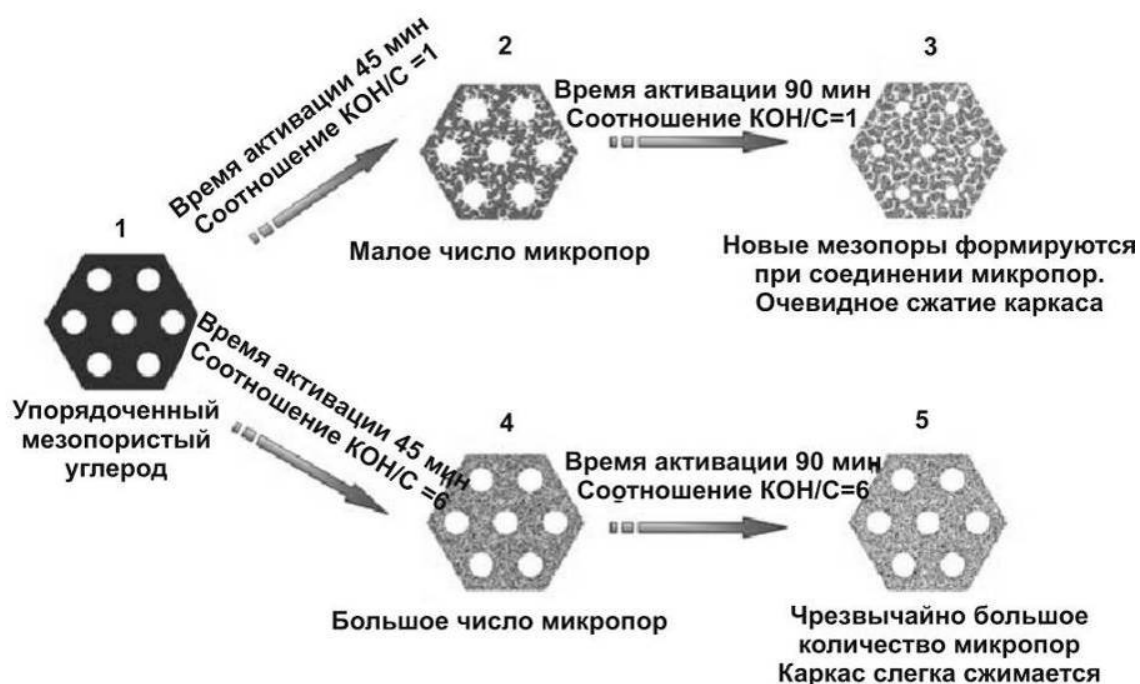


Рисунок 1.17 – Схема процесса модификации мезопористого углерода гидроксидом калия [92]

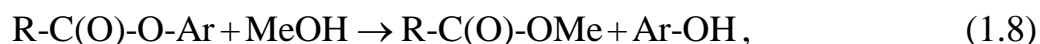
Показано, что при низких температурах окислительно-восстановительной модификации содержание кислорода в получаемом угле значительно выше [93]. Взаимодействие углерода с MeOH начинается уже на стадии смешения

компонентов. На этой стадии происходит ионный обмен, образуются феноляты и карбоксилаты:



где R – углеродный скелет.

Также на этой стадии происходит расщепление сложноэфирных групп. При этом простые эфирные группировки не затрагиваются

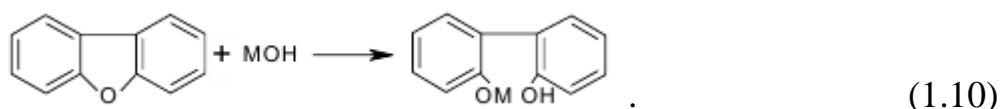


где Ar – арил-радикал.

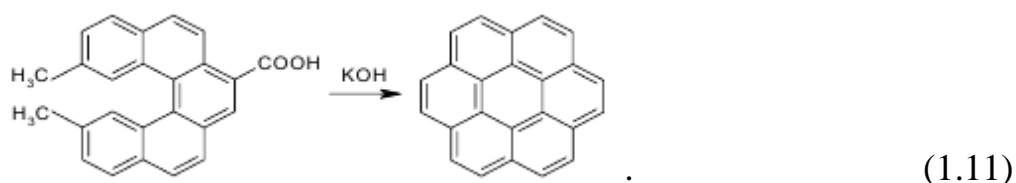
При нагреве до 200 – 400 °C происходит разрушение простых эфирных групп



где Alk – алкил-радикал. Также наблюдается разрушение кислород- и серосодержащих гетероциклов



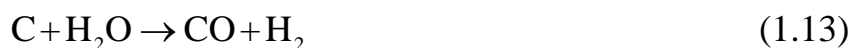
Реакции конденсации, протекающие при повышенных температурах, приводят к упорядочению в трехмерной высокоуглеродистой структуре



С ростом температуры степень и полнота протекания реакции увеличивается. При 400 – 600 °C идут реакции щелочного дегидрирования и деалкилирования, а при 600 – 800 °C происходит восстановление катиона до щелочного металла вследствие переноса электрона с углеродного каркаса на катион щелочного металла, причем металл интеркалирует в межслоевое пространство кристаллитов [94]



и, тем самым, катализирует вторичные реакции





При этом внутри пор повышается концентрация водорода, который может взаимодействовать с кислородными поверхностными группами.

Термодинамические расчеты [95] показали, что модификация гидроксидом калия начинается при температуре 630 °С. При 830 °С энергия Гиббса  $\Delta G$  процесса составляет минус 47 кДж/моль. Модификация гидроксидом натрия возможна при температуре выше 700 °С. При достижении температуры 830 °С энергия Гиббса принимает значение минус 31 кДж/моль. Следовательно, реакция в расплаве NaOH протекает термодинамически менее полно, чем в расплаве KOH. На практике в случае применения NaOH реакция заметно протекает при температуре 570 °С, а в случае KOH – при 400 °С. При использовании KOH увеличивается количество микропор, при использовании NaOH площадь поверхности от температуры не зависит [96].

Полная схема химического процесса, протекающего в ходе окислительно-восстановительной модификации углеродного материала, приведена на рисунке 1.18.

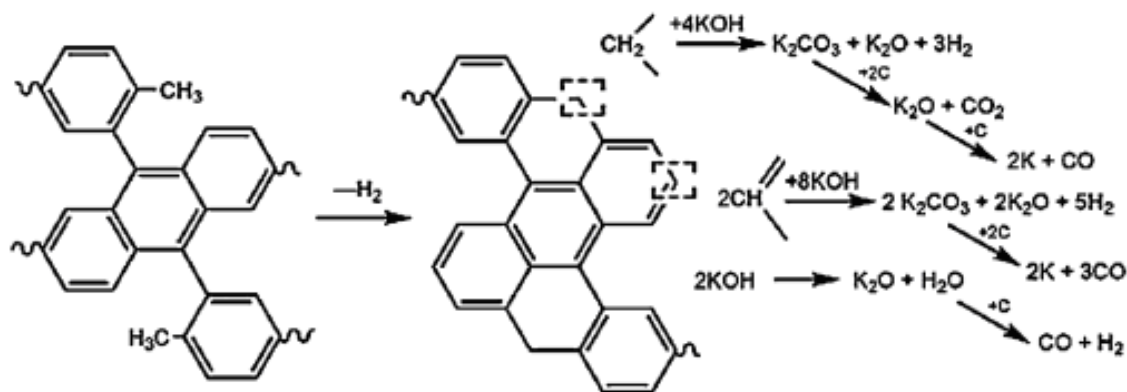


Рисунок 1.18 – Схема основных реакций, протекающих при окислительно-восстановительной модификации угля гидроксидом калия [97]

Карбонизация углеродных материалов, насыщенных гидроксидом калия, при температуре 530 °С приводит к образованию водорода и соединений калия  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Затем ион калия  $\text{K}^+$  входит в межслоевое пространство углерода, принимает электрон и выделяется в виде металлического калия. Одновременно

происходит перестройка углеродного скелета с образованием более упорядоченной и пористой структуры.

Уравнение (1.12) часто используется как суммарное уравнение, отражающее механизм модификации углеродного материала гидроксидами щелочных металлов, хотя не дает полной картины. В отличие от гидроксида калия, гидроксид натрия реагирует с участками поверхности, обладающими нескомпенсированной энергией [93]. Причем, если структура углеродного материала имеет высокую степень упорядоченности, то взаимодействия NaOH с углеродом не происходит. В целом среди всех щелочных металлов натрий хуже всего интеркалирует между графитовыми слоями. Известны только соединения состава  $\text{NaC}_{48}$  и  $\text{NaC}_{64}$  [90].

### 1.3. Окислительно-восстановительная модификация углеродных материалов азотной кислотой

Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала азотной кислотой заключается в частичной деструкции углеродного каркаса, разрыве связей углерод-углерод и присоединении кислорода. При такой модификации на поверхности образуются карбоксильные (1), ангидридные (2), карбонильные (3), лактонные (4), фенольные (5), кетонные (6), лактолы (7) и эфирные группы (8) (рисунок 1.19) [42, 98]. Эти группы повышают гидрофильность электрода.

В случае, когда электроды имеют поверхностные функциональные группы, на границе между электродом и раствором, помимо заряжения двойного электрического слоя, наблюдается электрохимическая реакция. Следовательно ток  $I$ , протекающий через границу между электродом и раствором электролита, складывается из двух компонентов: тока заряжения двойного электрического слоя  $I_{\text{дЭС}}$  и фарадеевского тока  $I_{\text{ф}}$ , появляющегося вследствие электрохимической реакции:

$$I = I_{\text{дЭС}} + I_{\text{ф}}. \quad (1.15)$$



Количество электричества  $q$ , подведенное к границе раздела между электродом и раствором, тоже можно разделить на затраченное на заряджение двойного слоя ( $q_{дэс}$ ) и на электрохимическую реакцию ( $q_{\phi}$ ):

$$q = q_{дэс} + q_{\phi}. \quad (1.16)$$

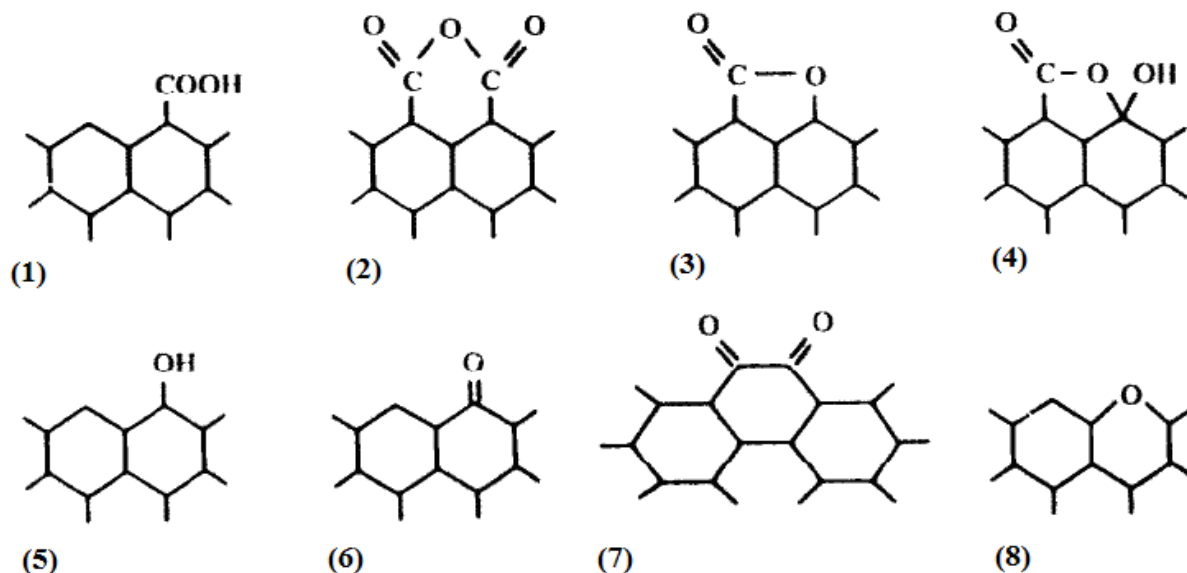


Рисунок 1.19 – Кислородсодержащие функциональные группы на поверхности углеродного материала [42]

Предположив, что току  $I$  соответствует поляризация  $\Delta E$ , разделив левую и правую части соотношения (1.16) на  $\Delta E$  и обозначив полученные слагаемые через  $C$  с соответствующим индексом, было получено [45] выражение для общей поляризационной емкости электрода  $C_{полн.}$

$$C_{полн.} = C_{дэс} + C_{псевд.}, \quad (1.17)$$

где  $C_{дэс}$  – емкость двойного электрического слоя,  $C_{псевд.}$  – псевдоемкость, связанная с протеканием электрохимической реакции. Предположение, что емкость двойного слоя и фарадеевская псевдоемкость реакции не зависят друг от друга, т.е. фарадеевский процесс не изменяет емкости двойного слоя, приводит к разделению  $C_{дэс}$  и  $C_{псевд.}$ . Таким образом, функциональные группы на поверхности электрода участвуют в электрохимических реакциях, увеличивая

общую (суммарную) емкость электрода электрохимического конденсатора за счет фарадеевской псевдоемкости [45].

Наибольшее влияние на изменение емкости активного угля оказывают карбоксильные и фенольные группы. С увеличением количества фенольных групп ~ в 6 раз емкость углеродного электрода увеличивается на 20 %. Данное явление подтверждено методом термообработки при температуре 673 К [99, 100]. При этом происходит удаление половины карбоксильных групп с поверхности окисленного угля, а ОН-группы не затрагиваются. После удаления карбоксильных групп емкость не изменяется, следовательно карбоксильные группы не влияют на увеличение емкости. Пик фарадеевского тока можно увидеть для образца F-ЕО, имеющего высокую концентрацию карбоксильных групп (рисунок 1.20). Данный результат позволяет предположить, что карбоксильные группы имеют сильную полярность, и их присутствие вызывает ток утечки из-за превращений, показанных на рисунке 1.21.

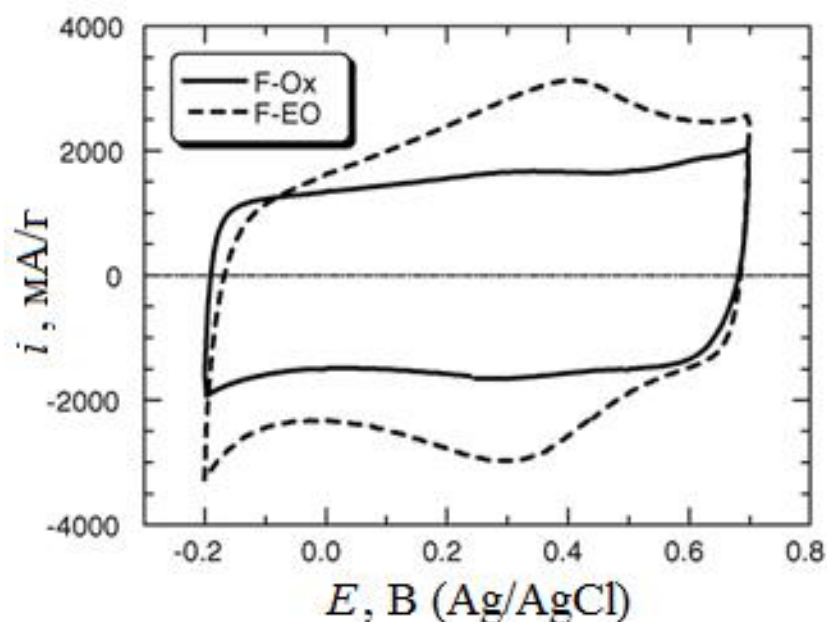


Рисунок 1.20 – Сравнение циклических вольтамперных кривых для F-Ox (активный уголь после химического окисления) и F-ЕО (активный уголь после электрохимического окисления) при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с [100]

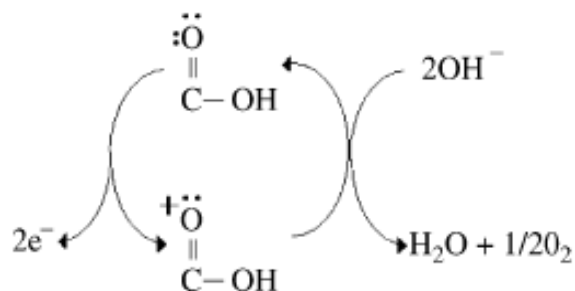
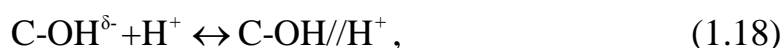


Рисунок 1.21 – Схема реакций с участием карбоксильной группы [100]

Стоит отметить, что карбоксильные группы могут вызывать стерические затруднения из-за своей молекулярной структуры, однако суммарная емкость увеличивается за счет протекания фарадеевского тока. С другой стороны, фенольные группы, которые имеют меньшую полярность, могут принимать участие в образовании двойного электрического слоя



где  $\text{H}^+$  - протон, символ // указывает на адсорбированное состояние в ДЭС,  $(\delta -)$  – частичный отрицательный заряд [100].

#### 1.4. Окислительно-восстановительная модификация углеродных материалов допированием оксидов переходных металлов

Оксиды переходных металлов характеризуются высокими значениями емкости, проявляют высокую селективность к различным ионам, демонстрируют превосходные механические и термическими свойствами, а также обладают радиационной стойкостью [101].

Механизм накопления энергии в этих материалах основывается на фарадеевских окислительно-восстановительных реакциях, которые протекают на границе раздела между частицей оксида и раствором электролита, обеспечивая псевдоемкость. При использовании в качестве электродных материалов оксидов переходных металлов требуется, чтобы они могли участвовать в обратимых редокс-реакциях, имели высокую площадь поверхности, проводимость и были

электрохимически стабильны. Поскольку сами оксиды переходных металлов обладают низкой проводимостью, при изготовлении композитных электродов вводят электропроводящие допанты (технический углерод, углеродные нанотрубки и др.).

Наибольший интерес при изготовлении устройств для накопления энергии представляют оксид титана, гидроксид никеля, оксид марганца и оксид рутения [102]. Особое место занимает оксид титана, который является полупроводником и проявляет коррозионную стойкость в агрессивных средах. В электродах, изготовленных смешиванием оксида титана и высокопористого углеродного материала, наблюдается увеличение удельной емкости по сравнению с исходным электродом от 47 до 63 Ф/г при 14 %-ном содержании  $\text{TiO}_2$  [103].

Интерес к гидроксиду никеля связан с его широким использованием в качестве катодного материала в щелочных перезаряжаемых батареях и электрохимических конденсаторах. Емкость катода  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  определяется его активной площадью поверхности и структурой. Повышение проводимости электрода может быть достигнуто за счет введения электропроводного углерода, например, углеродных нанотрубок, которые имеют высокую проводимость и большую удельную площадь поверхности [97]. Эффективным материалом, который может быть использован в композитах с гидроксидом никеля, является углеродное волокно, так как оно обладает высокоразвитой поверхностью ( $800 \div 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и может выступать в качестве подложки, в том числе при электроосаждении гидроксида никеля.

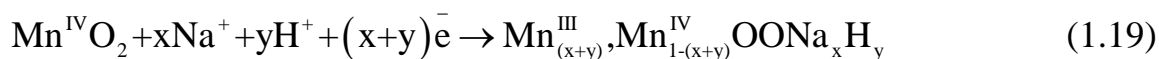
Емкость электродов на основе оксида рутения  $\text{RuO}_2$  в растворе серной кислоты связана с последовательным переносом электронов на активных редокс-центрах  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ , который уравнивается переносом протона в обратимых реакциях превращения  $\text{OH}^-$  в  $\text{O}_2$  на оксидных центрах структуры. Необходимо отметить, что кристаллическая структура электродов на основе оксида рутения ограничивает величину емкости за счет увеличения диффузионного барьера для протона в пределах жесткой решетки кристаллической структуры. Аморфный оксид рутения, содержащий связанную

кристаллизационную воду,  $\text{RuO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  демонстрирует удельную емкость порядка 900 Ф/г. Если содержание воды уменьшается до  $\text{RuO}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ , то емкость снижается до 29 Ф/г. Наиболее подходящим электролитом считаются концентрированные растворы серной кислоты, поскольку псевдоемкость в системах с оксидно-рутениевыми электродами реализуется за счет реакций между ионами рутения и протонами. Однако оксид рутения будет растворяться в серной кислоте, что негативно сказывается на циклируемости электродов [104].

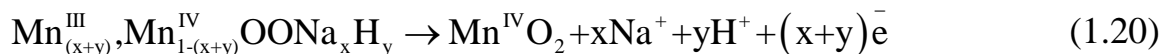
Оксид марганца (IV) обладает большой удельной теоретической емкостью (~ 1380 Ф/г) и низкой стоимостью, однако его высокое электрическое сопротивление накладывает ограничения на изготовление из него электродов электрохимических конденсаторов. Выходом из данной ситуации является создание композитных электродов углерод/ $\text{MnO}_2$ , причем структура углерода может быть различной: активный уголь, технический углерод, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна. Углеродная матрица увеличивает электрическую емкость, формирует пористую структуру электрода, обеспечивает доступность поверхности для ионов электролита, а также снижает сопротивление переноса электронов, что важно вследствие низкой проводимости оксида марганца. В качестве электролитов в электрохимических конденсаторах с псевдоемкостью применяются безопасные для окружающей среды, дешевые и не требующие использования специального оборудования нейтральные водные растворы солей, например раствор сульфата натрия [102, 103, 105, 106].

В целом считается, что псевдоемкость оксида марганца обусловлена окислительно-восстановительными реакциями перехода  $\text{Mn(III)/Mn(II)}$ ,  $\text{Mn(IV)/Mn(III)}$  и  $\text{Mn(VI)/Mn(IV)}$ . Механизм сохранения энергии в композитных электродах углерод/ $\text{MnO}_2$  основан на сочетании двойнослойного процесса и фарадеевских окислительно-восстановительных реакциях, которые наблюдаются на границе раздела между оксидом и раствором электролита, обеспечивая таким образом псевдоемкость [107]:

Заряд:



Разряд:

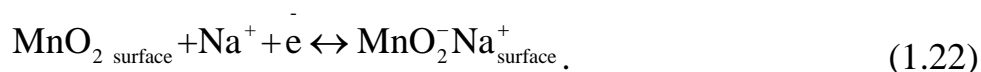


Суммарная реакция:



Схематически данный процесс представлен на рисунке 1.22.

Другой механизм связан с процессом адсорбции-десорбции протонов и катионов щелочных металлов из электролита на поверхности аморфного оксида марганца:



В работе [108] показано, что емкость электродов зависит от кристаллической структуры оксида марганца:  $\alpha$  (240 Ф/г)  $\approx$   $\delta$  (236 Ф/г)  $>$   $\gamma$  (107 Ф/г)  $>$   $\lambda$  (21 Ф/г)  $>$   $\beta$  (9 Ф/г).

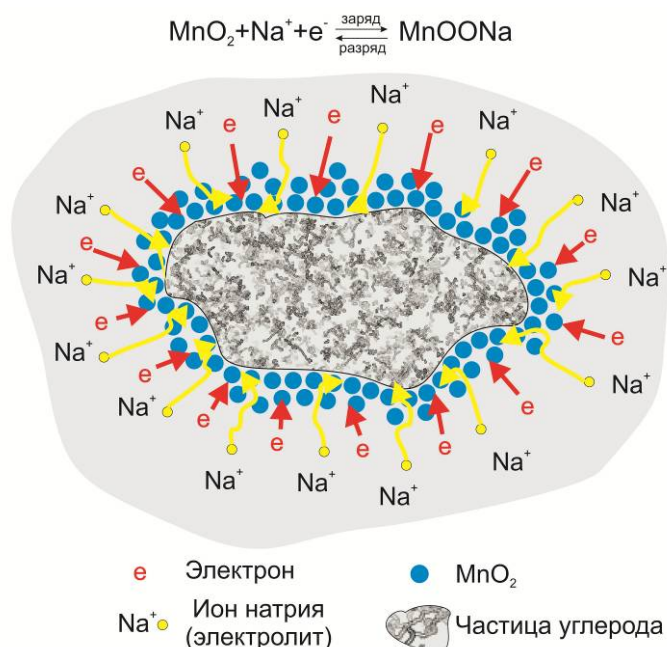


Рисунок 1.22 – Схема фарадеевского процесса на композитном электроде углерод/MnO<sub>2</sub>

Упорядоченные структуры дают большую удельную емкость по сравнению с неупорядоченными. Электрод на основе полых сфер оксида марганца (IV) с игольчатыми структурами (структура «еж») имеет емкость 267 Ф/г при потенциале 1 В (плотность тока 0.1 А/г), в то время как для электрода на основе оксида марганца (IV) со структурой в виде цветка емкость составляет 245 Ф/г. Неупорядоченная структура позволяет достичь 164 Ф/г [109]. При использовании на стадии синтеза жирных кислот [110] удается синтезировать оксид марганца (IV) в виде наноструктурных тетрагональных бипирамид. Такие электроды показывают удельную емкость 304 Ф/г. Для получения композитных электродов используют разнообразные углеродные матрицы и различные методы введения в них оксида марганца (IV).

В работе [111] описан композитный электрод на основе наноструктурированного оксида марганца, синтезированного гидротермальным методом. Электрод формировали путем пропитки оксида марганца (IV) раствором глюкозы, после чего растворитель удаляли, а глюкозу карбонизировали. Возникшая структура обладала высокой емкостью ( $\sim 622$  Ф/г или  $143$  мкФ/см<sup>2</sup>) в 1 М водном растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Авторы [112] для формирования оксидно-марганцевых структур на электроде применяли метод электроосаждения в диапазоне потенциалов от минус 1.1 до минус 1.4 В по хлоридсеребряному электроду сравнения из раствора нитрата марганца. В качестве фонового электролита применяли нитрат натрия.

Осаждение оксида марганца (IV) на графен [113] приводит к получению конденсаторного электрода с емкостью 213 Ф/г при плотности тока 0.1 А/г, при этом введение MnO<sub>2</sub> практически не влияет на циклируемость электрода, и после 1000 циклов заряда/разряда электрод сохраняет 98 % первоначальной емкости.

## Заключение

Физические и электрохимические характеристики конденсаторов определяются, в первую очередь, параметрами электродов. Структура

углеродного материала: удельная площадь поверхности, доступность пор для ионов электролита, электрический контакт между отдельными углеродными наночастицами – определяют механизм накопления энергии. Окислительно-восстановительная модификация углеродных материалов путем введения функциональных групп или иных добавок для создания новых углеродных материалов, обеспечивающих псевдоемкостное поведение, является перспективным направлением работ в данной области. Важное влияние на электрохимические параметры оказывает состояние поверхности и выбор электролита.

Исследования различных авторов направлены на подбор прекурсоров для синтеза углеродных материалов (косточки и скорлупа плодов, сахароза, растения и т.д.), однако большинство заключений сводятся к сравнительным суждениям о том или ином углеродном материале без детального анализа процессов, протекающих на электроде. В связи с этим, актуальным становится формирование комплексного подхода к изучению новых материалов и определение общих закономерностей электрохимических процессов, протекающих на углеродных электродах в конденсаторах.

Обзор литературы показывает, что структурированные углеродные материалы, модифицированные гидроксидом калия (реже – натрия), изучаются в составе электродов электрохимических конденсаторов преимущественно с щелочным электролитом. Применение раствора серной кислоты является более перспективным решением, поскольку такой раствор имеет более высокую электропроводность при меньшей концентрации. Успешное применение органических электролитов связано, в первую очередь с широким диапазоном рабочих потенциалов, в котором не наблюдается разложения электролита.

Окислительно-восстановительная модификация углеродных материалов азотной кислотой для образования кислородсодержащих функциональных групп приводит к повышению гидрофильности, увеличению количества задействованных в процессе накопления заряда пор и приросту емкости электрода за счет протекания фарадеевских процессов. Современные работы по изучению



углеродных материалов с кислородсодержащими поверхностными функциональными группами в качестве электродов электрохимических конденсаторов имеют как теоретическую [114] так и экспериментальную [115, 116] направленность. Определение общего механизма окислительно-восстановительной модификации и получение новых углеродных материалов для высокочастотных электродов электрохимических конденсаторов является перспективным направлением исследования.

Композитные электроды, содержащие оксид марганца (IV), получают смешением или осаждением  $MnO_2$  на углерод различной структуры. Изучение свойств систем типа высокопористый углеродный материал/технический углерод/ $MnO_2$ , содержащих две разных по структуре и физическим свойствам углеродных матрицы, а также определение роли каждого из компонентов электрода перспективно для решения задач создания новых электродных материалов.

Поскольку высокопористый углеродный материал обладает низкой электропроводностью, введение в углеродный электрод токопроводящих допантов обязательно. Перспективным направлением исследования является изучение зависимости емкости двойного электрического слоя на высокопористых углеродных электродах и внутреннего сопротивления электрохимических конденсаторов от природы, количества и пространственной локализации (в объеме активного слоя и/или на границе раздела активный слой/токовый коллектор) токопроводящих допантов.

Необходимость детального изучения процессов, протекающих при заряде электрохимического конденсатора, понимание влияния структуры углеродного электрода, состояния поверхности и типа электролита на электрохимические характеристики определили постановку цели и задач данного исследования.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленных задач использовали высокопористый углеродный материал и электропроводящие допанты (технический углерод и углеродные волокна). Структура данных материалов охарактеризована методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ), методом сорбции азота БЭТ. Состояние поверхности описано с помощью методов обратного кондуктометрического титрования и ИК-спектроскопии. Количество допированного в ходе окислительно-восстановительной модификации оксида марганца (IV) контролировали методом энергодисперсионного анализа (ЭДА). Исследование электрохимических характеристик выполнено в составе композитных углеродных электродов в растворах водного и неводного электролитов.

### 2.1. Объекты исследования

В настоящей работе в качестве объекта исследования для изучения процесса накопления заряда на электродах конденсаторов выбран высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30 (Norit Netherland BV, Amersfoort, The Netherlands), который имеет большую удельную площадь поверхности, реализуемую за счет преобладания пор диаметром менее 2 нм (микропористая структура). Для сопоставления и выявления общих закономерностей процессов на углеродных электродах использовали мезопористые углеродные материалы с неупорядоченной (МУ1) и упорядоченной (МУ2) структурами.

Также в работе исследованы электропроводящие допанты различной структуры: технический углерод CH210 (ООО «Омсктехуглерод», Россия) и углеродные волокна VGCF (Vapour Grown Carbon Fibers, Showa Denko, Япония). Данные материалы имеют небольшую удельную площадь поверхности и высокую электропроводность. Основные свойства исследованных углеродных материалов приведены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Структурные свойства исследуемых высокопористых углеродных материалов [16]

Углеродный материал	Удельная площадь поверхности по БЭТ $S_{уд.}, м^2/г$	Суммарный объем пор $V$ , $см^3/г$	Объем мезопор $V_{мезо},$ $см^3/г$	Средний диаметр пор $D$ , нм
Углеродный материал Norit DLC Supra 30	1600 - 1700	1.40 - 1.50	0.20 - 0.25	2.10 - 2.30
Мезопористый углерод МУ1	700 - 750	0.80 - 0.90	0.70 - 0.75	3.50 - 3.70
Мезопористый углерод МУ2	825 - 875	1.30 - 1.50	1.20 - 1.40	4.50 - 5.50

Таблица 2.2 – Структурные и электрические свойства исследуемых электропроводящих допантов

Углеродный материал	Удельная площадь поверхности по БЭТ $S_{уд.}, м^2/г$	Насыпная плотность, $г/см^3$	Удельное электрическое сопротивление, $Ом*м$
Технический углерод СН210	140 - 160	0.20 - 0.23	$1.6 \times 10^{-3}$
Углеродные волокна VGCF	12 - 14	0.03-0.05	$1 \times 10^{-6}$

Для изучения псевдоемкостных явлений высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30 подвергали окислительной-восстановительной модификации гидроксидами калия и натрия, азотной кислотой и перманганатом калия.

## 2.2. Измерение площади поверхности методом сорбции азота

Для определения удельной площади поверхности образцов использовали метод сорбции азота Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), основанный на модели многослойной адсорбции. Измерения проводили на анализаторе удельной поверхности ASAP – 2420. Вначале исследуемый образец подвергали глубокой дегазации при температуре 350 °С; глубине вакуума  $7 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. в течение 8 часов. Далее образец взвешивали, после чего регистрировали изотермы адсорбции при температуре 77 К.

Полученные изотермы адсорбции анализировали для расчета удельной площади поверхности поверхность углеродного материала, общего объема пор, объема мезопор. Удельная площадь поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$  рассчитывалась на основании данных изотермы адсорбции в диапазоне  $P/P_0$  0.05-0.3, ошибка определения составляет 3 % [119].

## 2.3. Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 гидроксидами натрия и калия

В фарфоровый тигель помещали 4 г высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30. Для лучшего смачивания раствором гидроксидов щелочных металлов (Na, K) навеску углеродного материала пропитывали 5 мл этилового спирта. Затем к полученной смеси добавляли раствор NaOH или KOH, содержащий 8 мл воды и 2 г гидроксида металла и перемешивали. Полученную суспензию помещали в тигель и сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение ночи.

В качестве следующей стадии окислительно-восстановительной модификации выполняли нагрев смеси в трубчатой печи до температуры 800 °С и выдерживании при нагреве 90 минут. Инертность атмосферы обеспечивалась подачей азота.

Модифицированный углеродный материал далее обрабатывали в 1 М растворе соляной кислоты, фильтровали, после чего промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 120 °С [117].

#### **2.4. Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 азотной кислотой**

В качестве модификатора была выбрана азотная кислота в смеси с карбамидом [118]. Метод позволяет осуществлять модификацию при температуре 20 – 100 °С, а присутствие карбамида значительно снижает количество гуминовых и фульвокислот, образующихся в результате деструкции углеродного каркаса.

Раствор, приготовленный для модификации высокопористого углеродного материала содержал 3.5 моль/л азотной кислоты и 0.9 моль/л карбамида. В круглодонную колбу помещали 9.6 г углеродного материала Norit DLC Supra 30 и 135 мл раствора, закрывали пробкой с газоотводной трубкой, снабженной гидрозатвором. Выдерживали смесь на водяной бане при температуре 90 °С в течение 1 часа. Модифицированный углеродный материал отделяли от отработанного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера с водоструйным насосом, промывали дистиллированной водой до  $\text{pH} = 3$  и сушили при температуре 105 °С в течение суток.

#### **2.5. Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 перманганатом калия**

Процесс модификации углеродного материала перманганатом калия заключается в допировании оксида марганца (IV) в электрод. Для формирования нанокompозитных электродов оксид марганца (IV) осаждали на смеси высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 и технического углерода CH210, при этом их массы относились друг к другу как 3:1, 2:2, 1:3, 0:4.

К 1 г углеродной смеси приливали 100 мл 0.5 М водного раствора перманганата калия (ч.д.а.) в условиях мягкого вакуума. Далее колбу с раствором погружали в ледяную ванну и диспергировали смесь ультразвуком 10 мин., чтобы получить гомогенную суспензию, после чего выдерживали при температуре 50 °С при постоянном перемешивании в течение 10, 40, 90 и 150 мин. Продукт промывали несколько раз дистиллированной водой, отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили при 90 °С в течение 8 часов [120].

Перманганат калия взаимодействует с углеродом с выделением оксида марганца [121]



Для удобства нами введены обозначения: высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30 – «N», технический углерод CH210 – «С», доля каждого компонента указана рядом с буквой, его обозначающей, число после тире указывает время допирования оксида марганца (IV).

Количество допированного оксида марганца (IV) контролировали методом энергодисперсионного анализа на электронном микроскопе JSM-6380LV с приставкой для энергодисперсионного анализа.

## 2.6. Метод просвечивающей электронной микроскопии

Внутреннюю структуру углеродных материалов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии при помощи микроскопа Zeiss Libra-120. Порошок исследуемого углеродного материала диспергировали в изопропиловом спирте с помощью ультразвуковой ванны. Каплю полученной суспензии наносили на тонкую углеродную пленку, находящуюся на электронно-микроскопической объектной сеточке. Фотографии микроструктуры материала получали в светло- и темнопольном режимах. Фотографии служили для визуального контроля структуры углеродных материалов.

## 2.7. Метод ИК-спектроскопии

ИК-спектры порошков углеродных материалов в исходном и модифицированном состояниях записаны на ИК-Фурье (FTIR) спектрометре Vertex-70 (Bruker Optik GmbH / Германия). Регистрация спектров осуществлена в режимах записи спектров пропускания и диффузного отражения.

ИК-Фурье спектрометр VERTEX 70 предназначен для измерения спектров пропускания, отражения в среднем ИК-диапазоне. Спектральный диапазон 8000 – 350 см<sup>-1</sup> с светоделителем KBr, детектором DTGS, окном KBr и источником среднего ИК-диапазона. Фотометрическая точность прибора не хуже 0.1 %. [122 - 124].

## 2.8. Метод обратного кондуктометрического титрования

Для определения количества кислородсодержащих функциональных групп использовали модифицированный вариант титриметрического метода Бозма [125]. Методика предполагает предварительное откачивание углекислого газа. Для определения точки эквивалентности применяется кондуктометрический метод, который хорошо подходит в случае низкой концентрации функциональных групп ( $n \times 10^{-4}$  моль/г).

Чтобы определить наличие и концентрацию гидроксильных групп различной природы (фенольных групп, карбоксильных групп), а также гидроксильных групп, образующихся при гидролизе лактонных и ангидридных циклов в углеродных материалах, применяют метод Бозма. В основе этого метода лежит принцип нейтрализации различных кислотных групп основаниями разной силы. Обработка исследуемых углеродных материалов раствором гидроксида натрия приводит к разрушению лактонных и ангидридных циклов (при этом образуются гидроксильные и карбоксильные группы), одновременно нейтрализуются карбоксильные и фенольные гидроксильные группы. В ходе обработки раствором карбоната натрия происходит нейтрализация

карбокисильных, лактонные и ангидридные группы. Раствор гидрокарбоната натрия нейтрализует карбокисильные группы. Содержание фенольных гидрокисильных групп рассчитывается по разнице между общим содержанием функциональных групп, полученных по результатам обработки навески пробы раствором гидроксида натрия и суммарным содержанием карбокисильных и лактонных групп.

Для определения концентрации поверхностных функциональных групп в три круглодонные колбы объемом  $100 \text{ см}^3$  помещали навески высокопористого углеродного материала массой 1 г, взвешенные с точностью  $\pm 0.001 \text{ г}$ , приливали  $25 \text{ см}^3$  бидистиллированной воды. Колбы закрывали пробками с вставленными в них газоотводными трубками с краном, помещали их в ультразвуковую ванну и откачивали их системы газы при помощи вакуумного насоса с одновременной ультразвуковой обработкой в течение 5 мин. Такая обработка позволяет удалить газ из пористой структуры углеродного материала и помогает полностью заполнить их водой. После колбы открывали, и приливали к их содержимому по  $25 \text{ см}^3$  0.1 М растворов: в первую – карбонат натрия (ч.), во вторую – гидрокарбонат натрия (х.ч.), в третью – гидроксид натрия (х.ч.). Колбы закрывали, помещали их в ультразвуковую ванну, в течение 5 минут снова откачивали из них воздух. В таком виде их оставляли на 3 суток. Далее растворы фильтровали через бумажный фильтр (белая лента), отбирали три аликвоты фильтрата по  $5 \text{ см}^3$  в колбы для титрования, в которые предварительно помещали  $50 \text{ см}^3$  воды и  $5 \text{ см}^3$  0.1 М раствора соляной кислоты (х.ч.). Для выполнения кондуктометрического титрования была собрана рабочая установка (рисунок 2.1).

Растворы титровали свежеприготовленным 0.1 М раствором гидроксида натрия кондуктометрическим методом. Изменение сопротивления раствора при добавлении титранта регистрировали кондуктометром «Эксперт-002». Точку эквивалентности находили аналитическим методом, решая систему уравнений, одно из которых описывает ход кривой титрования до точки эквивалентности, другое – после. Количество вещества оснований, пошедших на нейтрализацию функциональных групп ( $n$ ), находили по формуле:



$$n = C_{\text{исх}} V_{\text{исх}} - V_{\text{исх}} \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_3}, \quad (2.2)$$

где  $C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация основания, моль/дм<sup>3</sup>,  $V_{\text{исх}}$  – объем раствора основания в колбе,  $V_1, C_1$  – объем и концентрация соляной кислоты,  $V_2, C_2$  – объем и концентрация гидроксида натрия, используемого для титрования,  $V_3$  – объем титруемой аликвотой части основания. Точность метода не хуже 5 % [125].

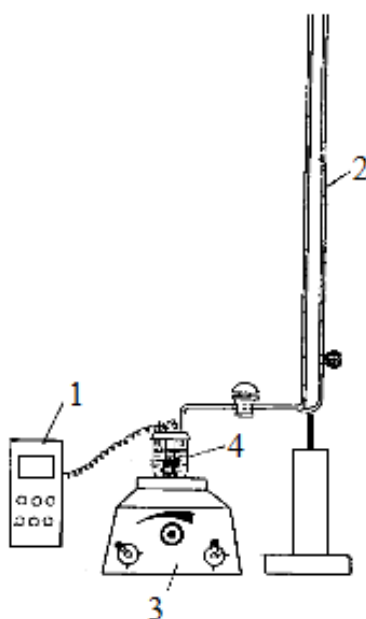


Рисунок 2.1 – Установка для кондуктометрического титрования: 1 – кондуктометр с рабочим электродом; 2 – микробюретка с 0.1 М раствором NaOH; 3 – магнитная мешалка; 4 – стакан с титруемым раствором

## 2.9. Изготовление электродов электрохимических конденсаторов

Электроды, предназначенные для исследования в двухэлектродной системе, изготавливали путем смешения порошков высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 с электропроводящим допантом (технический углерод CH210, углеродные волокна VGCF). Гомогенизацию смеси углеродных материалов выполняли при помощи вибрмельницы СВМ-04 в течение 10 мин (мелющие тела - шары из оксида циркония) [16]. К смеси высокопористого

углеродного материала и технического электропроводного углерода добавляли полимерное связующее на основе Ф-4Д (водная суспензия фторопласта) и растворитель – изопропиловый спирт. Методом многоступенчатого каландрирования между валами получали углеродную ленту толщиной  $300 \pm 10$  мкм (рисунок 2.2), из которой изготавливали электроды диаметром 9 мм.



Рисунок 2.2 – Внешний вид углеродной ленты

Чтобы изготовить электроды для исследования в трехэлектродной ячейке, высокопористый углеродный материал массой 0.5 г смешивали с 0.05 г электропроводящего допанта (технический углерод СН210), 1 мл суспензии, содержащей фторопласт (40 мл изопропилового спирта, 60 мл дистиллированной воды, 4.6 г раствора Ф-4Д). В качестве растворителя и для обеспечения фибриллизации политетрафторэтилена в смесь добавляли 10 мл изопропилового спирта и диспергировали 5 мин ультразвуковым диспергатором УЗГ15-0.1/22. Раствор упаривали при перемешивании на магнитной мешалке с подогревом. В результате получали пластичную углеродную массу, из которой путем прессования с усилием  $6 \text{ т/см}^2$  на металлическую сетку (токоподвод) изготавливали электроды (рисунок 2.3). Токоподвод изготовлен из нержавеющей стали, размер ячейки сетки 0.5 мм. Для удаления с поверхности токоподвода масел, жиров и других загрязнений его поверхность перед экспериментом погружали в смесь плавиковой, азотной и серной (1:1:1), после чего многократно промывали дистиллированной водой и обезжиривали изопропиловым спиртом.

Рабочий электрод с напессованной углеродной массой перед экспериментом сушили при температуре 120 °С в течение 24 часов.

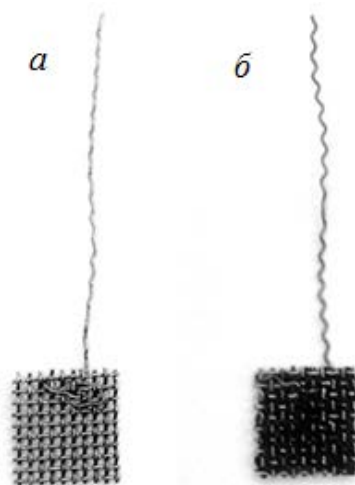


Рисунок 2.3 – Рабочий электрод для исследования высокопористых углеродных материалов: а - исходная подложка в виде сетки (токоподвод); б - подложка с напессованной углеродной массой

## 2.10. Измерение электрического сопротивления электродов

Электрическое поверхностное сопротивление измеряли четырехзондовым методом [126]. Образец помещался на плоскую непроводящую поверхность. Измерительная головка прижималась пружинным механизмом к поверхности образца. На плоской поверхности образца вдоль прямой линии размещены четыре металлических зонда с малой площадью соприкосновения. Расстояния между зондами  $s_1$ ,  $s_2$  и  $s_3$ . Ток через контакты 1 и 4 создавался с помощью регулируемого стабилизированного источника постоянного тока Б5-50 и контролировался универсальным цифровым прибором MASTECH M 9508, включенном в режиме амперметра (рисунок 2.4). Напряжение, возникающее между измерительными зондами 2 и 3, регистрировалось высокоомным цифровым вольтметром В7-22 А. Измерения выполнены при наименьшем токе, проходящем через образец, определяемый возможностью измерения малых

напряжений. По измеренным значениям  $I_{14}$  и  $U_{23}$  можно определить удельное сопротивление образца:

$$\rho = 2\pi s \frac{U_{23}}{I_{14}}. \quad (2.3)$$

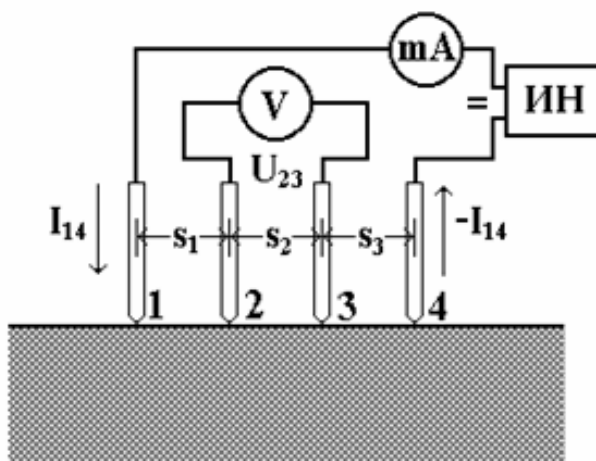


Рисунок 2.4 – Электрическая схема измерения сопротивления четырехзондовым методом

### 2.11. Изготовление токопроводящего адгезива

Токопроводящий адгезив [127], обеспечивающий контакт углеродного электрода к алюминиевому токоподводу и уменьшающий электрическое сопротивление на межфазной границе, изготавливали на основе низкомолекулярного термopolимера TP-400M в несколько этапов. Сначала готовили жидкую полимерную основу, для чего смешивали в плоскодонной термостойкой колбе 2-бутанон (х.ч., «Вектон») с толуолом (х.ч., «Вектон») в соотношении 1:1. После этого смесь нагревали до 50 °C и при постоянном перемешивании малыми порциями вносили полимер TP-400M в количестве 1/5 от общей массы. Для придания адгезиву электропроводности (непосредственно перед его применением) к охлажденной полимерной основе при интенсивном перемешивании малыми порциями добавляли сухой углеродный материал. В

качестве электропроводящего допанта для адгезива были использованы углеродные материалы различных типов: технический углерод (сажа) марки CH210 и углеродные волокна VGCF. Адгезив с внесенным техническим углеродом дополнительно перемешивали с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ 15-0, 1/22.

## 2.12. Электрохимические испытания

Электрохимические испытания методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводили в двухэлектродной ячейке (рисунок 2.5) [16]. Дополнительно использовали трехэлектродную ячейку без разделения катодного и анодного пространств (рисунок 2.6) [127]. В качестве электролитов были выбраны 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (для приготовления раствора использовали деионизованную воду), 1 М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле ( $\text{TEABF}_4$  в АН), содержание воды в электролите меньше 10 ppm.

Для проведения электрохимических испытаний в водном растворе электролита использовали хлоридсеребряный электрод сравнения. При проведении испытаний в неводном электролите ячейку помещали в сухой бокс, в качестве электрода сравнения использовали  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  электрод RE-7, представляющий собой серебряную проволоку, погруженную в раствор 0.01 М  $\text{AgNO}_3$  и 0.1 М тетраэтиламмония перхлората в ацетонитриле (ALS Co., Ltd, Япония).

Циклические вольтамперные кривые в координатах  $i - E$  [16, 117, 127, 128] получены на потенциостате Elins P-30J. Расчеты вели по формуле [16]

$$C_{\text{уд}} = \frac{1}{m\nu(E_{\text{к}} - E_{\text{н}})} \int_{E_{\text{н}}}^{E_{\text{к}}} I(E) dE, \quad (2.4)$$

где  $m$  – масса электрода;  $\nu$  – скорость сканирования потенциала;  $E$  – электрохимический потенциал;  $I(E)$  – ток вольтамперной кривой;  $E_{\text{н}}$  и  $E_{\text{к}}$  – пределы интегрирования на вольтамперной кривой.

Частотные электрохимические исследования выполнены на импедансометре Elins Z-500P. Электрохимический импеданс регистрировали в диапазоне частот от  $10^5$  Гц до  $1.4 \times 10^{-2}$  Гц, амплитуда синусоидального сигнала составляла 10 мВ.

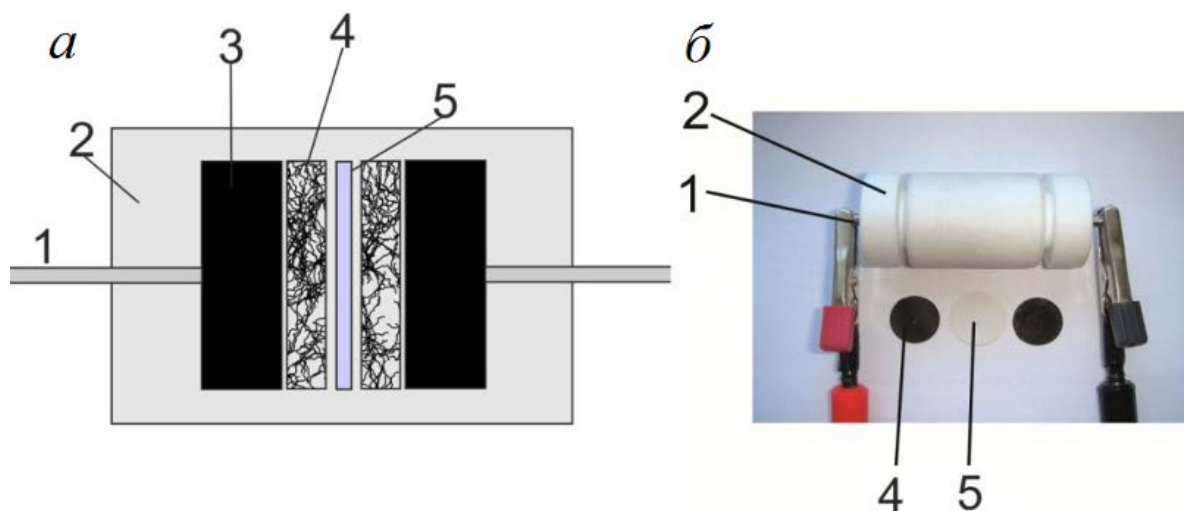


Рисунок 2.5 – Двухэлектродная ячейка для электрохимических испытаний: а – схематическое изображение; б – фотография: 1- токоподвод, 2 – тефлоновый корпус, 3 – токопроводящая подложка; 4 – пористый углеродный конденсаторный электрод, 5 – сепаратор

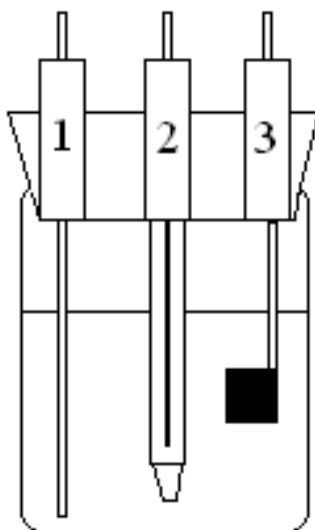


Рисунок 2.6 – Трехэлектродная ячейка для электрохимических испытаний: 1 – вспомогательный электрод (платиновая проволока); 2 – электрод сравнения; 3 – рабочий электрод

### 2.13. Математическая обработка результатов эксперимента

Для расчета доверительного интервала используется формула [129]:

$$\Delta x = \frac{S(x)t_{p,f=n-1}}{\sqrt{n}}, \quad (2.5)$$

где  $\Delta x$  - доверительный интервал,  $S(x)$  - стандартное отклонение,  $t_{p,f=n-1}$  - коэффициент Стьюдента,  $p$  - доверительная вероятность,  $f$  - степень свободы,  $n$  - число значений в выборке. Чтобы провести вычисление доверительного интервала необходимо вначале воспользоваться формулами (2.6-2.8).

Нахождение среднего

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.6)$$

где  $x_i$  - измеренное значение случайной величины,  $\bar{x}$  - среднее значение.

Нахождение стандартного отклонения:

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (2.7)$$

Проверка выборки на наличие грубых промахов по критерию Стьюдента:

$$\tau_{\min} = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{S(x)}, \quad (2.8)$$

$$\tau_{\max} = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{S(x)}.$$

Полученные  $\tau_{\min}$  и  $\tau_{\max}$  сравнивают с  $\tau_{кр}$  из таблицы Стьюдента [129], если  $\tau_{\min} \leq \tau_{кр}$  и  $\tau_{\max} \leq \tau_{кр}$ , то  $x_{\min}$  и  $x_{\max}$  не являются грубым промахом. Наконец, произведенные предварительные вычисления позволяют перейти к формуле (2.5).

## Выводы к главе 2

1. В главе представлены основные физические и химические параметры объектов исследования. Описаны методы окислительно-восстановительной модификации высокопористого углеродного материала.

2. Разработана новая методика изготовления электродов электрохимических конденсаторов на основе высокопористого углеродного материала, технического углерода и полимерного связующего, в которой чистый изопропиловый спирт, используемый в качестве растворителя, заменен на смесь изопропилового спирта и деионизованной воды.

3. Закономерности формирования двойного электрического слоя на исследуемых углеродных материалах охарактеризованы методом циклической вольтамперометрии и методом электрохимического импеданса.



### **ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА УГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ NORIT DLC SUPRA 30**

В главе исследованы основные закономерности накопления заряда на углеродных электродах электрохимических конденсаторов. Установлена роль электропроводящего допанта и высокопористого углеродного материала в накоплении заряда. Определено влияние природы электропроводящего допанта (технический углерод, углеродные волокна) на физические и физико-химические свойства электрода. Определены величины сопротивления электродов и удельной емкости в растворах водного (раствор серной кислоты) и неводного (раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле) электролитов.

#### **3.1. Закономерности формирования двойного электрического слоя высокопористом электроде**

Происхождение сырья и метод синтеза определяют структурные особенности высокопористых углеродных материалов. Углеродные материалы, синтезированные на основе различных прекурсоров, в той или иной степени повторяют их структуру. В случае, когда углеродный материал получен из природного сырья, расположение и ветвление пор, а также ориентация отдельных кристаллов углерода, доля кристаллической и аморфной фазы определяются первоначальной структурой прекурсора. Если же материал был синтезирован на основе матрицы с регулярной структурой, то, как правило, при верно подобранных режимах карбонизации прекурсора, структура нового материала будет представлять собой обратную реплику шаблона, как было ранее показано в работе [16]. Микроскопические исследования (рисунок 3.1) продемонстрировали структурные особенности исследуемых углеродных материалов. Углеродный материал Norit DLC Supra 30 имеет микропористую структуру, обусловленную природным происхождением исходного сырья, в которой можно выделить кристаллические и аморфные области. Структура углеродных материалов МУ1 и

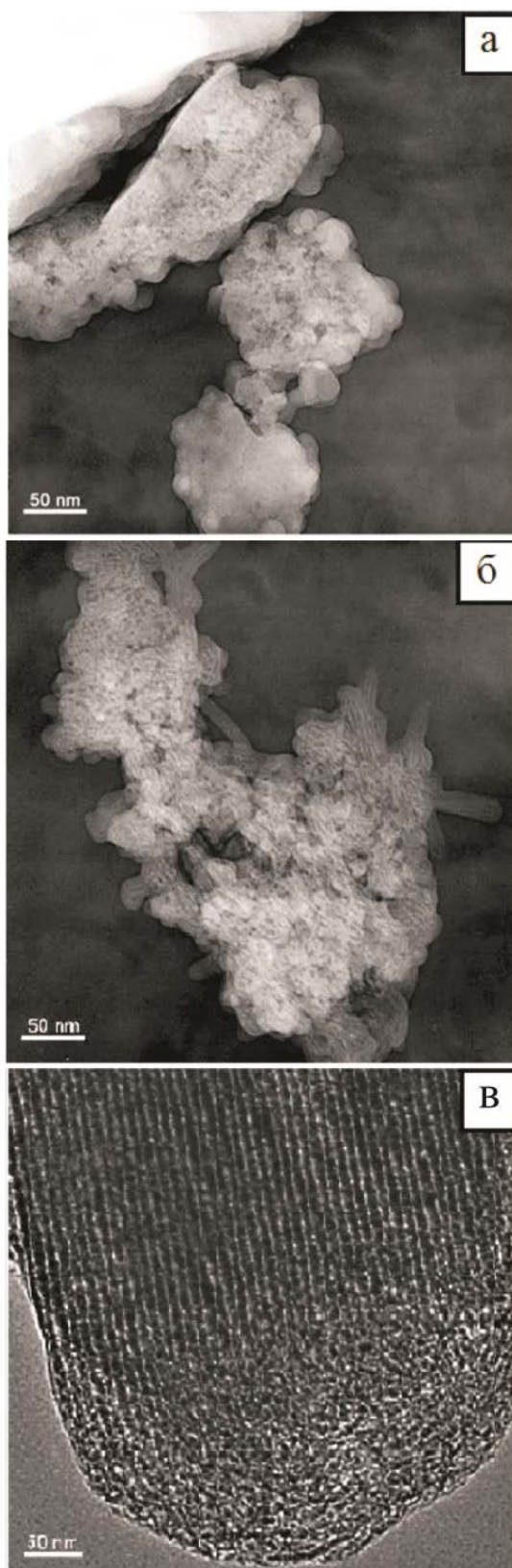


Рисунок 3.1 – Микрофотографии высокопористых углеродных материалов:  
а – высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30;  
б – мезопористый углерод МУ1 с неупорядоченной структурой; в – мезопористый углерод МУ2 с упорядоченной структурой

МУ2 соответствует темплату – силикатной матрице SBA-15. Отличия в условиях синтеза проявились в различной взаимной ориентации отдельных углеродных стержней: МУ1 имеет неупорядоченную структуру, а МУ2 – упорядоченную.

Для определения сопротивления электродов использовали четырехзондовый метод [126]. Сопротивление исследуемых углеродных материалов определяется двумя составляющими: собственной электропроводностью отдельных кристаллов графита, имеющей металлическую природу, и проводимостью аморфного углерода, который связывает между собой графитовые кристаллы и является полупроводником [23]. Углеродный материал Norit DLC Supra 30 имеет сопротивление 0.15 Ом·м, что гораздо ниже, чем у электрода МУ1 (0.25 Ом·м).

Измерения эквивалентного последовательного сопротивления в 3 М растворе  $H_2SO_4$  показали трудность его предсказания, поскольку данная характеристика зависит от удельного электрического сопротивления углеродного материала, электропроводности электролита, плотности прижима электродов в ячейке. Для конденсатора на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 данная характеристика равна 0.9 Ом, что ниже по сравнению с ранее изученными мезопористыми структурированными материалами (1.1 Ом для МУ1 и 1.0 Ом для МУ2 соответственно) [16].

Электрохимические испытания позволяют изучить процесс заряда и разряда двойного электрического слоя на поверхности углеродного электрода. Методом циклической вольтамперометрии в двухэлектродной ячейке в растворе водного электролита (3 М раствор серной кислоты) получены зависимости плотности тока от напряжения со скоростью сканирования  $5 \div 30$  мВ/с, которые имеют близкую к прямоугольной форму, что указывает на обратимость электродного процесса (рисунок 3.2 а). Форма кривых при росте скорости сканирования потенциала практически не меняется, что указывает на высокую доступность электрохимически активной поверхности и незначительных ограничениях процесса массопереноса в порах углеродного материала [117].

Сходный характер вольтамперограмм для углеродных электродов

наблюдается в растворе неводного электролита (1 М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле). Форма кривых незначительно отклоняется от прямоугольной (рисунок 3.2 б), что, вероятно, вызвано ограничениями движения крупных ионов тетраэтиламмония  $(C_2H_5)_4N^+$  и тетрафторбората  $BF_4^-$  в порах электрода при заряде и разряде двойного слоя. Найденные по формуле (2.4) значения удельной емкости представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Удельная емкость углеродных электродов на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 при скорости сканирования потенциала 5 – 30 мВ/с

Электролит	Удельная емкость $C_{уд}$ , Ф/г при скорости сканирования потенциала $v$ , мВ/с					
	5	10	15	20	25	30
3 М $H_2SO_4$	$103.9 \pm 1.7$	$99.8 \pm 1.5$	$95.9 \pm 1.8$	$93.2 \pm 2.2$	$92.2 \pm 2.3$	$90.3 \pm 2.0$
1 М TEABF <sub>4</sub>	$75.7 \pm 2.0$	$73.0 \pm 2.2$	$70.4 \pm 2.1$	$69.4 \pm 2.4$	$67.5 \pm 2.4$	$65.8 \pm 2.2$

Высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30 обладает большой удельной емкостью  $C_{уд}$  в соответствии с формулой [130]

$$C = \frac{\epsilon S}{d}, \quad (3.1)$$

где  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость электролита,  $d$  – расстояние между обкладками двойного электрического слоя. Полученные значения емкости в водном и неводном электролитах оказываются выше, чем для упорядоченных мезоструктурированных матриц [16]. Наблюдаемый эффект, вероятно, связан с преобладанием в структуре углеродного материала Norit DLC Supra 30 пор диаметром  $2.2 \pm 0.1$  нм, обеспечивающих высокую удельную площадь поверхности ( $1600 - 1700$  м<sup>2</sup>/г) по сравнению с мезоуглеродом, для которого характерна площадь поверхности порядка  $700 - 900$  м<sup>2</sup>/г, что, таким образом, делает углеродный материал Norit DLC Supra 30 более перспективным для создания электрохимических конденсаторов.

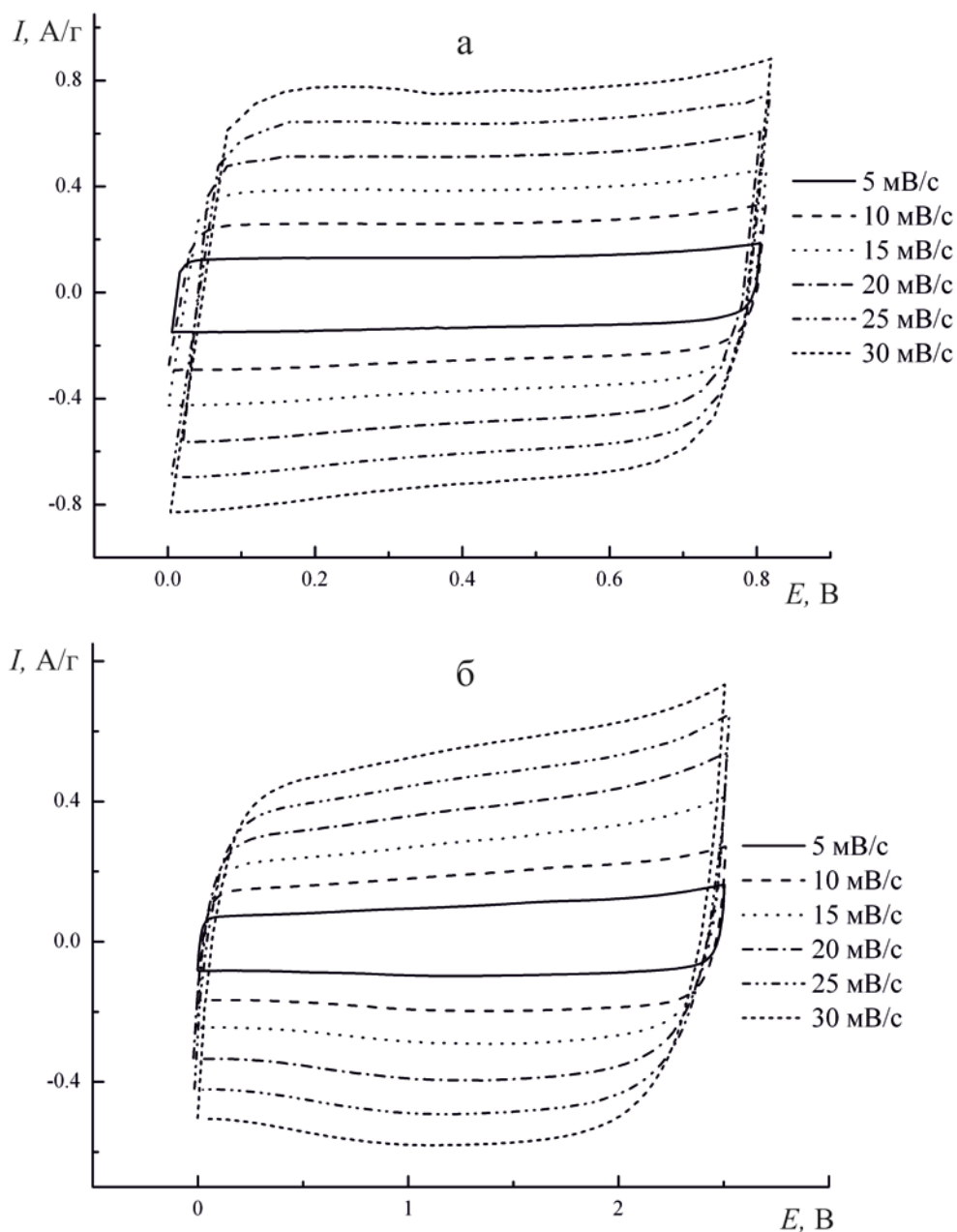


Рисунок 3.2 – Циклические вольтамперные кривые  $I - E$  с различной скоростью сканирования потенциала для углеродных электродов на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30: а – в 3 М растворе  $H_2SO_4$ ; б – в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле

При увеличении скорости сканирования потенциала с 5 мВ/с до 30 мВ/с удельная емкость электрода Norit DLC Supra 30 снижается в водном электролите на 10 % и в неводном электролите на 13 % (рисунок 3.3), что обусловлено уменьшением скорости транспорта ионов в поровое пространство углеродной матрицы. При низких скоростях сканирования потенциала ионы имеют достаточно времени для диффузии в поры, однако при росте величины поляризующего тока структура углеродного материала определяет доступность поверхности для ионов. Снижение удельной емкости в данном случае может являться следствием формирования двойного электрического слоя только на внешней поверхности пор, в то время как внутренняя поверхность микропор становится недоступной из-за роста диффузионных ограничений [131].

Размер иона тетраэтиламмония  $(C_2H_5)_4N^+$  обуславливает меньшую удельную емкость электрода в растворе неводного электролита, вследствие возможной адсорбции данного иона с одновременным расположением его у противоположных стенок поры [11]. В целом обнаруженное снижение емкости является допустимым и указывает на возможность быстрого протекания процессов заряда и разряда, что является одной из основных характеристик электродов электрохимических конденсаторов.

Энергетические характеристики электродов на основе исследуемого высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 показаны на диаграмме Рейгона (рисунок 3.4), демонстрирующей удельную энергию [1]

$$E=(1/2)CU^2, \quad (3.2)$$

где  $C$  – емкость двухэлектродного электрохимического конденсатора,  $U$  – номинальное напряжение.

Удельная мощность электродов при этом определяется как [1]

$$P=E/\Delta t_d, \quad (3.3)$$

где  $\Delta t_d$  - время разряда конденсатора.

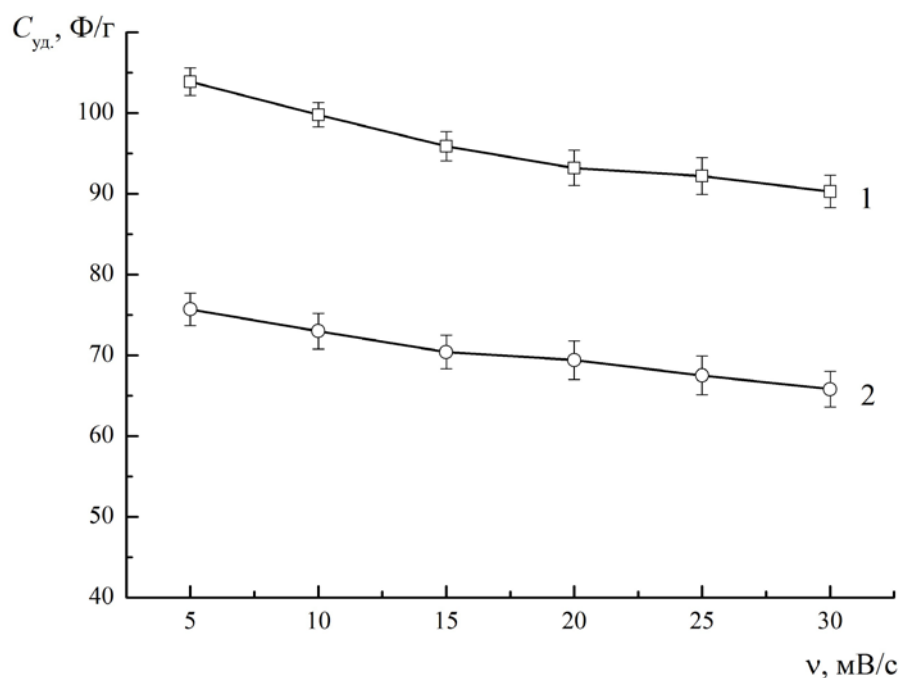


Рисунок 3.3 – Зависимость удельной емкости  $C_{уд}$  электродов на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 от скорости сканирования потенциала  $v$  в 3 М растворе  $H_2SO_4$  (1); в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле (2)

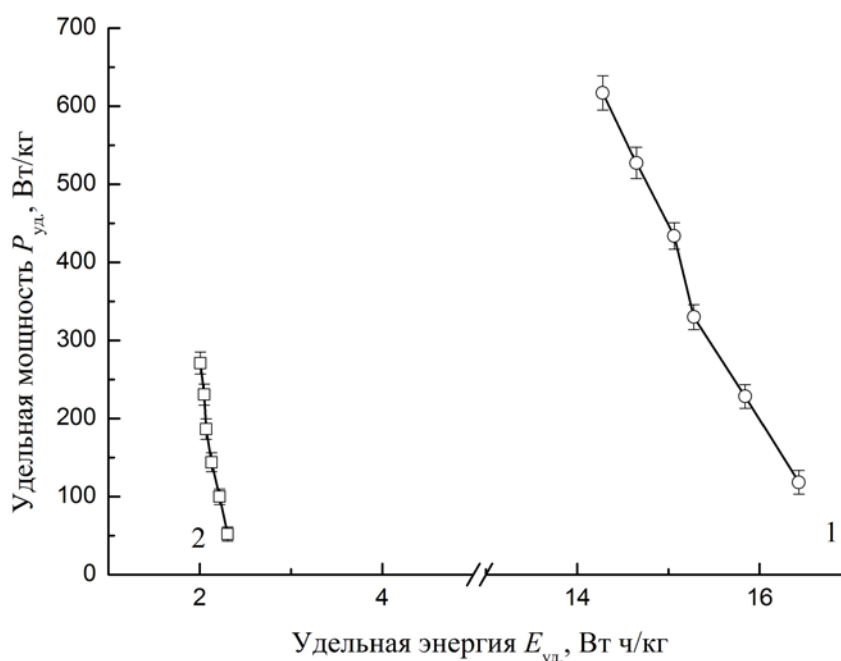


Рисунок 3.4 – Диаграмма Рейгона в координатах удельная мощность  $P$  – удельная энергия  $E$  для электродов электрохимического конденсатора на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30: 1 – в 3 М растворе  $H_2SO_4$ ; 2 – в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле

В целом можно отметить, что в водном и неводном электролитах наблюдается линейное снижение удельной энергии при увеличении удельной мощности. Исследуемый электрод на основе углеродного материала Norit DLC Supra 30 демонстрирует высокие энергетические характеристики в водном электролите (3 М раствор серной кислоты), что объясняется участием в заряде двойного электрического слоя поверхности микро- и ультрамикропор, в то время как в неводном электролите в накоплении энергии задействована фактически меньшая площадь поверхности. Увеличение мощности в водном электролите приводит к заметному снижению удельной энергии, в то время как в неводном электролите энергия электрода остается практически неизменной. В сравнении с электродами на основе мезоуглерода удельная мощность и энергия электродов на основе высокопористого Norit DLC Supra 30 в водном и неводном электролитах оказывается выше [16].

## **3.2. Роль электропроводящего допанта в накоплении заряда на электроде**

### **3.2.1 Электропроводящие допаны в составе активного слоя электродов электрохимических конденсаторов**

Углеродный электрод является основой электрохимического конденсатора и определяет его параметры. Существует несколько методик изготовления углеродных электродов малых толщин (35 ÷ 60 мкм): «намазная технология», которая заключается в нанесении углеродной суспензии на токовый коллектор [132], каландрирование – раскатка углеродной массы [133], распыление углеродного композита [134]. При производстве электрохимических конденсаторов наибольшей плотности и удельной емкости получаемого электрода можно добиться, применяя метод каландрирования, заключающийся в последовательном пропускании углеродной массы, содержащей высокопористый и электропроводный углерод и полимер, через валы. Получаемая углеродная лента представляет собой активный слой электрода электрохимического



конденсатора. Контакт активного слоя и токового коллектора (алюминиевой фольги) обеспечивается при помощи токопроводящего адгезива [135].

Механизм сохранения энергии в углеродных электродах электрохимических конденсаторов основан на разделении и накоплении зарядов на границе между электродом и электролитом. Накопление заряда происходит в порах углеродного материала, которые за счет своей разветвленной сети обеспечивают высокую площадь поверхности электрода. Процесс высокотемпературной обработки сырья зачастую ведет к уменьшению удельной площади поверхности, а также емкости и удельной энергии электрохимических конденсаторов. Для снижения кинетических затруднений и повышения удельной емкости необходимо использовать материалы с достаточной электронной проводимостью, которая зависит от степени графитизации, т.е. глубины высокотемпературной перестройки структуры углеродного материала, а также от упорядоченности кристаллической структуры графита. Контакт между частицами углеродного материала осуществляется при помощи электропроводящего допанта, формирующего вместе с углеродной матрицей единый проводящий кластер в активном слое. Природа допанта (структура, содержание примесей, пористость) играет важную роль при заряде и разряде электрода. Поэтому оптимальным является создание электродных материалов на основе высокопористого углеродного материала (например, активного угля) и углеродного электропроводящего допанта.

Исследуемый электрод представлял собой высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30, смешанный с электропроводящим допантом, в качестве которого использовали технический углерод CH210 или углеродные волокна VGCF – углеродные материалы с различной структурой, концентрацией примесей и удельным сопротивлением [127]. Морфология и микроструктура электродов зависят от природы электропроводящего допанта, локализованного между частицами высокопористого углеродного материала и обеспечивающего электронный перенос в процессе формирования двойного электрического слоя.

На рисунке 3.5 показана структура углеродного электрода электрохимического конденсатора и представлены микрофотографии срезов.

Токопроводящий адгезив (2) обеспечивает электрический и механический контакт активного слоя (1) с токовым коллектором (3). Полимерное связующее (4) необходимо для придания электроду, состоящему из частиц высокопористого углеродного материала (5) и электропроводящего допанта (6), механической прочности и эластичности. В процессе формирования активного слоя методом каландрирования полимерное связующее образует вытянутые наноразмерные политетрафторэтиленовые цепи диаметром  $20 \div 30$  нм и длиной  $10 \div 30$  мкм, называемые фибриллами (рисунок 3.5 в).

Политетрафторэтилен является наиболее часто применяемым полимерным связующим в углеродных электродах электрохимических конденсаторов, так как он характеризуется устойчивостью к воздействию химических веществ и высоких температур.

Фибриллы полимерного связующего распределяются по объему углеродного электрода, механически объединяя частицы высокопористого углеродного материала и частицы токопроводящего допанта. Благодаря наличию разветвленной полимерной сети обеспечиваются высокие механические свойства активного слоя.

Основным параметром электрода, определяющим его электрохимические характеристики, является удельное сопротивление, которое существенно зависит от природы электропроводящего допанта. Наименьшим сопротивлением обладает электродный материал, имеющий в своем составе углеродные волокна VGCF (рисунок 3.6). При формировании электродного материала волокна образуют сложные замкнутые лабиринтные структуры, которые по толщине образца можно рассматривать как активное сопротивление, включенное между частицами высокопористого углеродного материала [136]. В отличие от углеродных волокон технический углерод образует сетчатые структуры из частиц сферической формы. Сопротивление таких материалов выше, поскольку представляет собой сумму контактных сопротивлений между каждыми двумя частицами.

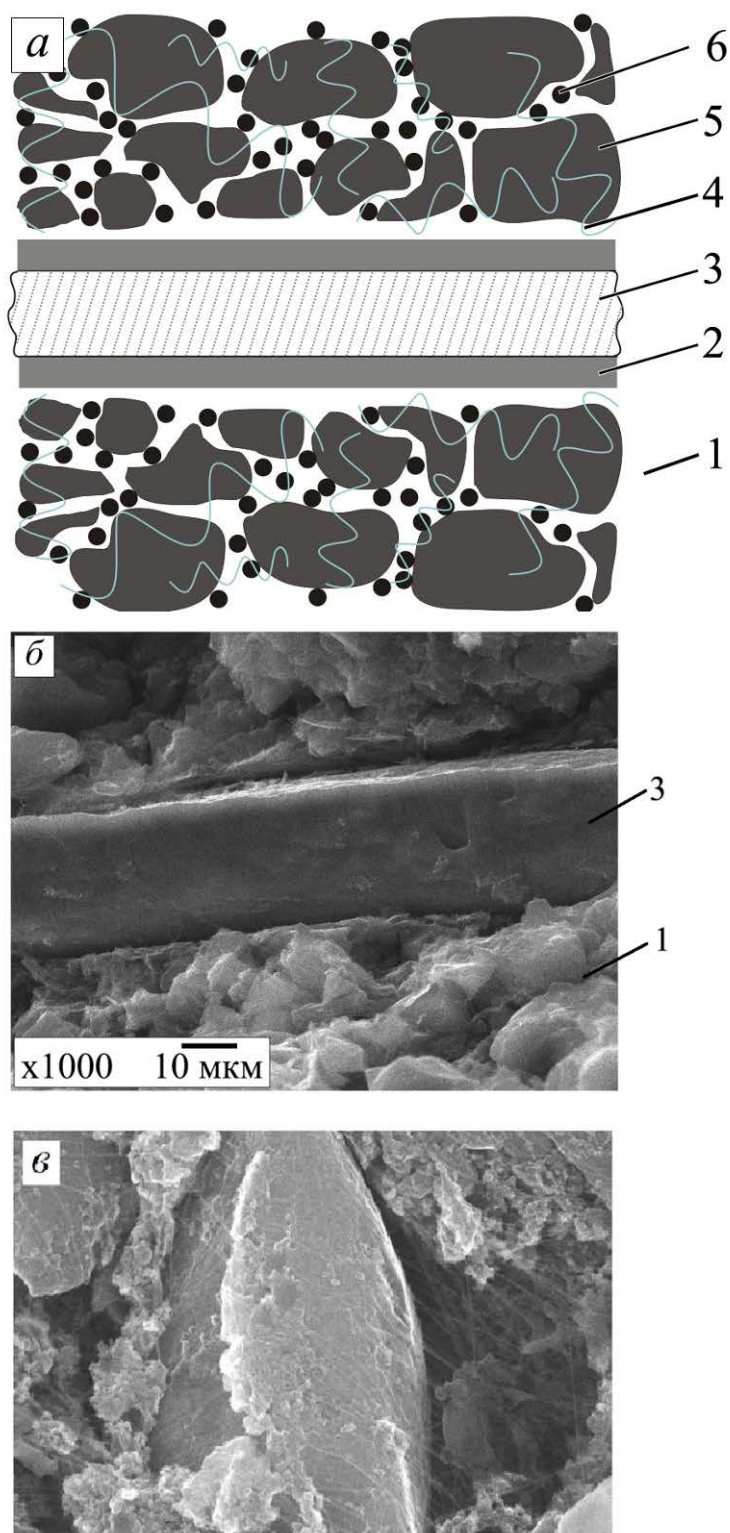


Рисунок 3.5 – Схематическое изображение электрода электрохимического конденсатора (а) и микрофотографии срезов электродного материала электрохимического конденсатора (б, в): 1 – активный слой; 2 – токопроводящий адгезив; 3 – токовый коллектор; 4 – полимерное связующее; 5 – частицы высокопористого углеродного материала; 6 – электропроводящий допант

Работа электрохимического двойнослойного конденсатора осуществляется за счет накопления заряда на углеродных электродах, помещенных в раствор электролита и разделенных пористым сепаратором, обладающим ионной проводимостью и не имеющим электронной проводимости. Полученные циклические вольтамперные кривые демонстрируют типичную форму зависимости для водного (3 М серная кислота) и неводного (1 М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле) растворов электролита (рисунок 3.7). Прямоугольная форма кривых свидетельствует об обратимости процессов заряда и разряда, протекающих на границе высокоразвитой поверхности электрода в электролитах, и об отсутствии эффектов псевдоемкости и диффузионных ограничений процессов заряда и разряда [137, 138].

Измерение четырехзондовым методом электрического сопротивления активного слоя наноструктурных электродов электрохимических конденсаторов с различными токопроводящими допантами указывает на отсутствие порога перколяции проводимости, связанного с формированием проводящего кластера частиц допанта (рисунок 3.8). Можно предложить следующее объяснение наблюдаемого явления. Высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30 имеет некоторую собственную невысокую электропроводность, которая при добавлении в активный слой допантов CH210 и VGCF до 25 мас. % монотонно увеличивается. Таким образом, переход изолятор-проводник в системе отсутствует. Проводимость электродного материала, содержащего в составе углеродные волокна VGCF в 2 – 3 раза выше проводимости электродного материала с техническим углеродом CH210, что объясняется значительным различием собственных значений удельного объемного электрического сопротивления электропроводящих допантов (таблица 2.1).

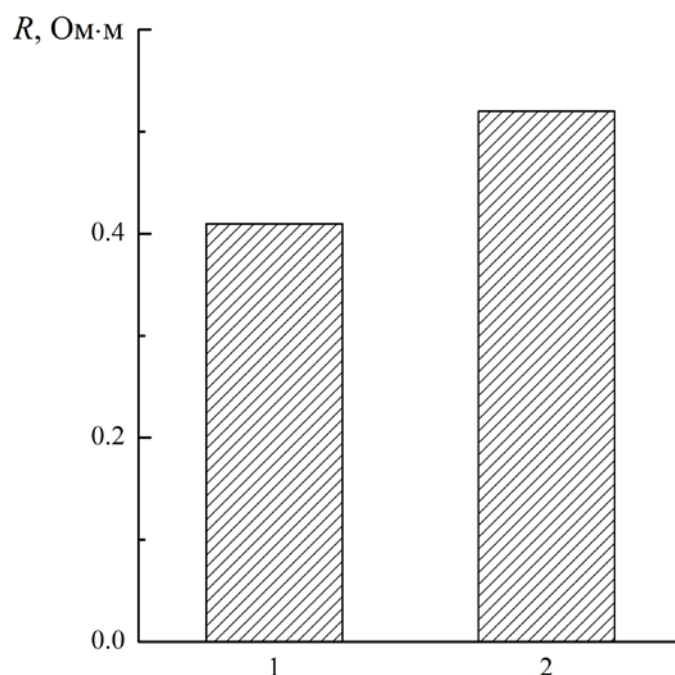


Рисунок 3.6 – Удельное поверхностное электрическое сопротивление активного слоя толщиной  $300 \pm 10$  мкм на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 и различных электропроводящих допантов (концентрация 10 %): 1 – углеродные волокна VGCF; 2 – технический углерод CH210

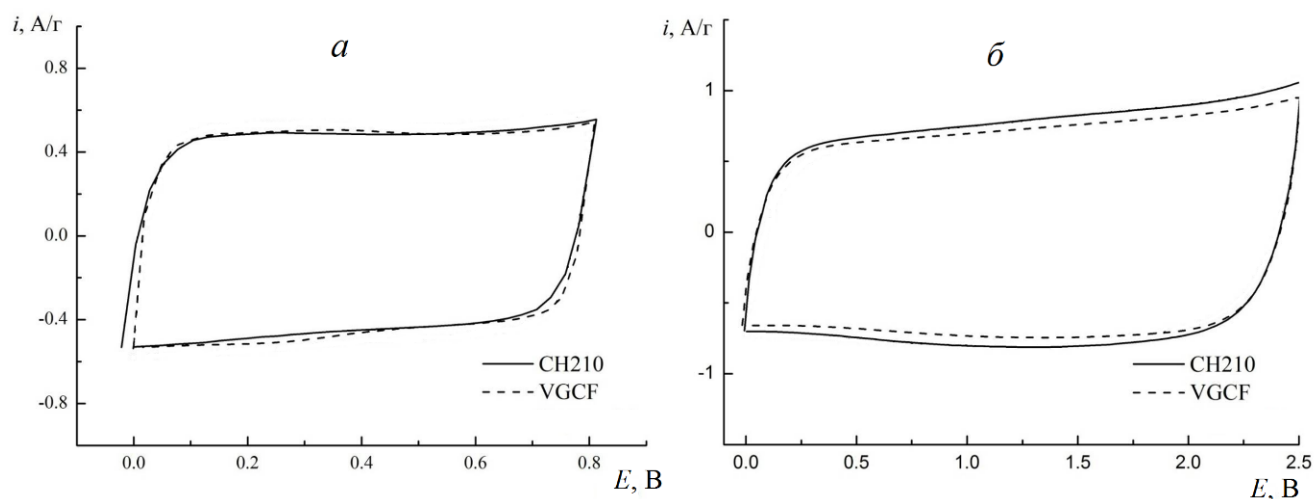


Рисунок 3.7 – Циклические вольтамперные кривые со скоростью сканирования потенциала 20 мВ/с для электродов с различными электропроводящими допантами: а – электролит 3 М раствор  $H_2SO_4$ ; б – электролит 1 М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле

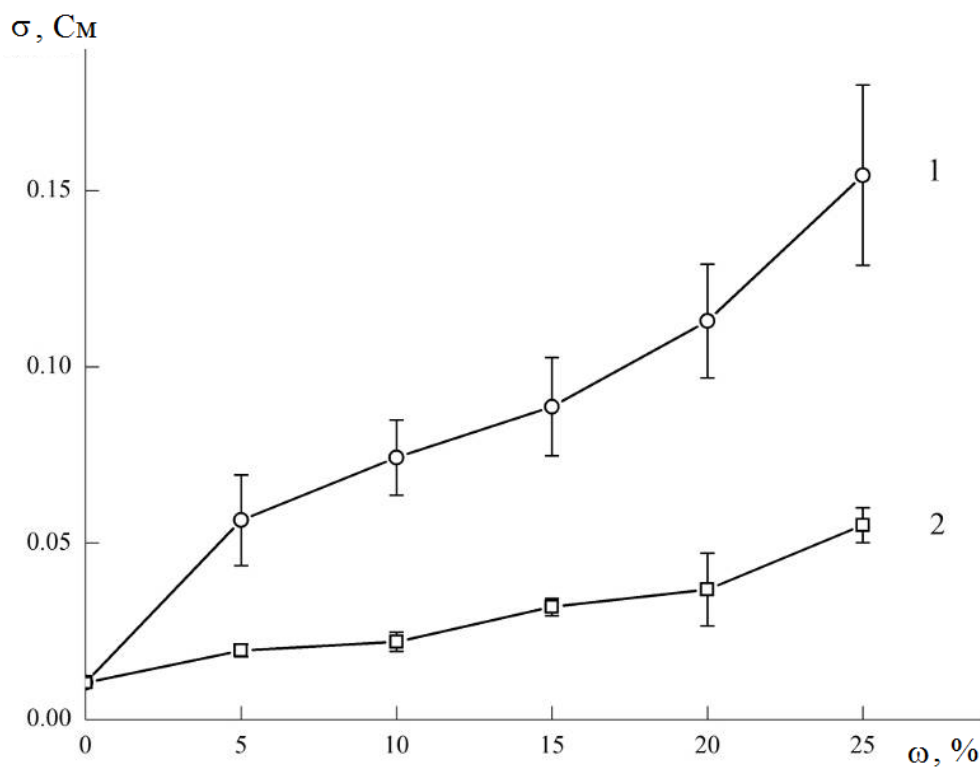


Рисунок 3.8 – Зависимость электрической проводимости  $\sigma$  активного слоя электродов электрохимических конденсаторов от концентрации электропроводящего допанта  $\omega$ : 1 – углеродные волокна VGCF; 2 – технический углерод СН210

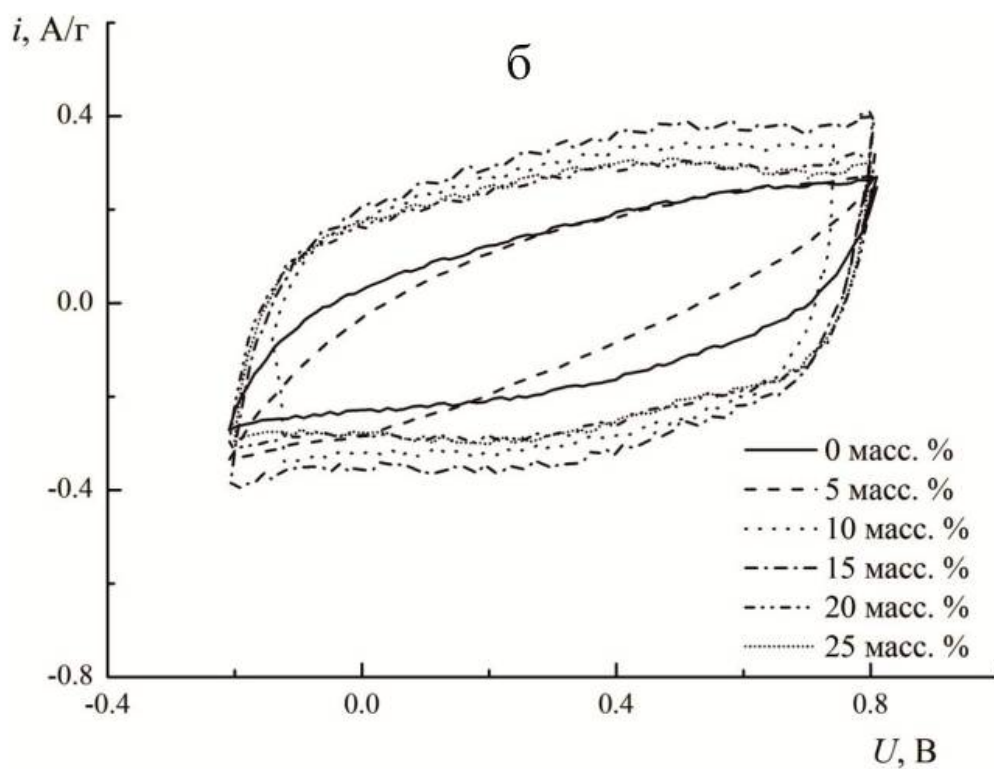
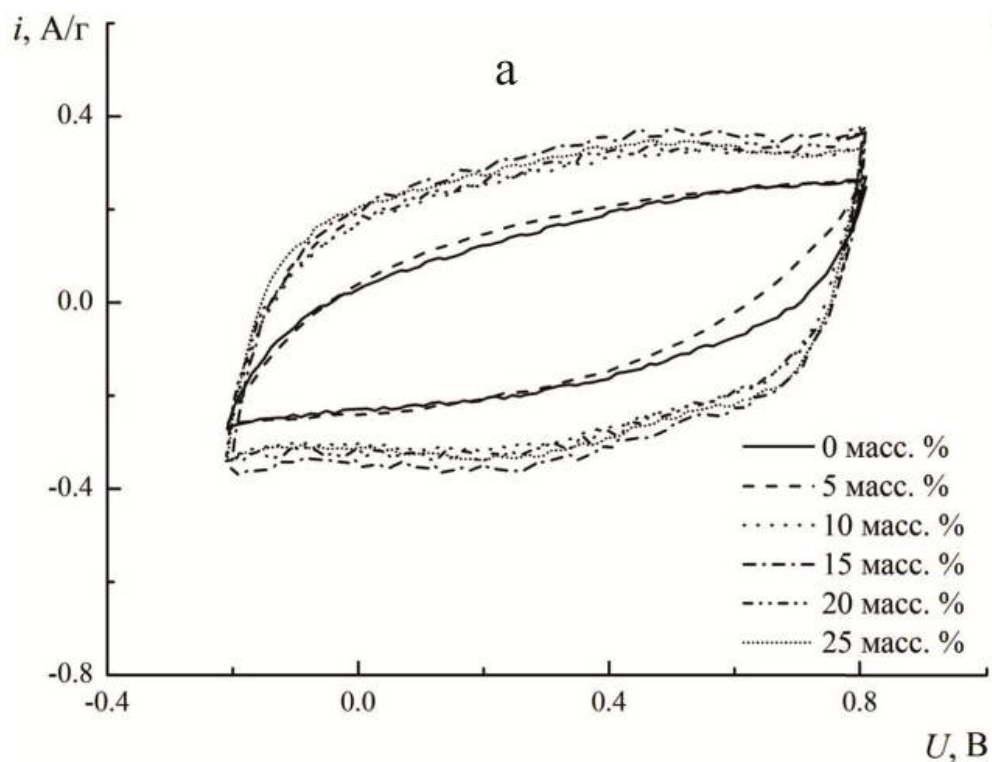


Рисунок 3.9 – Циклические вольтамперные кривые для углеродных электродов с различной концентрацией электропроводящего допанта: а – технический углерод CH210; б – углеродные волокна VGCF. Скорость сканирования потенциала  $\nu = 0.01$  В/с; электролит – 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Концентрация электропроводящего допанта и равномерное его распределение в объеме активного слоя являются существенными факторами для обеспечения проводимости электрода и снижения эквивалентного последовательного сопротивления электрохимического конденсатора. На основе вольтамперных кривых (рисунок 3.9 а, б), полученных на исследуемых углеродных электродах с электропроводящими допантами (технический углерод СН210 и углеродные волокна VGCF), показано влияние концентрации допанта на величину плотности тока заряда двойного электрического слоя. Найденные методом интегрирования по формуле (2.4) величины удельной емкости в 3 М растворе серной кислоты представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Удельная емкость углеродных электродов на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 при различной концентрации электропроводящих допантов (технический углерод СН210, углеродные волокна VGCF) в 3 М растворе серной кислоты при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с

Допант	Удельная емкость $C_{уд}$ , Ф/г при концентрации электропроводящего допанта, %					
	0	5	10	15	20	25
СН210	$54.9 \pm 3.1$	$43.9 \pm 2.5$	$97.3 \pm 2.8$	$110.7 \pm 3.5$	$90.4 \pm 3.2$	$90.5 \pm 3.1$
VGCF	$54.9 \pm 2.3$	$52.9 \pm 2.8$	$95.4 \pm 2.6$	$110.7 \pm 3.0$	$100.1 \pm 2.7$	$102.9 \pm 3.2$

Величина удельной емкости активного слоя электрода на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 зависит от концентрации электропроводящего допанта (рисунок 3.10). При концентрации допанта 0 ÷ 5 мас. % удельная емкость снижается, поскольку доля высокопористого углеродного материала, имеющего невысокую собственную проводимость, в электродном материале, а, следовательно, и удельная площадь поверхности электрода, сокращаются. Переход к активному слою с содержанием электропроводящего допанта 10 ÷ 20 мас. % ведет к существенному росту удельной емкости вследствие увеличения электрохимически активной



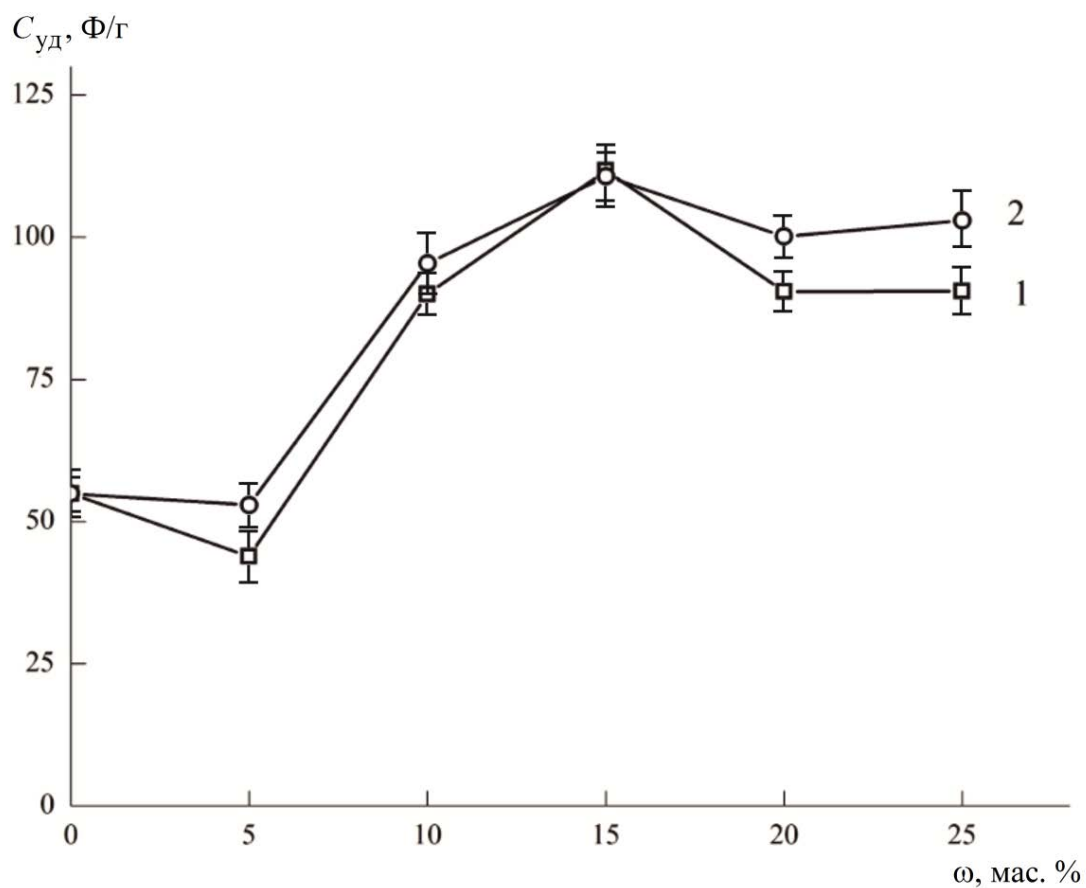


Рисунок 3.10 – Зависимость удельной емкости  $C_{уд}$  активного слоя электрода электрохимического конденсатора от концентрации токопроводящего допанта  $\omega$ : 1 – технический углерод CH210; 2 – углеродные волокна VGCF. Электролит – 3 М  $H_2SO_4$

поверхности электрода: частицы допанта объединяют отдельные кристаллы высокопористого углеродного материала в единую электрическую сеть, поэтому ранее изолированные области активного слоя начинают участвовать в процессе формирования ДЭС. Таким образом, в активном слое допант и матрица объединяются в проводящий кластер, что вызывает увеличение удельной емкости [139]. Дальнейший рост концентрации электропроводящего допанта приводит к снижению доли высокопористого углеродного материала и сокращению удельной площади поверхности активного слоя, при этом емкость двойного электрического слоя снижается. В измеряемое эквивалентное последовательное сопротивление электрохимического конденсатора вносят вклад электрическое сопротивление электродного материала, межфазное сопротивление между электродом и токоподводом, ионное (диффузионное) сопротивление движения ионов в микропорах, ионное сопротивление сепаратора, сопротивление электролита. Показано, что эквивалентное последовательное сопротивление двойнослойного конденсатора на основе исследуемого высокопористого углеродного материала практически не зависит от содержания электропроводящего допанта в активном слое (рисунок 3.11).

Несмотря на то, что активный слой электрода характеризуется набором параметров, вносящих вклад в эквивалентное последовательное сопротивление (морфология углерода, размер частиц, наличие функциональных групп на поверхности углеродных частиц) [62], по-видимому, величину эквивалентного последовательного сопротивления в большей степени определяет сопротивление на границе между активным слоем и токоподводом [77], что объясняет наблюдаемую на рисунке 3.11 зависимость.

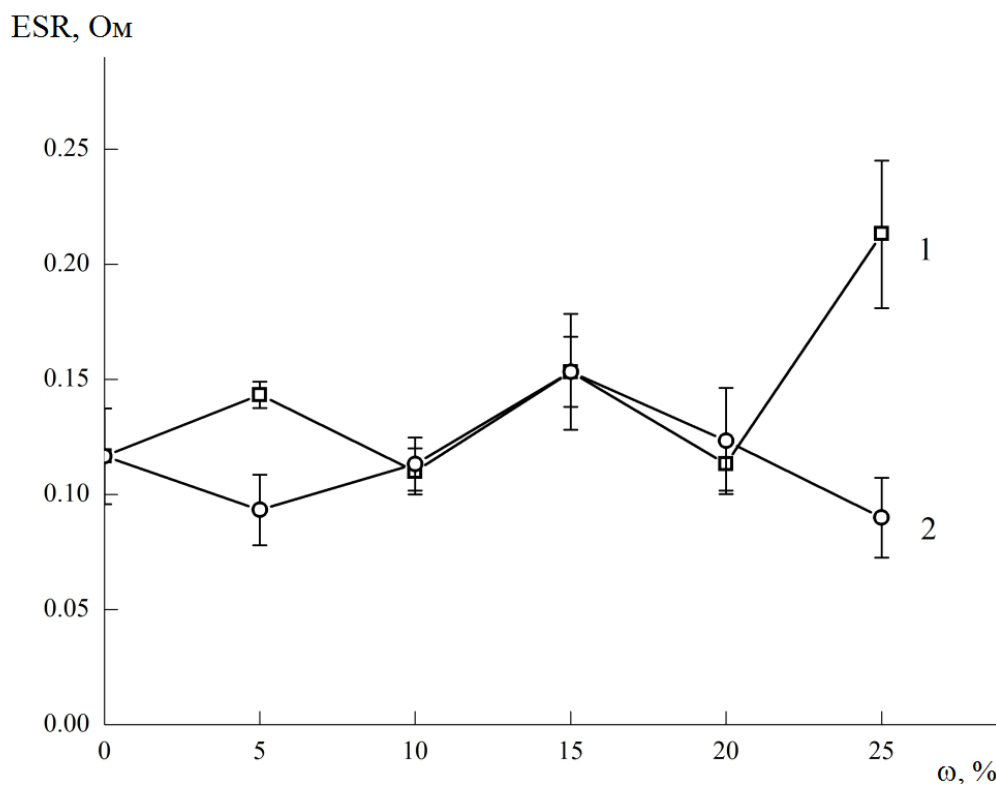


Рисунок 3.11 – Зависимость эквивалентного последовательного сопротивления ESR от концентрации электропроводящего допанта  $\omega$ : 1 – технический углерод CH210; 2 – углеродные волокна VGCF

### 3.2.1 Электропроводящие допанты в составе адгезива электродов электрохимических конденсаторов

Адгезив представляет собой раствор низкомолекулярного термополимера TP-400M, в который добавлен электропроводящий допант [127]. Использование различных типов допантов (углеродные волокна, технический углерод) позволяет получать токопроводящий адгезив, пригодный для использования в качестве клеящего состава между активным слоем электрода и токоподводом. Равномерное распределение электропроводящего допанта по объему адгезива, как и в случае активного слоя, обеспечивает однородность электрического сопротивления. Электронные микрофотографии, демонстрирующие микроструктуру токопроводящих адгезивов, представлены на рисунке 3.12. На микрофотографии токопроводящего адгезива, содержащего углеродные волокна VGCF (рисунок 3.12 а), видна структура, сформированная отдельными волокнами, которые за счет своей большой длины ( $10 \div 20$  мкм) перекрываются друг с другом. Технический углерод марки СН210 представляет собой совокупность отдельных сферических наночастиц, которые агломерируются в более крупные частицы (рисунок 3.12 б).

Измерение электрического сопротивления адгезивов четырехзондовым методом показывает, что при увеличении массовой доли электропроводящего допанта наблюдается ярко выраженный порог перколяции проводимости, вызванный формированием проводящего кластера частиц углеродного допанта (рисунок 3.13). Максимум проводимости наблюдается при концентрации углеродного допанта  $40 \div 60$  мас. %, после чего происходит увеличение сопротивления, связанное с уменьшением механической прочности адгезива. Оптимальным для применения в электрохимических конденсаторах показали себя токопроводящие адгезивы на основе углеродных волокон VGCF при  $\omega = 50 \div 60$  мас. %, поскольку для них наблюдается максимальная проводимость  $\sigma = 766 \pm 12$  См. Причина различия в формировании электропроводности адгезива заключается в микроструктуре частиц углеродного допанта.

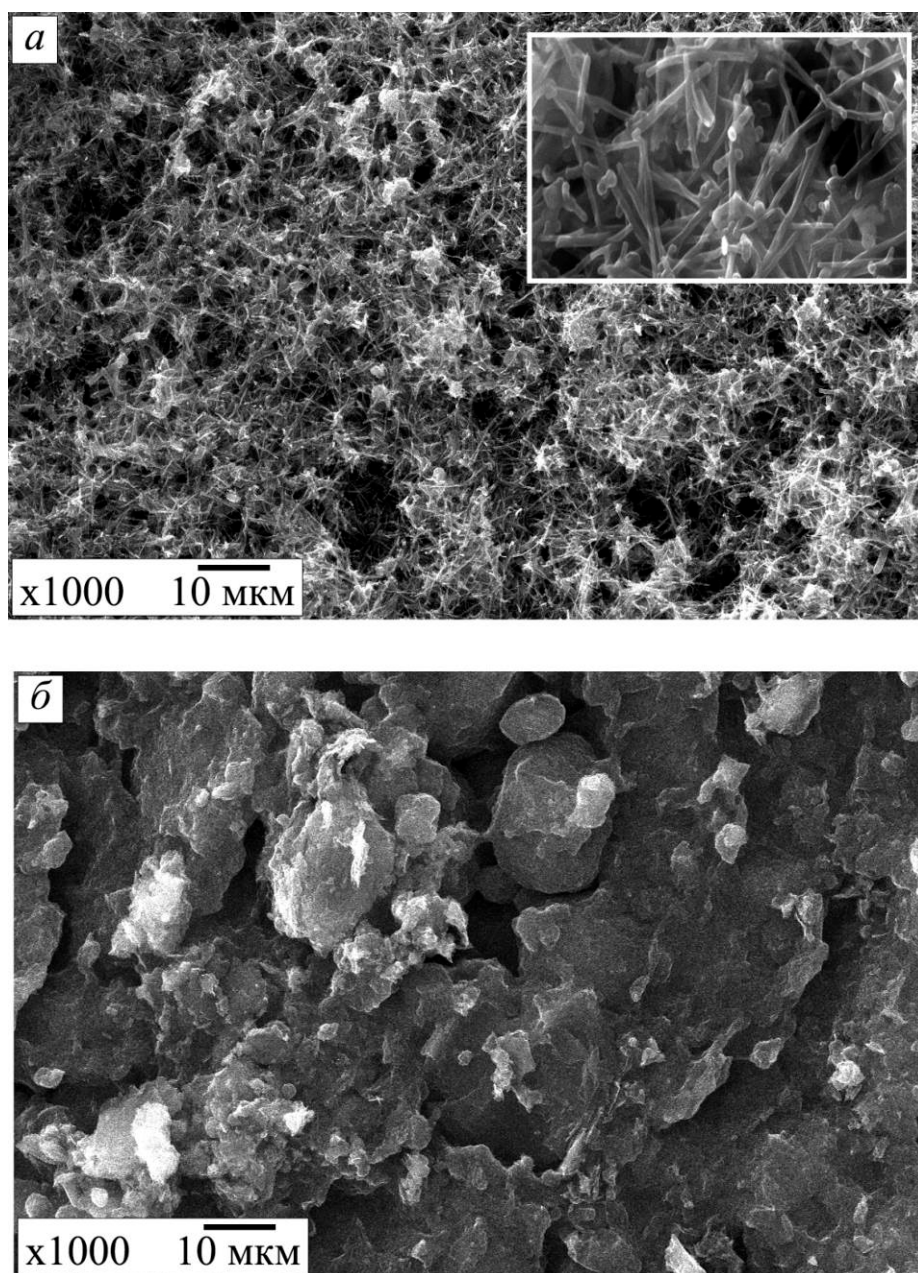


Рисунок 3.12 – Микрофотографии токопроводящих адгезивов с различными электропроводящими допантами ( $\omega = 70$  мас. %): а – углеродные волокна VGCF; б – технический углерод CH210

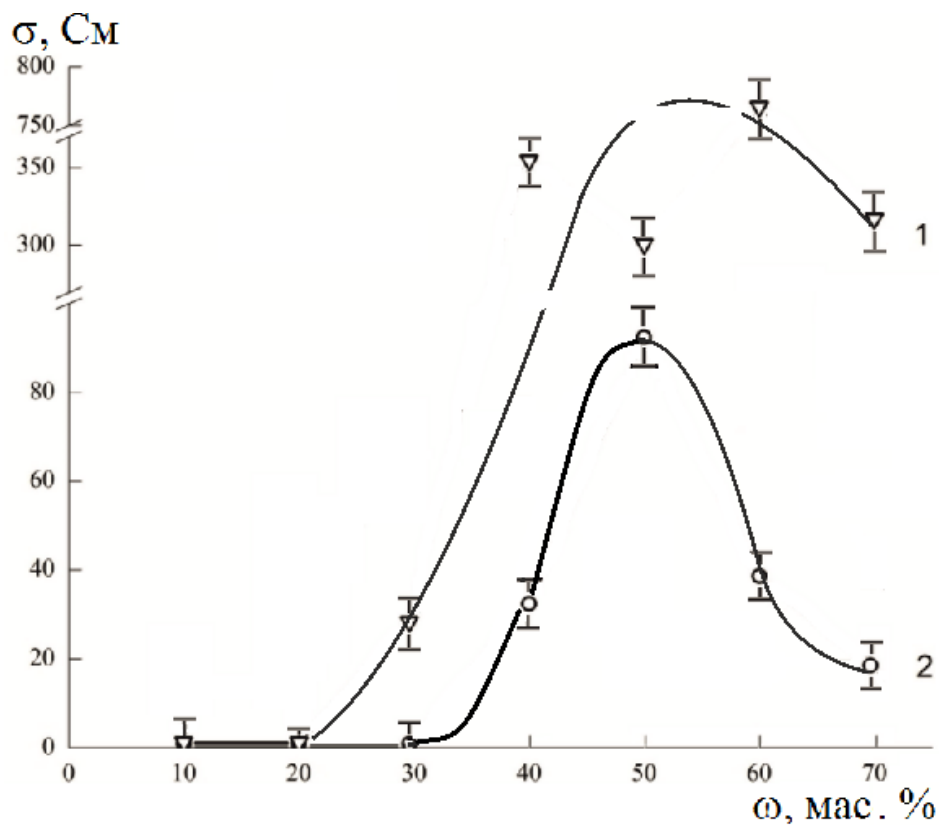


Рисунок 3.13 – Зависимость проводимости адгезива  $\sigma$  от концентрации электропроводящего допанта  $\omega$ : 1 – углеродные волокна VGCF; 2 – технический углерод SN210

Технический углерод, состоящий из отдельных сферических частиц, создает проводимость путем образования цепочек в адгезиве, при этом важным фактором, снижающим электропроводность, является сопротивление на границе между частицами. Углеродные волокна перекрываются друг с другом за счет протяженности структуры и формируют сеть, являющуюся подобием непрерывной среды, которая облегчает перетекание заряда. Образуется оптимальная проводящая структура, и проводимость такого адгезива оказывается выше [140].

При увеличении концентрации электропроводящего допанта в адгезиве до 15 мас. % (рисунок 3.14) сначала наблюдается возрастание удельной емкости электродного материала электрохимического конденсатора, затем ее плавный рост до 30 мас. %, а далее величина удельной емкости остается практически неизменной вплоть до концентрации допанта 80 мас. %. Это свидетельствует о том, что различие во влиянии свойств токопроводящего адгезива на удельную емкость электрохимического конденсатора в диапазоне концентраций 30 ÷ 80 мас. % незначительно, и концентрацию допанта можно уменьшать для улучшения физических свойств адгезива и повышения механической прочности наноструктурных электродов электрохимических конденсаторов [127].

### **Выводы к главе 3**

1. Установлено, что емкость углеродного электрода определяется площадью поверхности, распределением пор по размеру и упорядоченностью углеродной структуры. Микропористая структура углеродного материала Norit DLC Supra 30 и высокая площадь поверхности обуславливают повышенное значение величины удельной емкости в растворах водного и неводного электролита по сравнению с мезопористыми углеродными материалами.

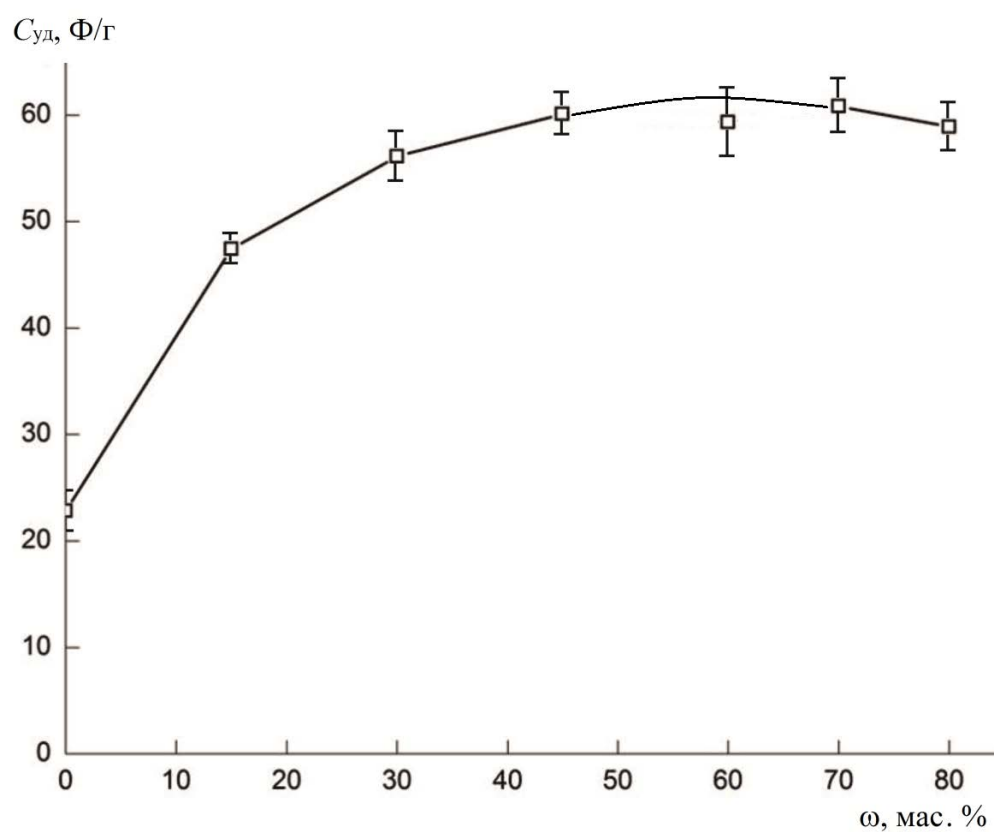


Рисунок 3.14 – Зависимость удельной емкости  $C_{уд}$  электрода электрохимического конденсатора от содержания в адгезиве электропроводящего допанта  $\omega$  (углеродных волокон VGCF). Электролит – 1 М TEABF<sub>4</sub> в ацетонитриле



2. Доказано, что электрохимические характеристики электрода определяются, в том числе, природой электропроводящего допанта в активном слое. Влияние концентрации допанта заключается в росте удельной емкости  $c \sim 50 \text{ Ф/г}$  до  $111 \text{ Ф/г}$  при увеличении содержания допанта с  $5 \%$  до  $10 \div 20 \%$  вследствие объединения допанта и матрицы в единый проводящий кластер.

3. Обнаружено, что в величину эквивалентного последовательного сопротивления электрохимического конденсатора важный вклад вносит сопротивление токопроводящего адгезива, обеспечивающего перенос заряда от токового коллектора к углеродному электроду. Наибольшей проводимостью  $\sigma = 766 \pm 12 \text{ См}$  обладает токопроводящий адгезив основе углеродных волокон VGCF, которые перекрываются друг с другом за счет протяженной структуры и формируют сеть, являющуюся подобием непрерывной среды, облегчающей перетекание заряда. Оптимальная концентрация допанта в составе токопроводящего адгезива составляет  $40 - 60 \text{ мас. } \%$ .

## ГЛАВА 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА NORIT DLC SUPRA 30

Изучена роль природы модификатора в изменении физико-химических свойств высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 и электродов на его основе. Рассмотрены процессы формирования поверхностных активных редокс-центров и изменение структуры. Представлены данные, полученные методами циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса, демонстрирующие изменение механизма накопления энергии на электроде вследствие окислительно-восстановительной модификации.

### 4.1. Модификация углеродных материалов гидроксидами натрия и калия

Перспективный для создания электродов электрохимических конденсаторов высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30 модифицировали гидроксидами щелочных металлов (натрия и калия) с целью изменения его поверхностных и структурных свойств для увеличения удельной емкости ДЭС. Полученные результаты сравнивали с результатом окислительно-восстановительной модификации мезопористого углеродного материала МУ2. Структура МУ2, представленная упорядоченной сетью мезопор, подвергается модификации с высоким выходом по массе при соотношении модификатор/углерод равном 2, 4, 6. В наименовании образцов цифра означает отношение массы модификатора к массе углерода  $m_{\text{MeOH}}/m_{\text{C}}$  при модификации.

Установлено, что поскольку высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30 является продуктом карбонизации и последующей активации природного сырья, его модификация гидроксидами щелочных металлов по аналогии с модификацией упорядоченного мезопористого углеродного материала [117] в соотношении  $m_{\text{MeOH}}/m_{\text{C}} = 2$  приводит к образованию графеновой пены с невысоким выходом по массе. Для увеличения выхода углеродного материала окислительно-восстановительную модификацию Norit DLC Supra 30 проводили

при соотношении модификатор-углерод, равном 0.5. В случае модификации гидроксидом натрия образец обозначали как Norit-Na, а в случае модификации гидроксидом калия – Norit-K. После модификации образуется новая структура углеродного материала, площадь поверхности снижается вследствие разрушающего действия модификатора, что подтверждается результатами адсорбционных измерений (рисунок 4.1). Данные по площади поверхности полученных новых углеродных материалов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Физические характеристики высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30, модифицированного гидроксидами натрия и калия

Углеродный материал	Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор $V_{SP}$ , см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, Å
Norit DLC Supra30	1700	1.45	20
Norit-Na	1570	0.78	20
Norit-K	1510	0.88	23

Известно, что гидроксид натрия активно взаимодействует с участками структуры углерода, обладающими избыточной энергией, иными словами, чем выше неупорядоченность структуры, тем более полно протекает реакция, но не образует с углеродом соединений интеркалирования подобно калию, что может быть объяснено разницей в потенциалах ионизации натрия и калия: потенциал ионизации для натрия составляет 5.138, а для калия 4.339. Гидроксид калия, согласно известным термодинамическим расчетам [95], активно вступает в реакцию с углеродом независимо от типа структуры материала [90, 95]. Окислительно-восстановительная модификация углеродного материала сопровождается двумя процессами: с одной стороны, могут образовываться поверхностные функциональные группы –ОМе, в которых при финальной обработке водой катион щелочного металла заменяется на протон: формируются фенольные группы –ОН.

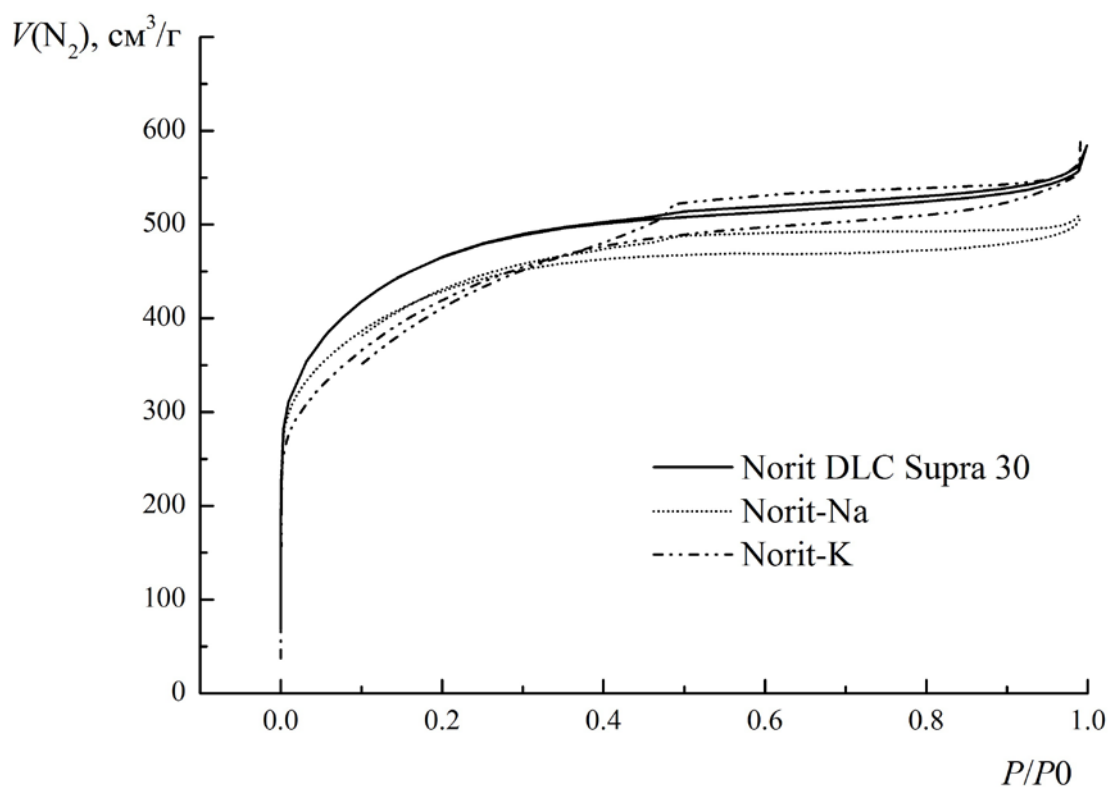
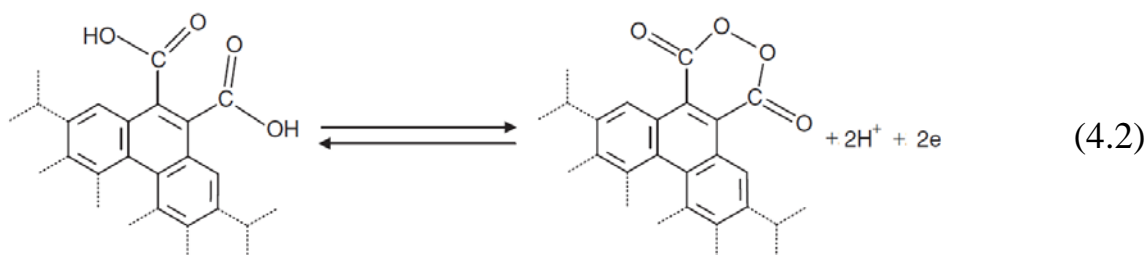
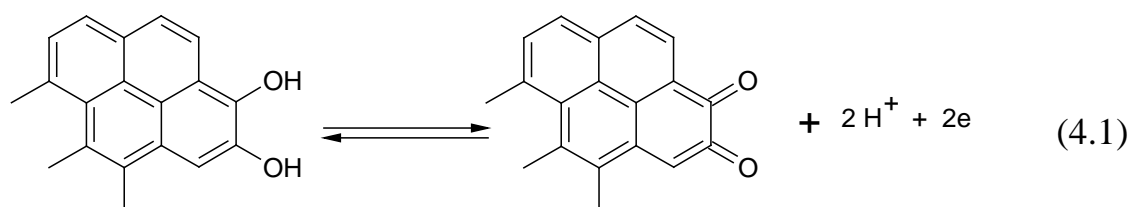


Рисунок 4.1 – Изотермы адсорбции для исходного и новых углеродных материалов, полученных в результате окислительно-восстановительной модификации гидроксидами щелочных металлов

Наличие щелочного металла и кислорода в углеродном материале приводит к окислению поперечных связей атомов углерода в соседних слоях в процессе реакции. Одновременно с этим происходит частичное сокращение площади поверхности вследствие активного взаимодействия между модификатором и углеродной матрицей. В случае модификации гидроксидом калия выделяющийся металлический калий интеркалирует между углеродными слоями, раздвигая их [88, 90]. Во время завершающей обработки углеродного материала водой соединения калия, присутствующие в угле, удаляются, при этом углеродные слои не могут вернуться в исходное непористое состояние из-за образовавшихся пустот. Таким образом, изменяются структурные характеристики углеродного материала.

Процесс заряда и разряда двойного электрического слоя на исследуемых углеродных электродах в растворе водного электролита (3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) является обратимым, что подтверждается формой зависимостей плотности тока от потенциала, полученных методом циклической вольтамперометрии (рисунок 4.2).

Отмечается наличие катодного и анодного пиков в области потенциалов  $0.4 \div 0.8$  В, которые, вероятно, связаны с наличием на поверхности функциональных групп  $-\text{OH}$  и  $-\text{COOH}$  [141 – 144], образованных в ходе окислительно-восстановительной модификации. Данные группы увеличивают гидрофильность электрода и могут участвовать в фарадеевских редокс-реакциях на электроде [3]:



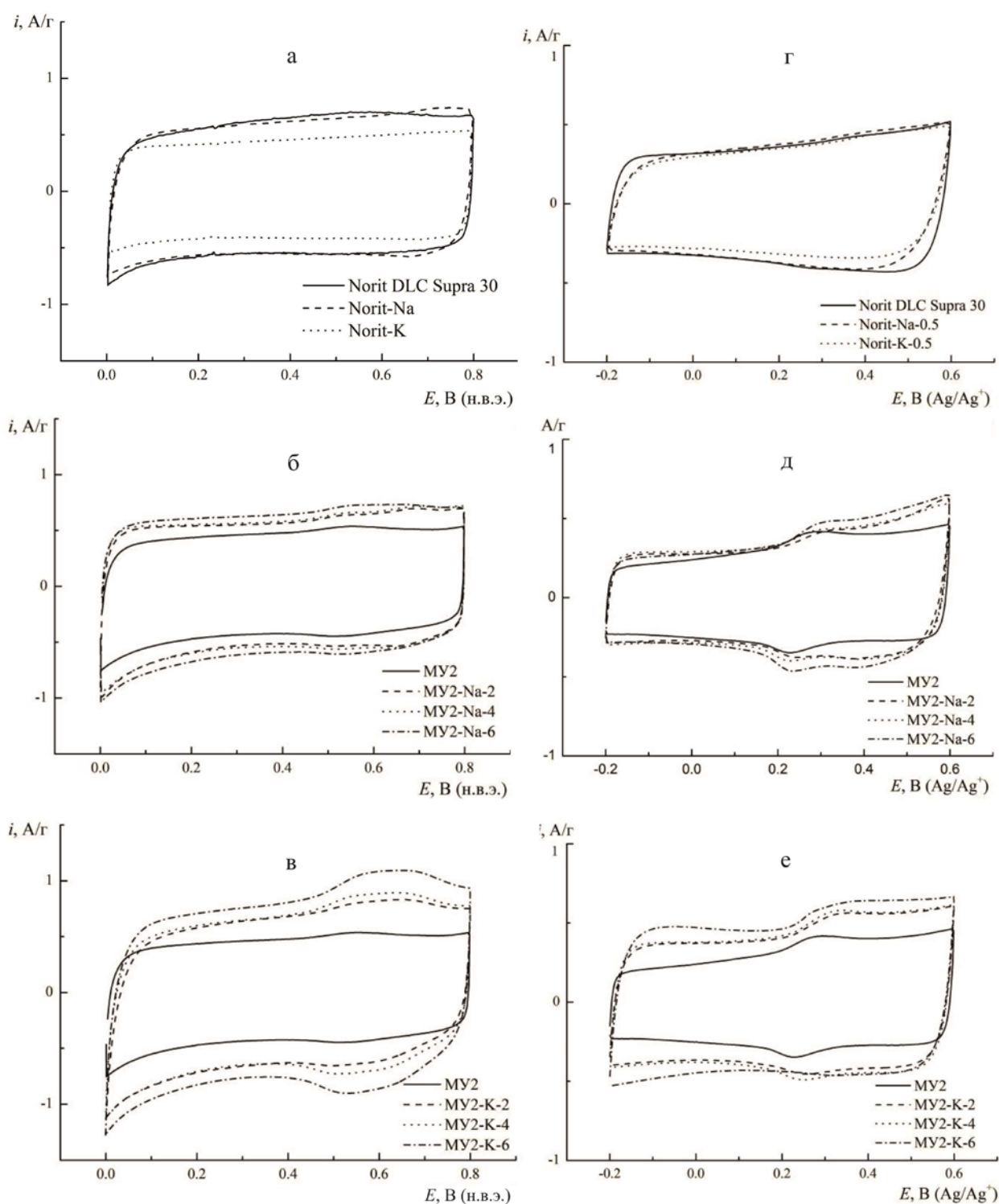


Рисунок 4.2 – Циклические вольтамперные кривые  $i - E$  для электродов на основе модифицированных гидроксидами натрия и калия углеродных материалов при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с: а, б, в – ЦВА в 3 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; г, д, е – ЦВА в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле

Протекание на электроде реакций (4.1) и (4.2) обеспечивает псевдоемкость электродов электрохимических конденсаторов. Таким образом, электростатическая по своей природе емкость двойного слоя Гельмгольца суммируется с емкостью, полученной за счет взаимодействий адсорбированных ионов, которые участвуют в потенциал-определяющей реакции переноса заряда через границу раздела. Кроме того, диффузия играет определенную роль в процессах, которые протекают в порах углеродных материалов с высокой площадью поверхности, заполненных электролитом. Двойнослойная область на углеродном электроде расположена в узком диапазоне потенциалов около 0.3 В по нормальному водородному электроду. Вне этого диапазона наблюдаются фарадеевские процессы, связанные с реакциями окисления и восстановления с участием поверхностных групп на высокопористом углеродном материале, раствора электролита и примесей в электродах и электролите [132].

Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 приводит к снижению удельной емкости со 114.4 Ф/г до 105.5 Ф/г и 85.5 Ф/г в случае модификации гидроксидами натрия и калия соответственно (таблица 4.2). Предположительно, данное явление может быть связано с частичным разрушением структуры углеродного материала и возникновением диффузионных ограничений формирования двойного электрического слоя на новой углеродной структуре.

Таблица 4.2 – Удельная емкость исходного Norit DLC Supra 30 и модифицированных углеродных материалов в 3 М растворе  $H_2SO_4$  при скорости сканирования потенциала 5 – 100 мВ/с

Электрод	Удельная емкость $C_{уд}$ , Ф/г при скорости сканирования потенциала $v$ , мВ/с				
	5	10	20	50	100
Norit DLC Supra 30	$114.4 \pm 0.1$	$108.8 \pm 1.0$	$102.5 \pm 2.1$	$88.1 \pm 1.7$	$70.6 \pm 1.3$
Norit-Na	$105.5 \pm 6.2$	$98.9 \pm 5.3$	$85.3 \pm 7.1$	$59.1 \pm 7.2$	$37.1 \pm 7.6$
Norit-K	$85.5 \pm 1.3$	$78.1 \pm 7.3$	$75.9 \pm 1.0$	$65.9 \pm 4.2$	$50.2 \pm 5.1$

В неводном электролите форма циклических вольтамперных кривых для электродов на основе модифицированного высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 (рисунок 4.1) почти не изменяется, что указывает на отсутствие фарадеевских процессов. Для мезопористого углеродного материала МУ2 наличие пиков на циклических вольтамперных кривых в неводном электролите может быть связано с присутствием следов воды. Удельная емкость в неводном электролите ниже по сравнению с емкостью в водном электролите (таблица 4.3).

Снижение удельной электрической емкости при повышении скорости сканирования потенциала (рисунок 4.3) может быть вызвано недоступностью поверхности внутренних пор. В таком случае процесс заряда двойного электрического слоя протекает в основном на внешней поверхности мезо- и макропор. Важными факторами являются размеры ионов электролита, диаметр пор и их структура. При малых скоростях сканирования потенциала ионы электролита имеют достаточно времени для диффузии в микропоры углеродного электрода, а при высоких скоростях сканирования данный тип пор практически не участвует в процессе заряжения ДЭС.

Таблица 4.3 – Удельная емкость исходного Norit DLC Supra 30 и модифицированных углеродных материалов в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле при скорости сканирования потенциала 5 – 100 мВ/с

Электрод	Удельная емкость $C_{уд}$ , Ф/г при скорости сканирования потенциала $v$ , мВ/с				
	5	10	20	50	100
Norit DLC Supra 30	$70.0 \pm 0.5$	$65.0 \pm 0.8$	$54.1 \pm 0.9$	$31.4 \pm 1.0$	$13.2 \pm 0.9$
Norit-Na	$65.5 \pm 1.5$	$53.8 \pm 2.4$	$40.6 \pm 3.0$	$17.1 \pm 2.6$	$6.0 \pm 1.9$
Norit-K	$58.8 \pm 2.5$	$51.5 \pm 4.9$	$39.0 \pm 6.7$	$19.0 \pm 5.9$	$8.2 \pm 2.8$

Зависимости, полученные методом электрохимического импеданса для модифицированных углеродных электродов в трехэлектродной системе в 3 М



растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторборате в ацетонитриле, представлены на рисунке 4.4. Спектры состоят из полуокружности в области высоких частот, а в области низких частот наблюдается зависимость, характерная для конденсаторного элемента, т.е. вертикальная линия, угол наклона которой близок к  $90^\circ$ . Можно заключить, что напряжение на элементе пропорционально накопленному заряду. Характер кривых в низкочастотной области свидетельствует о том, что после окислительно-восстановительной модификации механизм процесса на исследуемом высокопористом углеродном материале Norit DLC Supra 30 не изменяется.

Полученные экспериментальные данные обрабатывали при помощи эквивалентной схемы (рисунок 4.5) [145]. В этой схеме  $R_s$  – сопротивление раствора,  $R_{ct}$  – сопротивление переноса заряда,  $Ws1$  – диффузионный импеданс Варбурга,  $CPE1$  – элемент постоянной фазы, который моделирует электрическую емкость и учитывает пористость и неоднородность поверхности углеродного электрода. Найденные параметры схемы представлены в таблицах 4.4 и 4.5. Можно заключить, что модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 гидроксидами щелочных металлов (Na, K) приводит к разупорядочению и частичному разрушению структуры, что выражается в независимости параметров эквивалентных схем от природы модификатора.

Таким образом, можно заключить модификация высокопористого углеродного материала гидроксидами натрия и калия приводит к частичному разрушению пористой структуры углеродной матрицы и снижению удельной емкости в водном и неводном электролитах. В результате модификации зависимость емкости от скорости сканирования потенциала становится более резкой, что негативно сказывается на возможности быстро зарядить такой электрохимический конденсатор высокими токами.

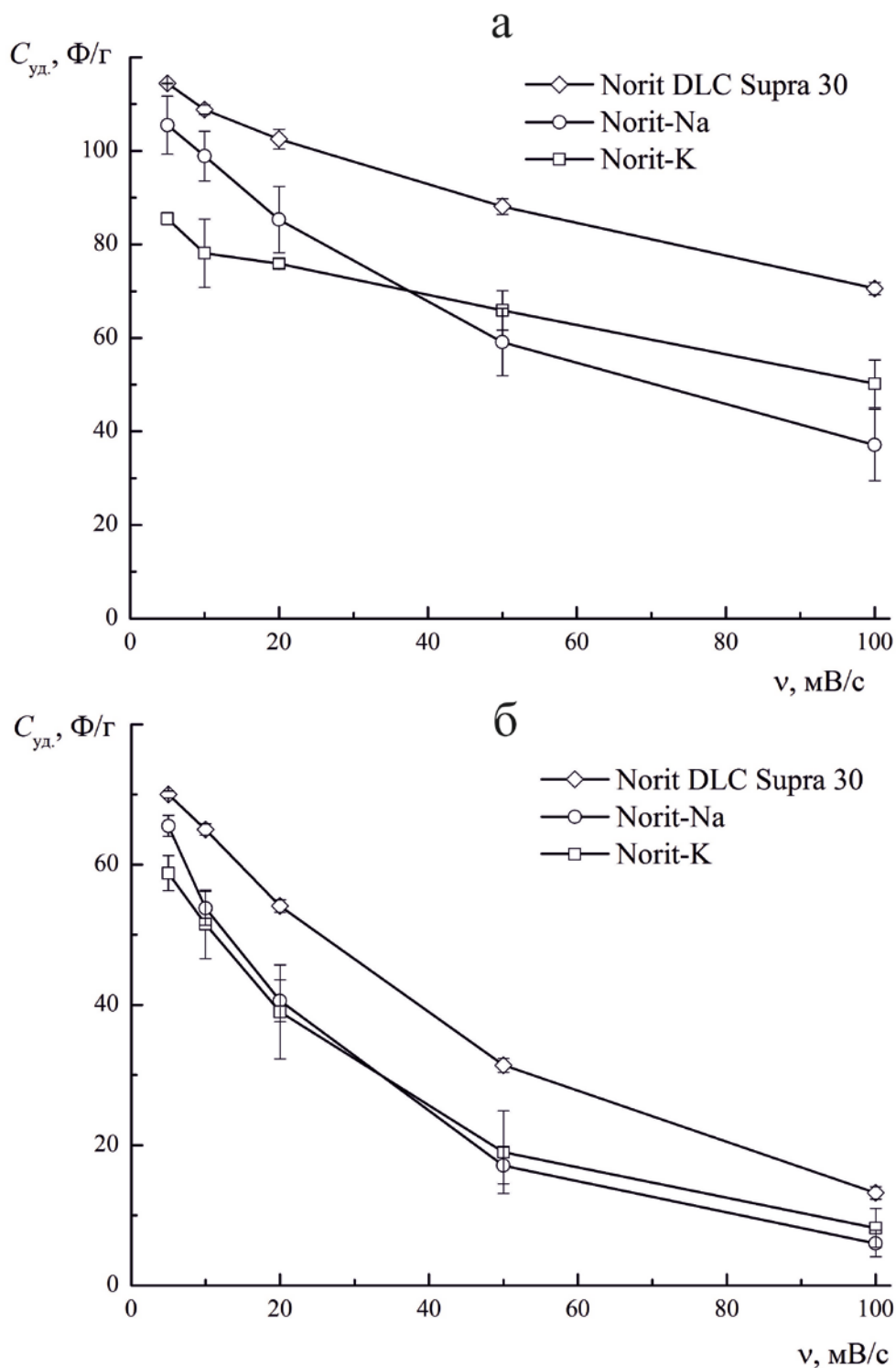


Рисунок 4.3 – Изменение удельной емкости  $C$  для исходного и модифицированного высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 при увеличении скорости сканирования потенциала  $v$ : а – в 3 М растворе  $H_2SO_4$ ; б – в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле

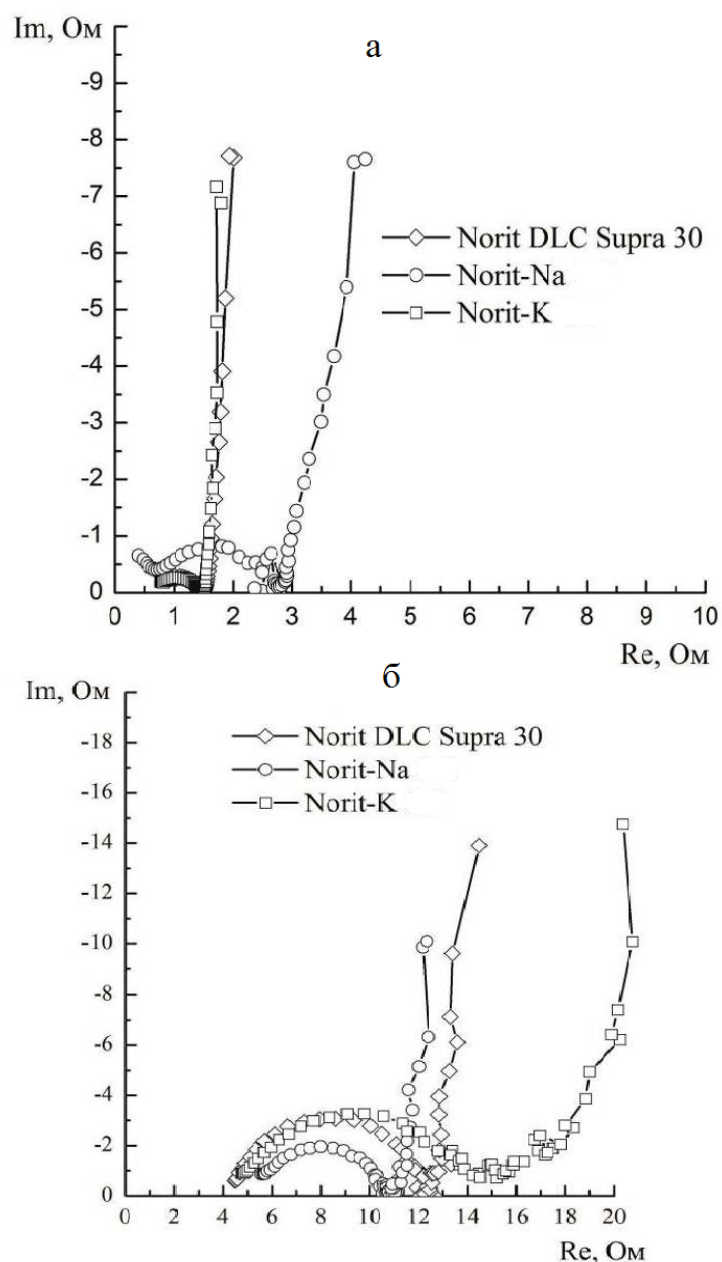


Рисунок 4.4 – Годографы электрохимического импеданса мнимой части Im от реальной части Re для электродов на основе для исходного и модифицированного высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30: а – в 3 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б – в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле

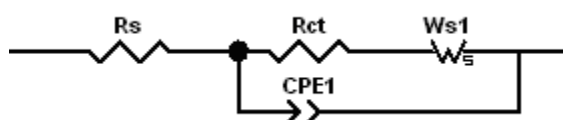


Рисунок 4.5 – Эквивалентная электрическая схема для обработки спектров электрохимического импеданса

Таблица 4.4 – Значения параметров эквивалентной схемы импеданса для электродов на основе исходного и модифицированного высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 в 3 М растворе  $H_2SO_4$ :  $R_s$  – сопротивление раствора,  $R_{ct}$  – сопротивление переноса заряда,  $W_{s1}$  – диффузионный импеданс Варбурга, CPE – элемент постоянной фазы, моделирующий удельную емкость

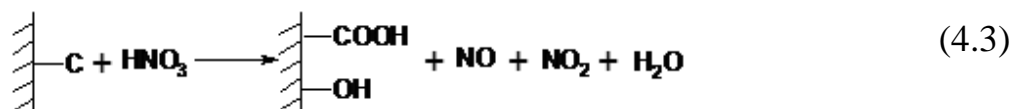
Образец	$R_s$ ,	$R_{ct}$	$W_{s1-R}$	$W_{s1-T}$	$W_{s1-P}$	$CPE1-T$ $\times 10^{-4}$	$CPE1-P$
Norit DLC Supra 30	$0.47 \pm$ 0.03	$1.02 \pm$ 0.05	$35.2 \pm$ 1.8	$36.1 \pm$ 1.8	$0.86 \pm$ 0.04	$2.3 \pm 0.1$	$0.65 \pm$ 0.03
Norit-Na	$0.18 \pm$ 0.02	$2.56 \pm$ 0.11	$46.3 \pm$ 2.3	$44.6 \pm$ 2.2	$0.85 \pm$ 0.04	$8.0 \pm 0.4$	$0.61 \pm$ 0.03
Norit-K	$0.48 \pm$ 0.02	$1.09 \pm$ 0.05	$44.9 \pm$ 2.2	$38.3 \pm$ 1.9	$0.89 \pm$ 0.04	$5.5 \pm 0.3$	$0.69 \pm$ 0.03

Таблица 4.5 – Значения параметров эквивалентной схемы импеданса для углеродных электродов в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле:  $R_s$  – сопротивление раствора,  $R_{ct}$  – сопротивление переноса заряда,  $W_{s1}$  – диффузионный импеданс Варбурга, CPE – элемент постоянной фазы, моделирующий удельную емкость

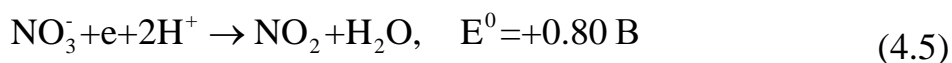
Образец	$R_s$	$R_{ct}$	$W_{s1-R}$	$W_{s1-T}$	$W_{s1-P}$	$CPE1-T$ $\times 10^{-4}$	$CPE1-P$
Norit DLC Supra 30	$4.33 \pm$ 0.22	$8.12 \pm$ 0.40	$39.9 \pm$ 1.9	$18.4 \pm$ 0.9	$0.87 \pm$ 0.04	$0.4 \pm 0.1$	$0.83 \pm$ 0.04
Norit-Na	$3.64 \pm$ 0.18	$6.09 \pm$ 0.30	$39.5 \pm$ 1.9	$44.9 \pm$ 2.2	0.84 0.03	$0.6 \pm 0.1$	$0.78 \pm$ 0.04
Norit-K	$4.09 \pm$ 0.20	$11.32 \pm$ 0.57	$40.1 \pm$ 2.0	$28.4 \pm$ 1.4	$0.59 \pm$ 0.03	$2.5 \pm 0.2$	$0.63 \pm$ 0.03

## 4.2. Модификация углеродных материалов азотной кислотой

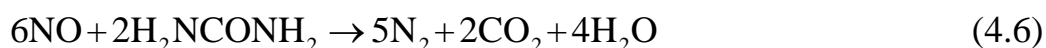
Исследование структуры высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 показало, что удельная площадь поверхности и суммарный объем пор в ходе окислительно-восстановительной модификации азотной кислотой уменьшаются (1700 м<sup>2</sup>/г и 1.45 см<sup>3</sup>/г для исходного и 1107 м<sup>2</sup>/г и 0.62 см<sup>3</sup>/г для модифицированного углеродного материала соответственно). Это явление можно объяснить частичной деструкцией структуры углеродного материала под действием азотной кислоты. Избыток кислоты в начале модификации связан карбамидом в комплекс  $\text{H}_2\text{NCONH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ , что приводит к значительному снижению количества выделяющихся гуминовых и фульвокислот и к практически полному отсутствию оксидов азота в отходящих газах, образующихся в ходе модификации. В момент выделения оксидов азота комплекс разрушается, и освободившаяся азотная кислота взаимодействует с углеродом по схеме 4.3, а карбамид реагирует с выделяющимися оксидами азота (4.6) – (4.8) [118].



Стандартные редокс-потенциалы полуреакций восстановления нитрат-ионов



Продукты реакций (4.6 – 4.8) не обладают окисляющей способностью и не взаимодействуют с углеродом. Таким образом, введение карбамида позволяет проводить модификацию высокопористого углеродного материала в мягких условиях.



Для качественной оценки поверхности углеродного материала до и после его обработки азотной кислотой был использован метод ИК-спектроскопии. После модификации в ИК-спектре углеродного материала (рисунок 4.6) возникают пики в областях 1720, 1572 и 1188  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей С=О (кетонная группа), С-N(H) (аминогруппа) и С-O(H) (фенольная группа) [146 – 149]. Иными словами, модификация азотной кислотой приводит к изменению химического состава образца. Возникновение колебаний аминогруппы С-N(H) в спектре может быть результатом неполной отмывки высокопористого углеродного материала от непрореагировавшего модификатора.

Состав поверхности углеродного материала был количественно исследован методом кондуктометрического титрования. Зависимости электропроводности раствора от количества прибавленного титранта приведены на рисунке 4.7. Показано (таблица 4.6), что модификация азотной кислотой приводит к образованию множества поверхностных функциональных групп (ПФГ) на поверхности высокопористого углеродного материала, причем увеличение кислотности достигается преимущественно за счет образования фенольных групп.

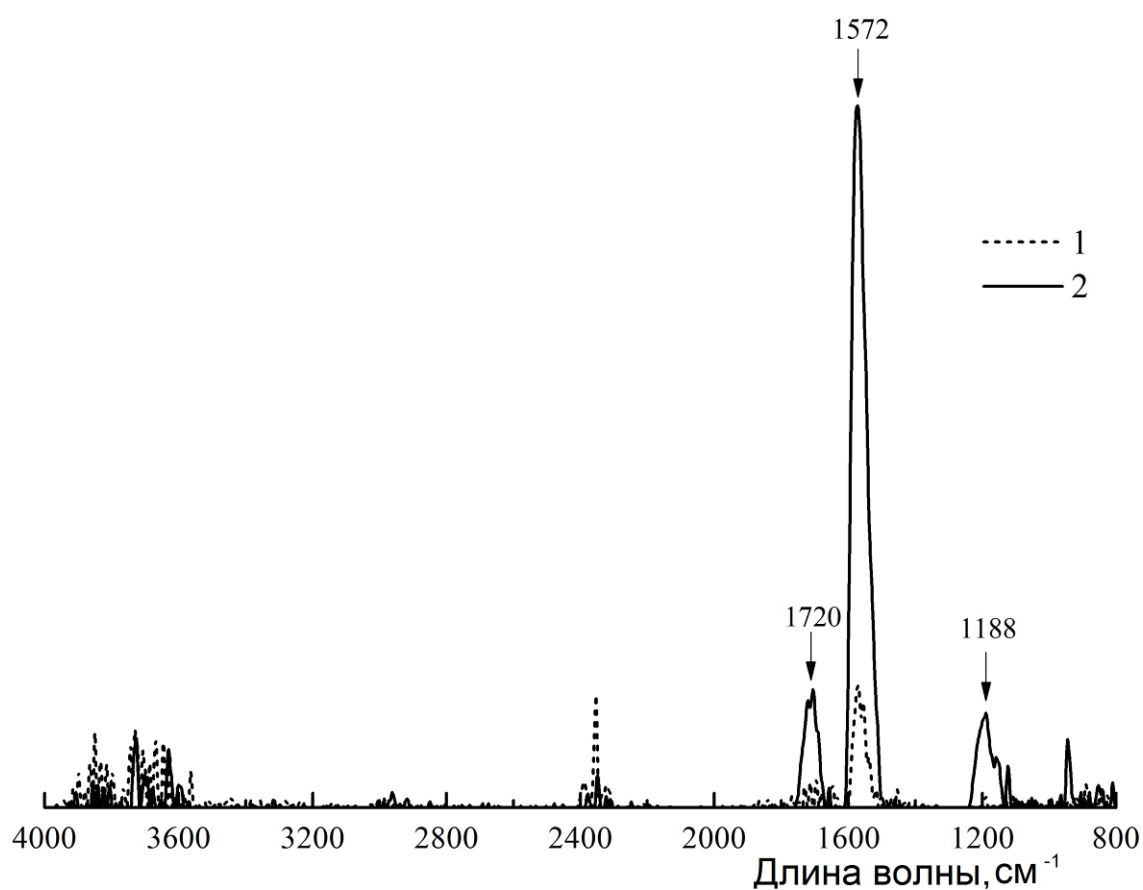


Рисунок 4.6 – ИК-спектры (интенсивность от длины волны) порошков высокопористого углеродного материала Norit DLC Surpa 30: 1 – исходный углеродный материал; 2 – модифицированный азотной кислотой

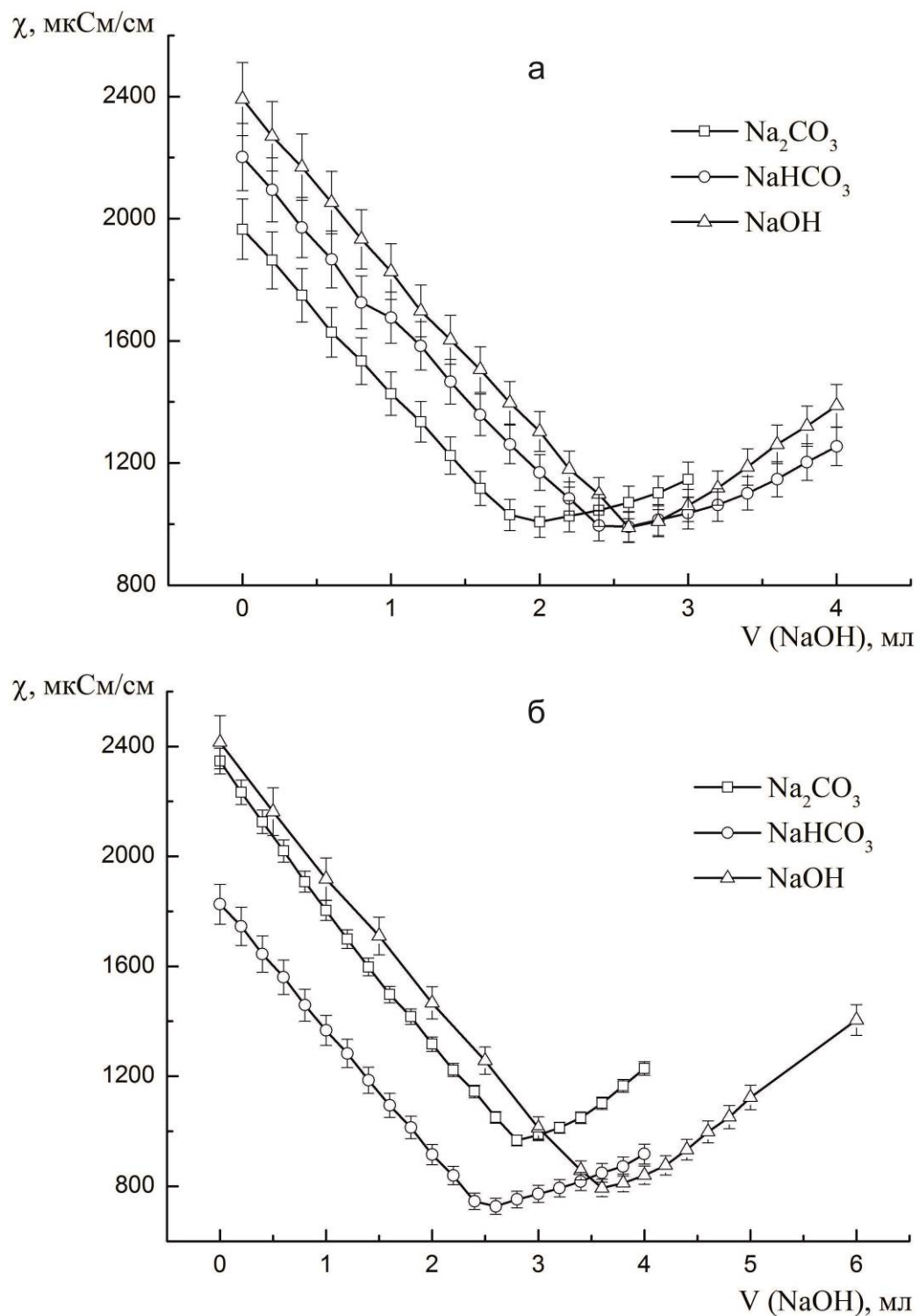


Рисунок 4.7 – Кривые титрования электропроводность  $\chi$  – объем титранта  $V$ , полученные методом Боэма (кондуктометрическое титрование): а – исходный углеродный материал; б – модифицированный азотной кислотой



Таблица 4.6 – Содержание фенольных, карбоксильных и лактонных поверхностных функциональных групп (ПФГ) в исследуемых углеродных материалах

Исследуемый материал	Содержание ПФГ, ммоль/г			
	Σ ПФГ	Фенольные группы	Карбоксильные группы	Лактонные и ангидридные группы
Исходный УМ	$1.33 \pm 0.02$	$0.08 \pm 0.01$	$1.25 \pm 0.06$	$<0.001$
Модифицированный азотной кислотой УМ	$1.80 \pm 0.09$	$0.56 \pm 0.04$	$1.24 \pm 0.27$	$<0.001$

Для выявления вклада образовавшихся в ходе модификации углеродного материала ПФГ в суммарную емкость электрода использовали метод циклической вольтамперометрии в 3 М растворе  $H_2SO_4$ . Проведено сравнительное исследование электрохимического поведения электродов из исходного и модифицированного углеродного материала (рисунок 4.8). Интегрированием (формула 2.4) экспериментальных данных установлено, что окислительно-восстановительная модификация углеродного материала азотной кислотой приводит к росту удельной емкости электрода (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Удельная емкость электродов на основе исходного и модифицированного высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 в водном растворе электролита (3 М раствор  $H_2SO_4$ ) при скорости сканирования потенциала 5 - 100 мВ/с

Углеродный материал	Удельная емкость $C_{уд}$ , Ф/г, при скорости сканирования потенциала $v$ , мВ/с				
	5	10	20	50	100
Исходный УМ	$114.4 \pm 0.1$	$108.8 \pm 1.0$	$102.5 \pm 2.1$	$88.1 \pm 1.7$	$70.6 \pm 1.3$
Модифицированный азотной кислотой УМ	$143.8 \pm 0.1$	$131.9 \pm 2.9$	$115.6 \pm 6.9$	$82.5 \pm 11.8$	$51.5 \pm 10.8$

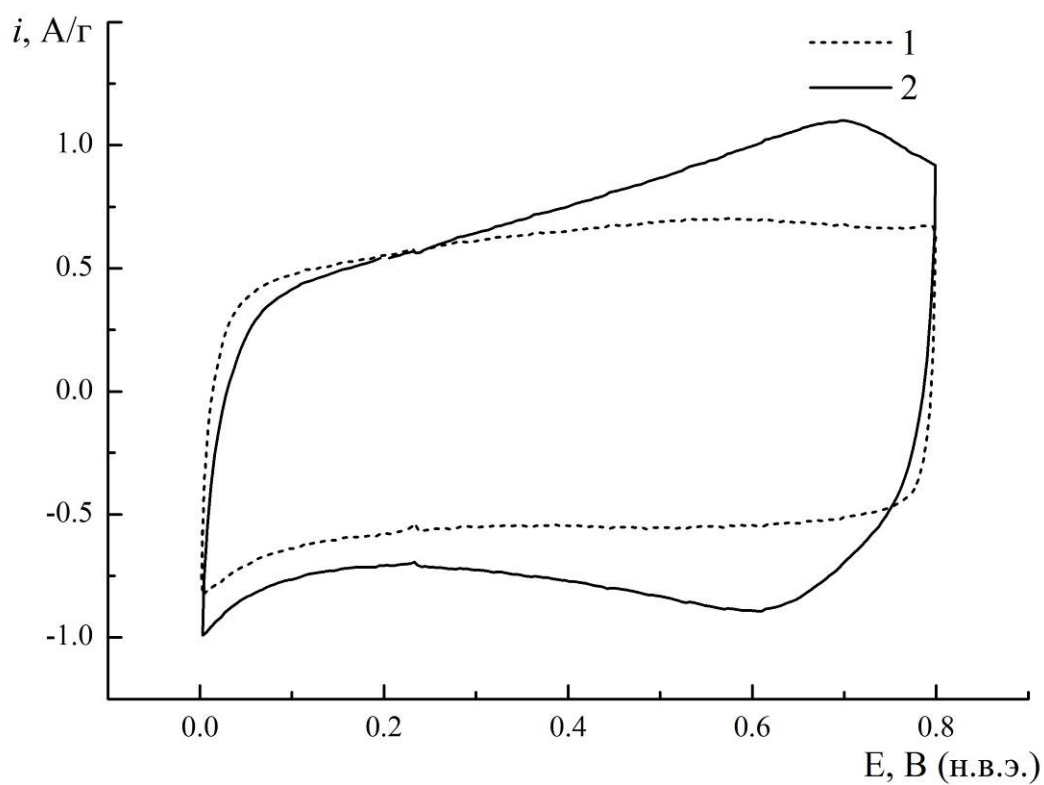


Рисунок 4.8 – Циклические вольтамперные кривые  $i - E$  для электродов на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30: 1 – исходный; 2 - модифицированный азотной кислотой в 3 М растворе  $H_2SO_4$  при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с

На основании полученных данных были построены зависимости удельной емкости от скорости сканирования потенциала (рисунок 4.9): при росте скорости сканирования потенциала от 5 мВ/с до 100 мВ/с удельная емкость уменьшается из-за нарастающих ограничений транспорта ионов в микропоры. Наблюдаемый эффект состоит в достижении емкости 144 Ф/г на модифицированном электроде при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с. Емкость немодифицированного электрода оказывается ниже и составляет 114 Ф/г. Однако с ростом скорости сканирования потенциала удельная емкость на модифицированном электроде снижается более резко – на 64 % по сравнению с 38 % для немодифицированного электрода. Описанная зависимость наблюдается из-за наличия большого количества ПФГ на поверхности углерода и роста диффузионных затруднений окислительно-восстановительных фарадеевских реакций с ростом скорости сканирования потенциала. Карбоксильные ПФГ могут создавать стерические затруднения для транспорта ионов электролита [88]. Для электрода на основе немодифицированного углеродного материала Norit DLC Supra 30 емкость представлена только двойнослойной составляющей.

Для изучения процесса деградации углеродного электрода выполняли циклирование в диапазоне потенциалов от 0 В до 0.8 В (н.в.э.) при скорости 15 мВ/с. Показано (рисунок 4.10), что после 1000 циклов для исходного и модифицированного электродов емкость изменялась незначительно (3 % для электрода из исходного углеродного материала и 8 % для электрода из модифицированного азотной кислотой). Данное снижение емкости может быть вызвано коррозией электрода или необратимыми электрохимическими процессами с участием примесей. Необходимо отметить, что емкость электрода на основе модифицированного углеродного материала после 1000 циклов заряда-разряда сохраняется на уровне 121 Ф/г по сравнению с электродом из немодифицированного материала, демонстрирующего 100 Ф/г.

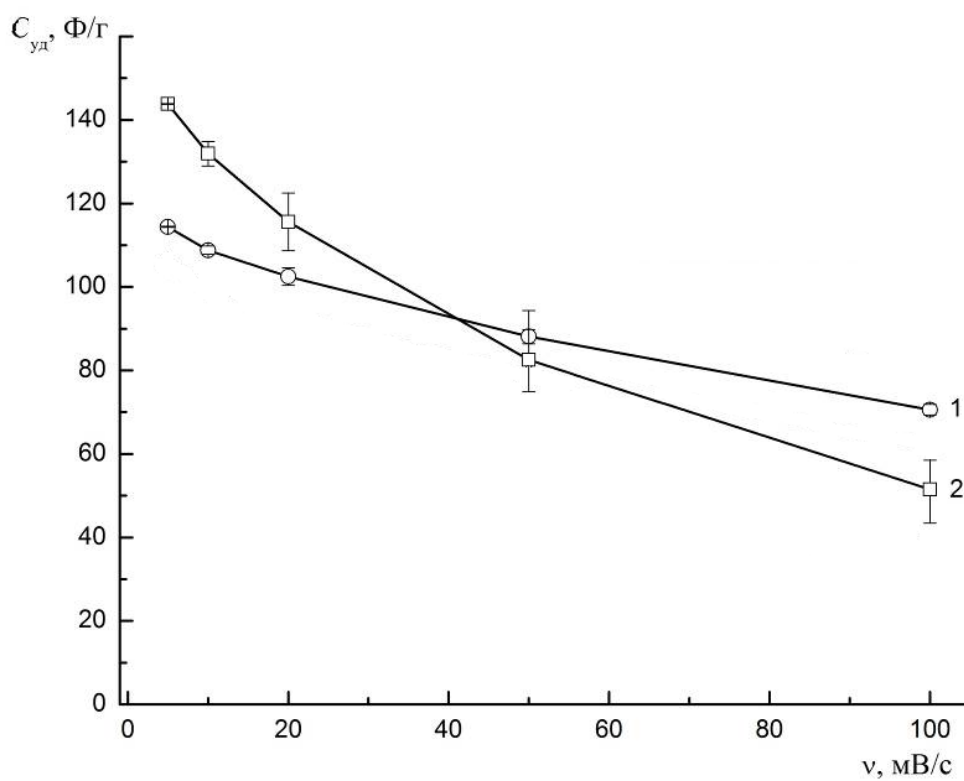


Рисунок 4.9 – Зависимости удельной емкости  $C$  от скорости сканирования потенциала  $\nu$  для электродов электрохимических конденсаторов на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 в 3 М растворе  $H_2SO_4$ : 1 – исходный углеродный материал; 2 – модифицированный азотной кислотой

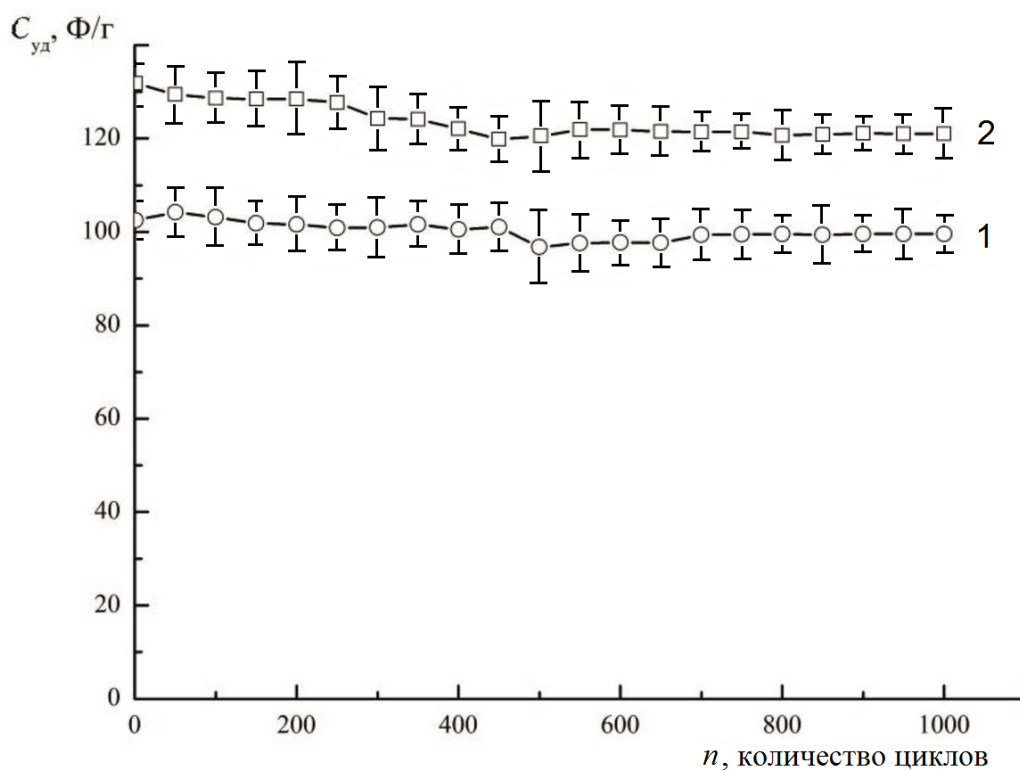


Рисунок 4.10 – Зависимости удельной емкости  $C$  от количества циклов  $n$  при скорости сканирования потенциала 15 мВ/с для электродов электрохимических конденсаторов на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 в 3 М растворе  $H_2SO_4$ : : 1 – исходный углеродный материал; 2 – модифицированный азотной кислотой

Спектры электрохимического импеданса в 3 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для исследуемых образцов при потенциале 0.55 В приведены на рисунке 4.10. Для всех образцов полуокружности в высокочастотной области деформированы, что может указывать на неоднородность электродного материала. В низкочастотной области для электрода на основе модифицированного углеродного материала наклон прямого участка спектра является следствием диффузионных ограничений, возникающих вследствие протекания фарадеевского процесса (диффузионно контролируемая область) [150].

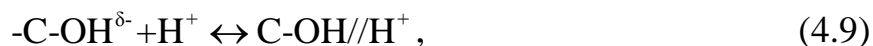
Обработку спектров выполняли при помощи эквивалентной схемы, представленной на рисунке 4.7. Найденные в программе ZView значения параметров схемы объединены в таблице 4.8. Видно, что расчетная кривая совпадает с экспериментальной (рисунок 4.11), при этом значения ошибки  $\chi^2 \leq 10^{-3}$ .

Таблица 4.8 – Значения параметров эквивалентной схемы для электродов на основе исходного и модифицированного азотной кислотой высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 в 3 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Углеродный материал	$R_s$	$R_{ct}$	$W_{s1-R}$	$W_{s1-T}$	$W_{s1-P}$	$CPE-T \times 10^{-4}$	$CPE-P$
Исходный УМ	$0.47 \pm 0.02$	$1.02 \pm 0.05$	$35.2 \pm 1.8$	$36.1 \pm 2.2$	$0.86 \pm 0.04$	$2.3 \pm 0.1$	$0.65 \pm 0.03$
Модифицированный азотной кислотой УМ	$0.82 \pm 0.04$	$3.40 \pm 0.20$	$13.3 \pm 0.7$	$7.9 \pm 0.3$	$0.69 \pm 0.03$	$22.2 \pm 1.2$	$0.60 \pm 0.03$

Можно заключить, что наличие поверхностных функциональных групп приводит к явно выраженному диффузионному контролю процесса. Кислородсодержащие ПФГ вносят вклад в величину суммарной удельной емкости углеродного электрода. Наибольшее влияние на изменение емкости электрода оказывают фенольные и карбоксильные группы [88]. Фенольные

поверхностные функциональные группы помимо фарадеевской реакции также могут принимать участие в образовании двойного электрического слоя:



где « $\text{H}^+$ » – протон, « $\delta-$ » - частичный отрицательный заряд, символ « $//$ » указывает на адсорбированное состояние иона в двойном электрическом слое. С другой стороны фенольные группы могут участвовать в редокс-реакции (4.1) [88]. Карбоксильная группа, с одной стороны, принимает участие в фарадеевской реакции (4.2). С другой стороны, она может вызывать пространственные затруднения из-за своей молекулярной структуры, однако суммарная емкость увеличивается за счет протекания фарадеевского тока.

Таким образом, обработка высокопористого углеродного материала азотной кислотой приводит к увеличению числа функциональных групп на поверхности за счет окислительно-восстановительной реакции с участием углеродной матрицы. На электроде протекают фарадеевские процессы, что обуславливает рост удельной емкости электрода. При заряде электрохимического конденсатора на основе модифицированного азотной кислотой высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 одновременно протекают два процесса. Одним из процессов является зарядение двойного электрического слоя, при котором ионы электролита движутся из объема раствора к границе раздела электрод/электролит и адсорбируются на поверхности. Второй процесс объединяет фарадеевские редокс-реакции с участием поверхностных функциональных групп, образовавшихся в ходе окислительно-восстановительной модификации. Процесс показан на рисунке 4.12 [128].

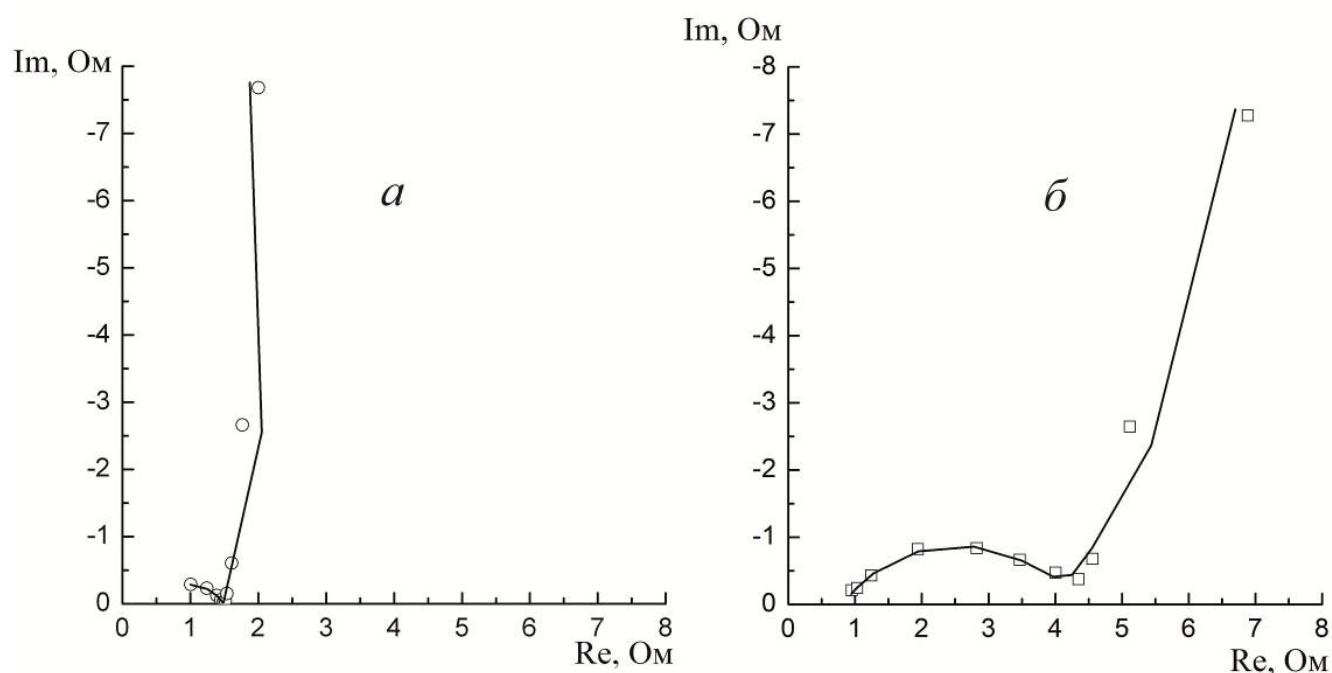


Рисунок 4.11 – Экспериментальные (точки) и рассчитанные по эквивалентной схеме (рисунок 4.4) (линии) спектры импеданса (зависимость мнимой части импеданса  $Im$  от реальной части  $Re$ ), полученные в 3 М растворе  $H_2SO_4$ : а – исходный высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30; б – модифицированный азотной кислотой. Потенциал  $E = 0.55$  В

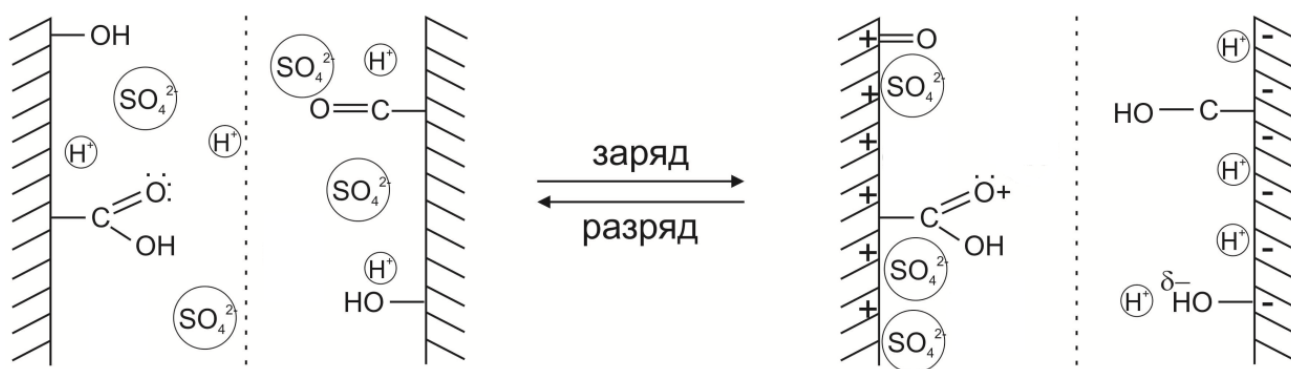


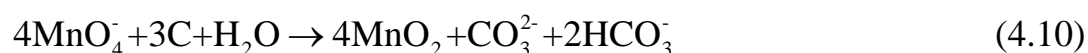
Рисунок 4.12 – Схема процесса заряда и разряда электрохимического конденсатора на основе модифицированного азотной кислотой высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra в 3 М водном растворе  $H_2SO_4$



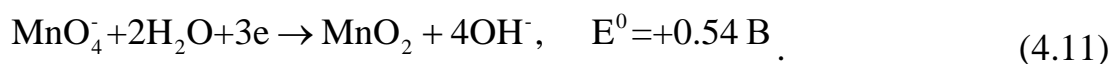
### 4.3. Модификация электродных материалов перманганатом калия

#### 4.3.1. Влияние концентрации электропроводящего допанта на емкость электродов электрохимических конденсаторов, модифицированных перманганатом калия

Окислительно-восстановительная модификация перманганатом калия заключается в допировании оксида марганца (IV) в электрод



Стандартный редокс-потенциал полуреакции



Высокое значение величины теоретической емкости оксида марганца (IV) 1380 Ф/г на практике не достижимо вследствие низкой собственной электропроводности  $\text{MnO}_2$ . Модификация электродов электрохимических конденсаторов, состоящих из углеродных материалов различной структуры, перманганатом калия позволяет объединить псевдоемкостные свойства непроводящего допанта оксида марганца (IV), большую удельную площадь поверхности (высокопористый углеродный материал) и высокую электропроводность (электропроводящий допант) в одной системе. Понимание роли каждого компонента электрода при протекании процессов заряда и разряда (заряд ДЭС, фарадеевский процесс) является актуальной научной задачей.

Для определения влияния концентрации электропроводящего допанта на емкость электрода электрохимического конденсатора были изготовлены электроды, в которых массовое соотношение [высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30 (обозначен буквой N)] : [электропроводящий допант CH210 (обозначен буквой C)] составило 3:1, 2:2, 1:3, 0:4: N3C1/ $\text{MnO}_2$ , N2C2/ $\text{MnO}_2$ , N1C3/ $\text{MnO}_2$  и N0C4/ $\text{MnO}_2$ , где цифра указывает долю компонента в электроде. Оксид марганца (IV) для всех образцов осаждали в течение 40 минут. Методом энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) показано, что изменение

соотношения углеродных компонентов практически не влияет на количество допируемого  $\text{MnO}_2$  (таблица 4.9). Поскольку идеальный конденсатор имеет симметричный отклик от анода и катода, зависимости ток – потенциал должны иметь прямоугольную форму [151], что показано на рисунке 4.15 для образца  $\text{N0C4}$ , представляющего собой электрод, изготовленный из технического углерода  $\text{CH210}$  и не содержащий высокопористого углеродного материала и оксида марганца (IV). Введение оксида марганца (IV) приводит к росту плотности тока и удельной емкости (таблица 4.10, рисунок 4.13).

Таблица 4.9 – Содержание основных элементов в электродах с различными концентрациями высокопористого углеродного материала и электропроводящего допанта по методу ЭДА;  $\omega$  (ост.) – содержание остальных элементов

Электрод	$\omega$ (C), %	$\omega$ (O), %	$\omega$ (Mn), %	$\omega$ (ост.), %
$\text{N3C1/MnO}_2$	30.8	23.8	26.3	19.1
$\text{N2C2/MnO}_2$	33.9	21.5	26.0	18.6
$\text{N1C3/MnO}_2$	35.6	22.2	24.9	17.3
$\text{N0C4/MnO}_2$	34.4	22.1	23.9	19.6

Циклические вольтамперные кривые при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с представлены на рисунке 4.13. Площадь, ограниченная кривой, прямо пропорциональна удельной емкости электрода, следовательно очевидным является то, что емкость электрода  $\text{N2C2/MnO}_2$  при данной скорости сканирования оказывается выше по сравнению с другими электродами. Циклические вольтамперограммы использовались для расчета удельной емкости электродов по формуле (2.4), результаты расчетов приведены в таблице 4.10. Общая емкость электрода  $\text{N1C3/MnO}_2$  при 5 мВ/с на 20 Ф/г (~ 27%) ниже емкости электрода  $\text{N2C2/MnO}_2$ , который содержит достаточно высокопористого углеродного материала с высокоразвитой площадью поверхности для формирования двойного слоя (т.е. существенен вклад двойнослойного процесса). При увеличении скорости сканирования до 50 – 100 мВ/с высокую емкость

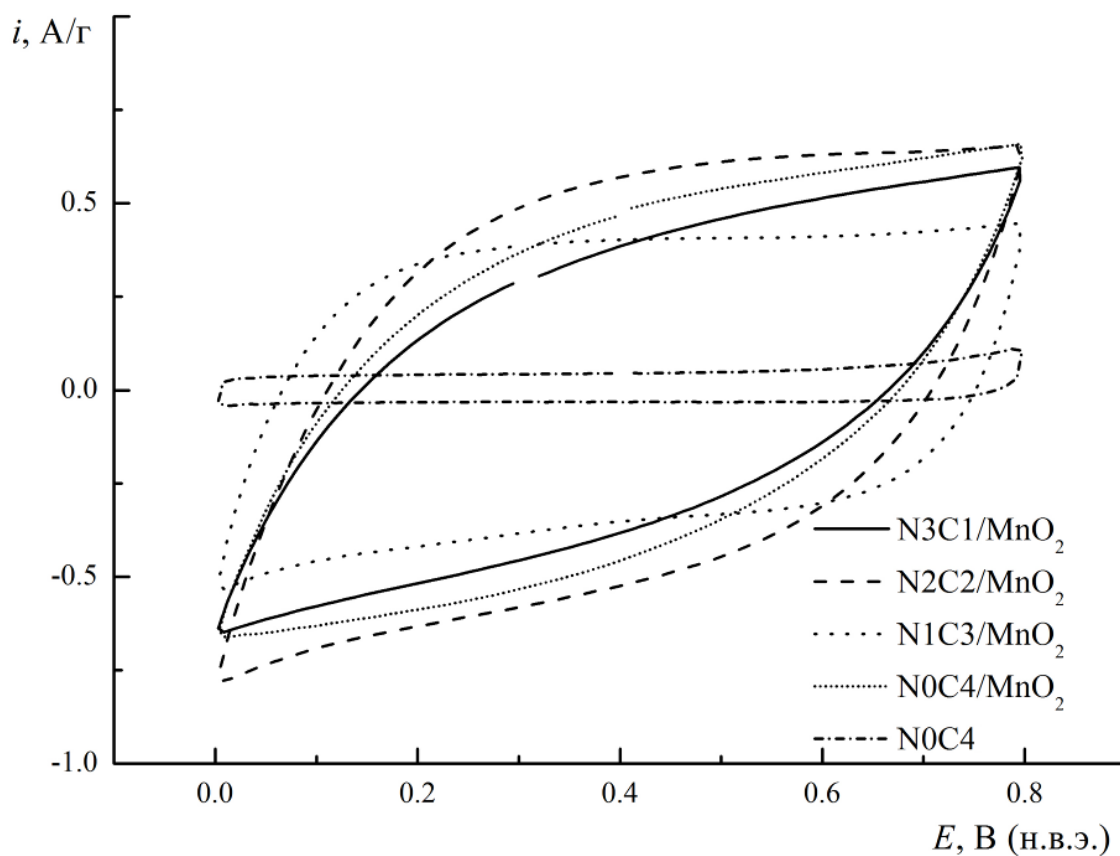


Рисунок 4.13 – Циклические вольтамперные кривые  $i - E$  для электродов из высокопористого углеродного материала и электропроводящего допанта, допированных оксидом марганца (IV), при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с в 1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

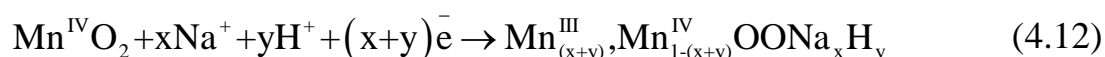
демонстрирует электрод N1C3/MnO<sub>2</sub>, поскольку к процессу заряда двойного электрического слоя на высокоразвитой поверхности углеродного материала добавляется псевдоемкостный эффект, наиболее заметный для этого образца из-за лучшей электропроводности электрода (большое содержание электропроводящего допанта).

Таблица 4.10 – Удельные емкости электродов с различной концентрацией электропроводящего допанта в 1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости сканирования потенциала 5 – 100 мВ/с

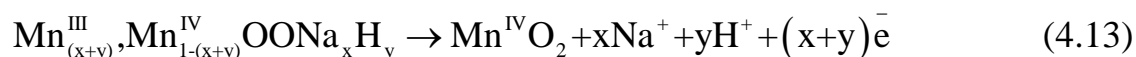
Электрод	Удельная емкость $C_{уд}$ , Ф/г при скорости сканирования потенциала $v$ , мВ/с				
	5	10	20	50	100
N3C1/MnO <sub>2</sub>	52.4 ± 7.5	29.3 ± 6.9	13.5 ± 5.0	3.9 ± 2.0	1.4 ± 0.8
N2C2/MnO <sub>2</sub>	72.4 ± 17.5	41.7 ± 19.2	19.0 ± 12.4	5.2 ± 3.9	1.8 ± 1.4
N1C3/MnO <sub>2</sub>	58.7 ± 5.6	44.0 ± 6.8	27.7 ± 6.2	10.9 ± 3.3	4.3 ± 1.6
N0C4/MnO <sub>2</sub>	63.8 ± 5.9	35.8 ± 3.9	16.5 ± 2.0	4.6 ± 0.6	1.7 ± 0.2
N0C4	7.6 ± 0.4	7.3 ± 0.4	7.0 ± 0.3	6.4 ± 0.2	6.0 ± 0.2

Циклические вольтамперные кривые для композитных электродов, содержащих углеродные материалы и оксид марганца (IV), отличаются от типичных зависимостей для симметричного двойнослойного конденсатора, поскольку механизм накопления заряда включает псевдоемкостные процессы интеркаляции катионов щелочного металла Na<sup>+</sup> (объемный фарадеевский процесс) и поверхностную фарадеевскую реакцию [106]

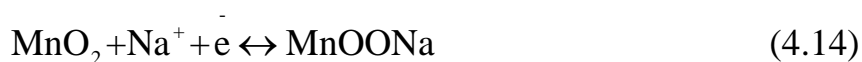
Заряд:



Разряд:



Суммарная реакция:



Указанные зависимости (рисунок 4.13) в данном случае не имеют идеальной прямоугольной формы для любого сочетания высокопористый углеродный материал – электропроводящий допант – оксид марганца.

Таким образом, высокое содержание допанта обеспечивает лучшую электропроводность композитной системы и позволяет добиться высокой степени использования псевдоемкостных свойств оксида марганца (IV). При этом введение электропроводящего допанта CH210 не только обеспечивает электропроводность электрода, но и улучшает его механические характеристики: повышает прочность и эластичность.

При увеличении скорости сканирования потенциала от 5 до 100 мВ/с удельная емкость снижается из-за затрудненности транспорта ионов в микропоры и возникающих диффузионных затруднений для всех исследуемых электродов (рисунок 4.14 а). Наибольшая емкость, согласно методу циклической вольтамперометрии, достигается на электроде N1C3/MnO<sub>2</sub> (рисунок 4.14 б), что может быть объяснено хорошей проводимостью, достигнутой введением электропроводящего допанта CH210.

#### **4.3.2. Влияние концентрации оксида марганца (IV) на емкость электродов электрохимических конденсаторов**

Количество оксида марганца (IV), допированного в углеродный электрод, оказывает влияние на структуру, процессы переноса заряда и удельную емкость электрода. Для определения оптимального содержания оксида марганца (IV) был выбран электрод, показавший лучшие электрохимические характеристики, содержащий высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30, электропроводящий допант CH210 и оксид марганца (IV). Количество оксида марганца в электроде варьировали, меняя время осаждения: 10, 40, 90 и 150 мин. На основе полученных композитов были изготовлены электроды N1C3/MnO<sub>2</sub>-10, N1C3/MnO<sub>2</sub>-40, N1C3/MnO<sub>2</sub>-90 и N1C3/MnO<sub>2</sub>-150. Содержание марганца в электродах измеряли методом энергодисперсионного анализа (таблица 4.11).

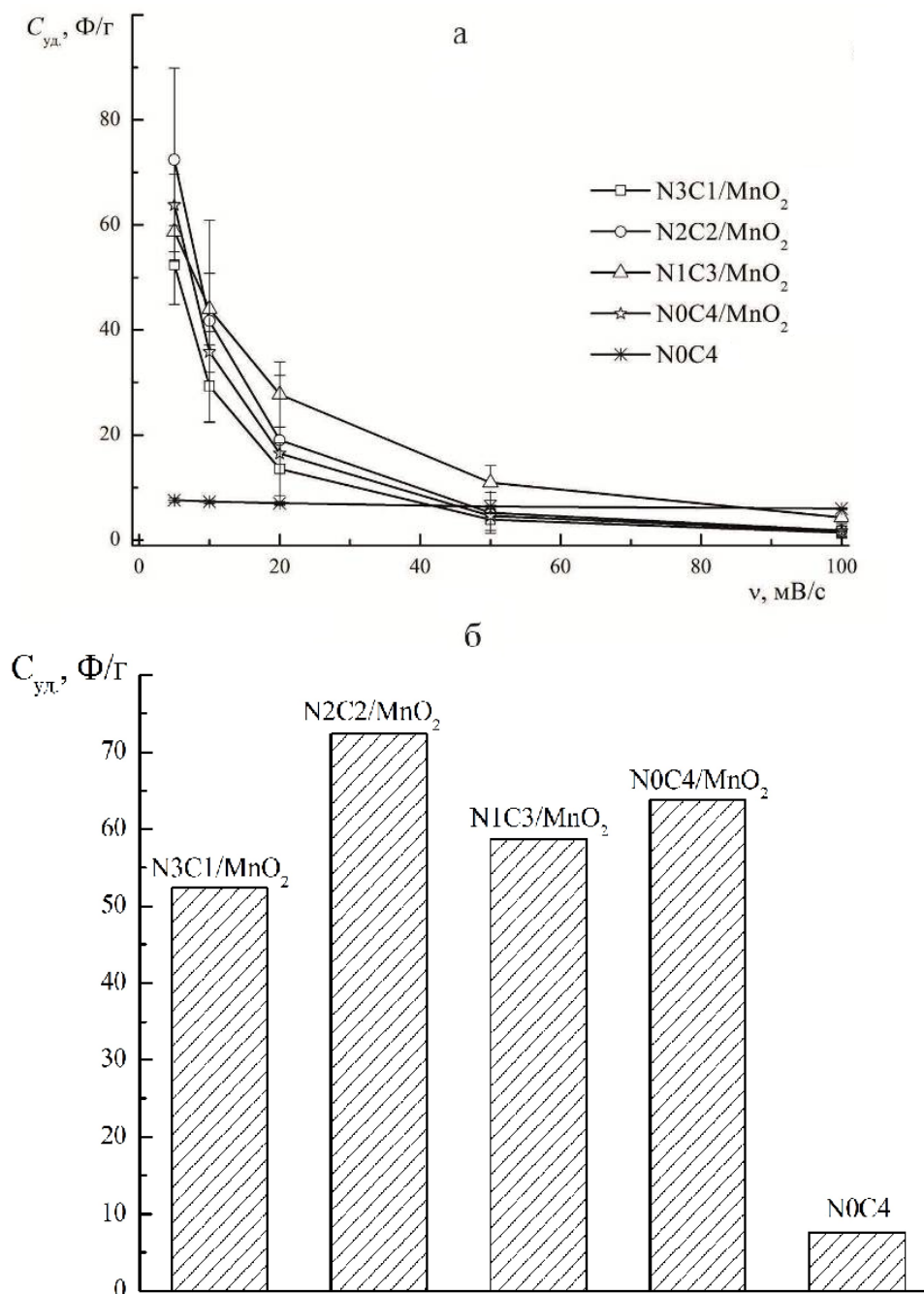


Рисунок 4.14 – Зависимость удельной емкости  $C$  от скорости сканирования потенциала  $v$  (а) для электродов с различной концентрацией электропроводящего допанта СН210 и влияние углеродного состава электрода на емкость  $C$  при скорости сканирования потенциала  $v$  5 мВ/с (б) в 1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Таблица 4.11 – Содержание основных элементов в электродах с различной концентрацией марганца, определенное методом ЭДА;  $\omega$  (ост.) – содержание остальных элементов

Электрод	$\omega$ (C), %	$\omega$ (O), %	$\omega$ (Mn), %	$\omega$ (ост.), %
N1C3/MnO <sub>2</sub> -10	69.3	10.8	10.7	9.2
N1C3/MnO <sub>2</sub> -40	35.6	22.2	24.9	17.3
N1C3/MnO <sub>2</sub> -90	33.5	21.9	26.1	18.5
N1C3/MnO <sub>2</sub> -150	32.7	22.0	28.3	17.0

Электрохимические испытания выполняли в 1 М растворе сульфата натрия. Циклические вольтамперные кривые для N1C3/MnO<sub>2</sub>-10 и N1C3/MnO<sub>2</sub>-40 имеют форму, близкую к прямоугольной (рисунок 4.15), что характерно для протекания обратимого процесса, причем электрод N1C3/MnO<sub>2</sub>-40 демонстрирует большую емкость среди всех исследуемых образцов, допированных оксидом марганца (IV) (таблица 4.12). Данное явление может быть связано с небольшим количеством оксида марганца (IV) и сохранением значительной роли процесса заряда двойного электрического слоя в формировании суммарной емкости электрода. Вольтамперограммы для электродов N1C3/MnO<sub>2</sub>-90 и N1C3/MnO<sub>2</sub>-150 сильно искажены и имеют вытянутую форму, а также демонстрируют снижение удельной емкости электродов по сравнению с исходным образцом. Можно предположить, что в данном случае форма кривых обусловлена протекающим фарадеевским процессом (4.12 – 4.14) с участием наночастиц оксида марганца (IV). Снижение емкости может быть вызвано высокой концентрацией непроводящего допанта MnO<sub>2</sub>, который блокирует частицы электропроводящего допанта CN210. Такая блокировка приводит к снижению проводимости исследуемого электрода и исключает частицы оксида марганца (IV) и углеродного материала из общей проводящей сети, а, следовательно, они не могут участвовать в заряде двойного электрического слоя и в фарадеевских реакциях, обуславливающих псевдоемкость.

Таблица 4.12 – Удельная емкость электродов с различным содержанием оксида марганца в 1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при скорости сканирования потенциала 5 – 100 мВ/с

Электрод	Удельная емкость $C_{\text{уд}}$ , Ф/г при скорости сканирования потенциала $v$ , мВ/с				
	5	10	20	50	100
N1C3/MnO <sub>2</sub> -10	47.7 ± 1.9	32.3 ± 2.7	17.5 ± 2.1	5.7 ± 0.9	2.0 ± 0.7
N1C3/MnO <sub>2</sub> -40	58.7 ± 5.9	44.0 ± 6.8	27.7 ± 6.2	10.9 ± 3.3	4.3 ± 1.6
N1C3/MnO <sub>2</sub> -90	31.1 ± 12.3	15.2 ± 3.6	6.1 ± 0.7	1.7 ± 0.1	1.0 ± 0.5
N1C3/MnO <sub>2</sub> -150	32.6 ± 17.1	13.2 ± 9.9	4.8 ± 3.4	1.4 ± 1.0	0.6 ± 0.5

Проанализировав данные таблицы 4.12, можно сделать вывод, что оптимальное время осаждения оксида марганца (IV) из раствора на поверхность углеродного материала составляет 40 минут. При небольшом времени реакции (10 минут) электрод имеет удельную емкость 47.7 Ф/г. Повышение количества редокс-активного компонента (оксида марганца) путем увеличения времени процесса осаждения до 40 мин приводит к тому, что удельная емкость возрастает до 58.7 Ф/г. Можно предположить, что при этом весь оксид марганца (IV) участвует в фарадеевском процессе на электроде. Дальнейшее увеличение количества электроактивного компонента, имеющего низкую собственную электропроводность приводит к резкому снижению емкости. Однородность электропроводящей структуры электрода при этом, по-видимому, нарушается (рисунок 4.16).



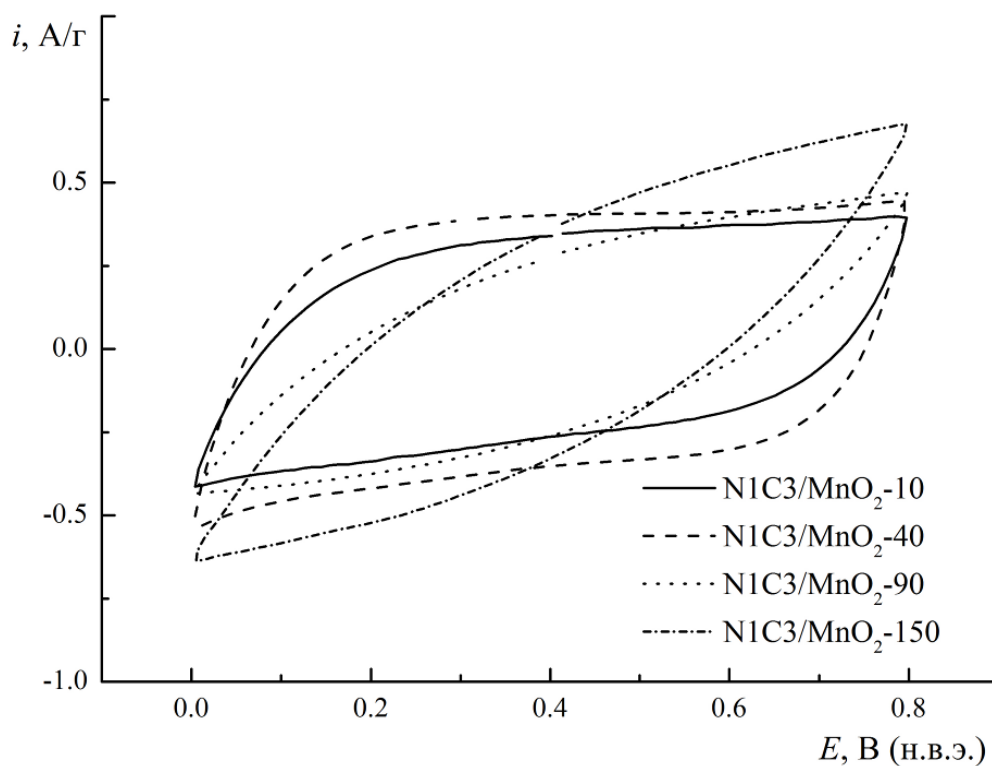


Рисунок 4.15 – Циклические вольтамперные кривые  $i - E$  для электродов с различным содержанием оксида марганца при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с в 1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

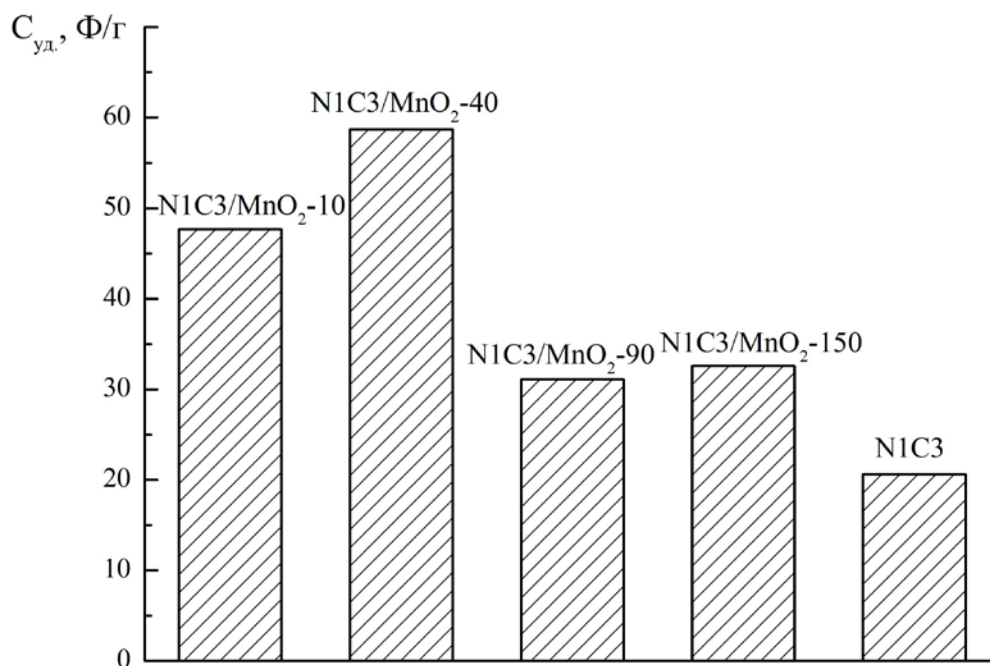


Рисунок 4.16 – Влияние концентрации оксида марганца (IV) на емкость электрода при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с в 1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 4.3.3. Вклад фарадеевского процесса в суммарную емкость электрода

Для оценки вклада емкости двойного электрического слоя и фарадеевской псевдоемкости в суммарную емкость электрода выполнили сравнение электрохимического поведения немодифицированного электрода N1C3 и модифицированного электрода N1C3/MnO<sub>2</sub>-40. Циклические вольтамперограммы (рисунок 4.17) демонстрируют рост плотности тока при введении непроводящего допанта MnO<sub>2</sub>. При этом возрастает удельная электрическая емкость электрода (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Удельные емкости исследуемых электродов в 1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости сканирования потенциала 5 – 100 мВ/с

Электрод	Удельная емкость $C_{уд}$ , Ф/г				
	при скорости сканирования потенциала $v$ , мВ/с				
	5	10	20	50	100
N1C3	20.6 ± 1.0	20.0 ± 0.9	18.8 ± 1.1	16.7 ± 1.3	13.5 ± 1.7
N1C3/MnO <sub>2</sub> -40	58.7 ± 5.6	44.0 ± 6.8	27.7 ± 6.2	10.9 ± 3.3	4.3 ± 1.6

Поскольку углеродный электрод N1C3 не содержит оксида марганца (IV), его емкость определяется только емкостью двойного электрического слоя. При этом емкость электрода N1C3/MnO<sub>2</sub>-40 представляет собой сумму емкости двойного электрического слоя и фарадеевской псевдоемкости. Введение наночастиц оксида марганца (IV) в электрод приводит к трехкратному повышению суммарной емкости нового электрода (рисунок 4.18). Зависимость в координатах энергия – мощность для электрода N1C3 характерна для электрохимических конденсаторов, обладающих высокой мощностью при низкой энергии, причем из рисунка 4.19 видно, что незначительное увеличение энергии приводит к резкому снижению мощности.

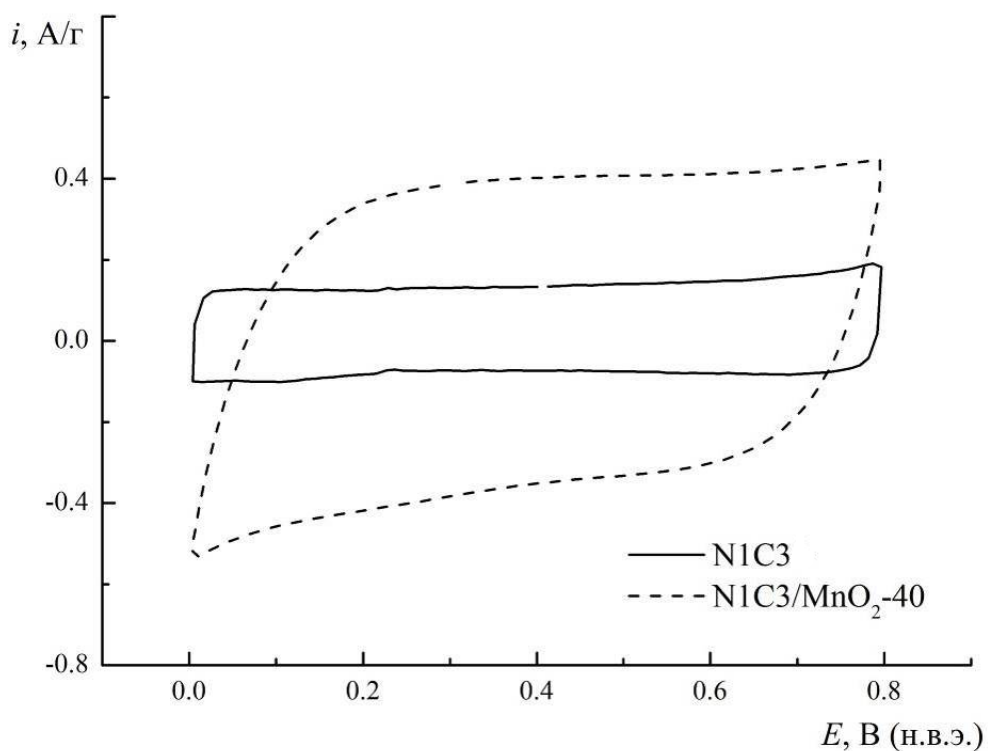


Рисунок 4.17 – Циклические вольтамперные кривые  $i - E$ , демонстрирующие вклад оксида марганца (IV) на электрохимические характеристики электрода. Скорость сканирования потенциала 5 мВ/с

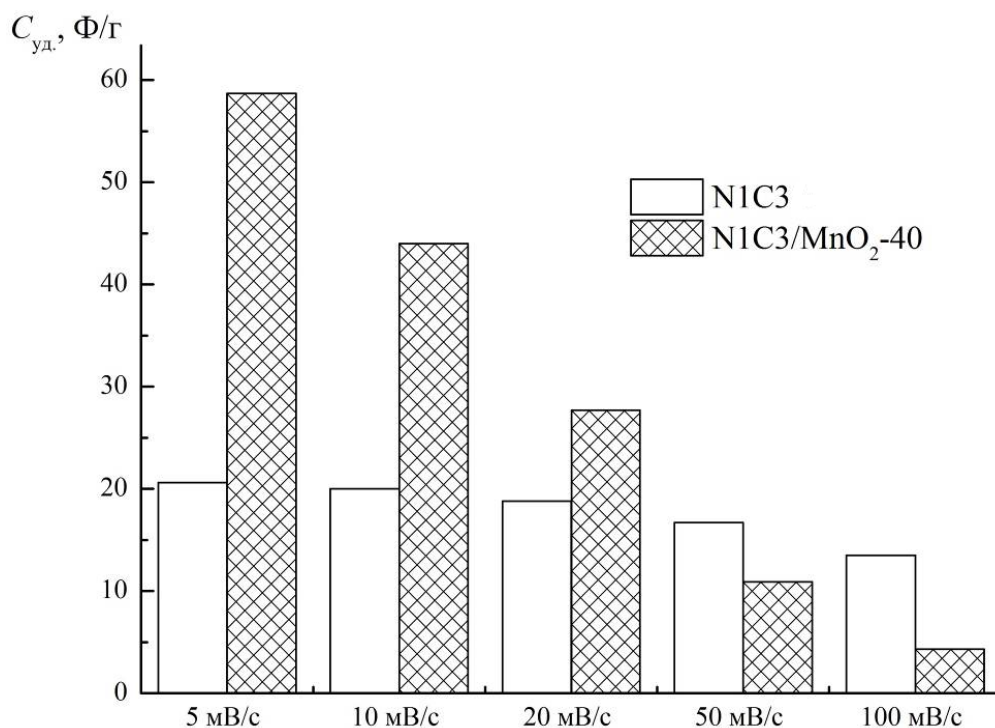


Рисунок 4.18 – Зависимость удельной емкости  $C$  от скорости сканирования потенциала  $v$  для немодифицированного и модифицированного электродов в 1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

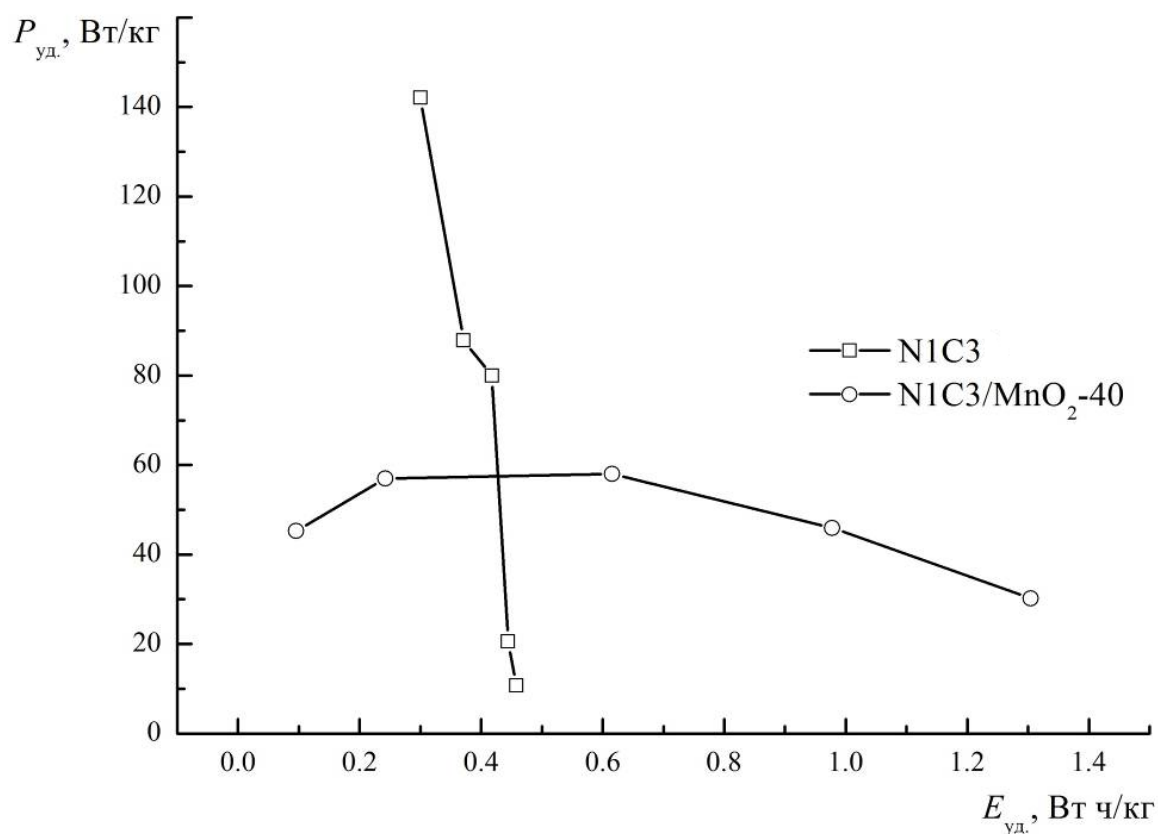


Рисунок 4.19 – Зависимость удельной мощности  $P$  для немодифицированного и модифицированного электродов электрохимических конденсаторов от удельной энергии  $E$  в 1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Оксид марганца (IV) участвует в электрохимическом процессе на электроде, что повышает накапливаемую энергию, при этом максимально достижимая мощность снижается и остается на постоянном уровне. Зависимость, показанная на рисунке 4.19 для образца N1C3/MnO<sub>2</sub>-40 скорее характерна для батарей [152].

Для анализа спектров электрохимического импеданса (рисунок 4.22) использовалась эквивалентная схема, представленная на рисунке 4.7. В области высоких частот виден полукруг, диаметр которого соответствует сопротивлению переноса заряда  $R_{ct}$ . Данное сопротивление обычно является следствием протекания поверхностной электрохимической реакции. Наклонная линия в низкочастотной области относится к диффузионному сопротивлению переноса ионов из электролита в поры электрода (импеданс Варбурга  $W$ ) [109, 153]. Элемент Варбурга включает три составляющие:  $Ws1-R$  описывает реальную часть импеданса;  $Ws1-T$  является интерпретацией диффузии и представляет собой отношение квадрата толщины диффузионного слоя и коэффициента диффузии;  $Ws1-P$  в случае чисто диффузионного контроля равен 0.5; а угол, составленный лучом в низкочастотной области к реальной оси приближается к 45° [154]. Предложенная модель включает в себя элемент  $R_s$ , объединяющий сопротивление электролита в объеме ячейки и сопротивление активного материала, и элемент постоянной фазы  $CPE1$ , который моделирует емкость, позволяя при этом учитывать неоднородность поверхности пористого электрода. Значения перечисленных элементов были вычислены в программе ZView и представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Значения параметров эквивалентной схемы для допированных частицами оксида марганца (IV) углеродных электродов в 1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Образец	$R_s$	CPE1-T	CPE1-P	$R_{ct}$	$Ws1-R$	$Ws1-T$	$Ws1-P$
N1C3/ -	1.82	0.0031	0.47	4.3	368.6	56.6	0.91
N1C3/MnO <sub>2</sub> -40	2.81	0.0024	0.54	12.7	25.1	15.1	0.69

Все годографы воспроизводимы, параметр  $\chi^2$  (хи-квадрат) при расчетах не превышал  $10^{-3}$ . Анализ табличных данных позволяет сделать вывод об изменении кинетики процесса при введении оксида марганца (IV) в электрод [119, 155]. Электрод N1C3/MnO<sub>2</sub>-40, содержащий оксид марганца, имеет большее сопротивление по сравнению с электродом N1C3/-, что объясняется протеканием фарадеевских процессов, являющихся более медленными по сравнению с зарядом двойного слоя (рисунок 4.20).

#### Выводы к главе 4

1. Гидроксид натрия и гидроксид калия по-разному взаимодействуют с углеродной матрицей: гидроксид калия встраивается между углеродными слоями, раздвигая их, и генерирует большое количество микропор. Гидроксид натрия, в свою очередь, не образует соединений интеркалирования, но взаимодействует с участками структуры, обладающими нескомпенсированной энергией. Модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 гидроксидами щелочных металлов не дает положительного эффекта, поскольку углеродный материал проявляет высокую активность в реакции с гидроксидом (наблюдается частичное разрушение структуры угля). Емкость новых электродов оказывается ниже, чем емкость исходного электрода.

2. Показано, что модификация высокопористого углеродного материала азотной кислотой в смеси с карбамидом за счет протекания реакции в условиях постепенного высвобождения химически связанного модификатора приводит к образованию фенольных (гидроксильных) групп и увеличению удельной емкости на 27 % за счет фарадеевского процесса. При длительном циклировании электрод на основе модифицированного азотной кислотой углеродного материала мало деградирует. После 1000 циклов заряд-разряд накапливаемая емкость снижается на 8 %.

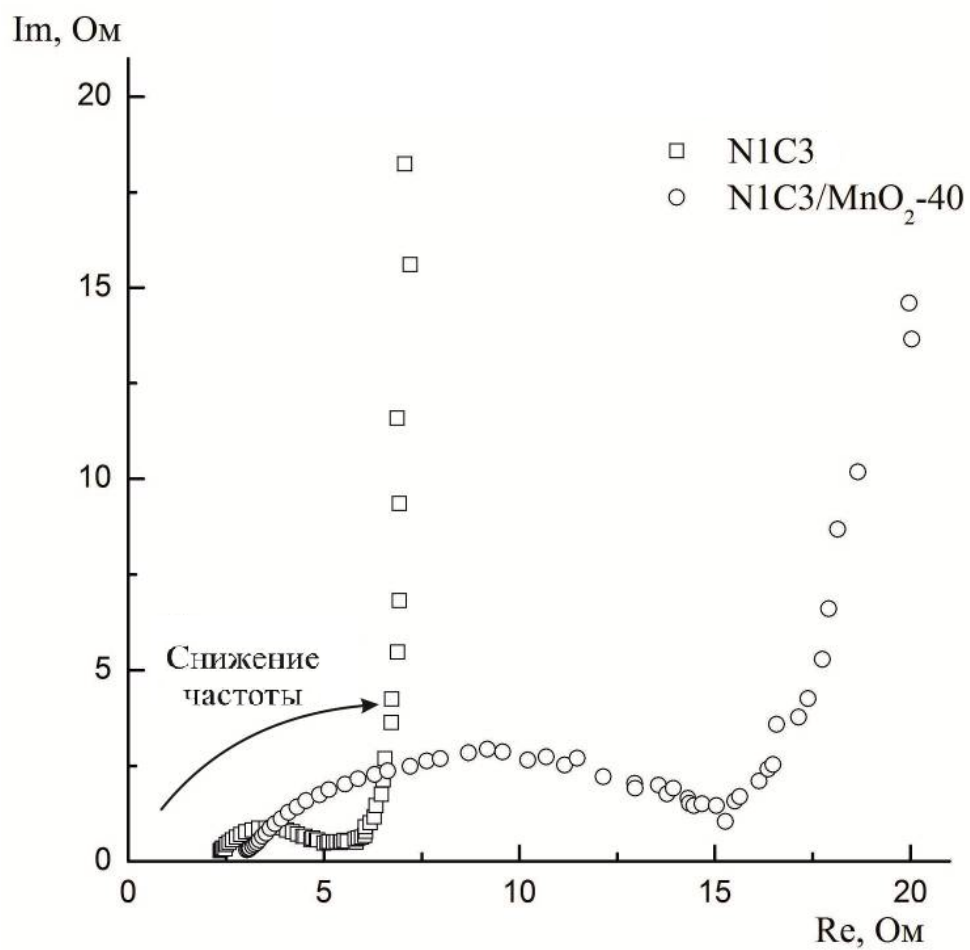


Рисунок 4.20 – Годографы электрохимического импеданса (зависимости мнимой части Im от реальной части Re) для немодифицированного и модифицированного электродов в 1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

3. Впервые предложен новый состав углеродных электродов, допированных оксидом марганца (IV). Оксид марганца при правильно подобранном соотношении компонентов: [высокопористый углеродный материал] : [электропроводящий допант] : [оксид марганца] улучшает электрические характеристики электрохимического конденсатора. Введение 10 % электроактивного компонента увеличивает удельную емкость более, чем в 2 раза. При росте времени синтеза с 10 минут до 40 минут доля  $\text{MnO}_2$  в электроде увеличивается до 25 %, при этом величина удельной емкости принимает значение 58.7 Ф/г. Дальнейший рост времени синтеза вызывает снижение удельной емкости вследствие падения проводимости электрода: по-видимому, отдельные кристаллы высокопористого углеродного материала и частицы непроводящего допанта оксида марганца (IV) могут быть изолированы от электропроводящего кластера электрода.



## Общие выводы

1. Емкость углеродного электрода определяется площадью поверхности, ее доступностью для ионов электролита, распределением пор по размеру и наличием поверхностных функциональных групп. Показано, что в высокопористых углеродных материалах развитая поверхность представлена широкой сетью пор, обеспечивающих транспорт ионов электролита и заряд двойного электрического слоя.

2. При содержании в активном слое электрода электропроводящего допанта (технический углерод CH210, углеродные волокна VGCF) 10 ÷ 20 мас. % наблюдается существенный рост удельной емкости вследствие увеличения электрохимически активной поверхности электрода: частицы допанта объединяют отдельные кристаллы высокопористого углеродного материала в единый проводящий кластер, поэтому ранее изолированные области активного слоя начинают участвовать в процессе формирования двойного электрического слоя. Токопроводящий допант в адгезиве облегчает перенос заряда от токового коллектора к углеродному электроду: наибольшая электропроводность наблюдается при 40 – 60 % концентрации допанта в адгезиве.

3. Окислительно-восстановительная модификация гидроксидами щелочных металлов (натрия, калия) частично разрушает структуру и уменьшает площадь поверхности высокопористого углеродного материала вследствие высокой активности углеродного материала в окислительно-восстановительных реакциях. Удельная площадь поверхности модифицированных углеродных материалов уменьшается на 8 % и 12 % в случае модификации гидроксидом натрия и калия соответственно.

4. Окислительно-восстановительная модификация азотной кислотой вызывает сокращение площади поверхности, но приводит к образованию множества поверхностных функциональных групп, обеспечивающих рост емкости электрода на 27 % (144 Ф/г). Обратимость процессов заряда и разряда на электроде допускает многократное и длительное циклирование электрода (не

менее 1000 циклов) без снижения его характеристик. Данный метод модификации обеспечивает наилучший результат по электрохимическим характеристикам электродов среди всех изученных методов.

5. Допирование оксида марганца (IV) происходит в результате окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия и углеродной матрицей в нейтральной среде. В результате наблюдается трехкратное повышение емкости электрода (59 Ф/г), обусловленное протеканием фарадеевского процесса. Состав нового модифицированного электрода требует существенного увеличения содержания электропроводящего допанта, в силу чего общая емкость имеет низкое значение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Хе П. Композиты восстановленного оксида графена с  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  для электродов суперконденсаторов / П. Хе, К. Ян, В. Ван и др. // *Электрохимия*. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 405 – 410.
3. Bagotsky V.S. *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors* / V.S. Bagotsky, A.M. Skundin, Yu.M. Volkovich. – Pennington: Jhon Wiley & Sons Inc. Publisher, 2015. – P.263 – 313.
4. Viswanathan B. *Energy Sources. Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications* / B. Viswanathan. – Amsterdam: Elsevier, 2016. – P. 315-328.
5. Jose J. Nanocellulose based functional materials for supercapacitor / J. Jose, V. Thomas, V. Vinod et al. // *Journal of Science. Advanced Materials and Devices*. – 2019. – Vol. 4. – P. 333-340.
6. Вольфкович Ю.М., *Электрохимические конденсаторы* / Ю.М. Вольфкович, Т.М.Сердюк // *Электрохимическая энергетика*. – 2001. – Т. 1, № 4. – С. 14 – 28.
7. Yuge R. The production of an electrochemical capacitor electrode using holey single-wall carbon nanohorns with high specific surface area/R. Yuge, T. Manako, K. Nakahara // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – P. 5569 – 5573.
8. Beguin F. *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications* / F. Beguin, El Frackowiak. – Weinheim: Wiley-VCH, 2013. – 539 p.
9. Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for highperformance supercapacitors / M. Amirul, A. M. Abdah, Nur Hawa Nabilah Azman et al. // *Materials and Design*. – 2019. – P. 108199.
10. Lee C. Active electrode materials of graphene balls and their composites for supercapacitors: A perspective view / C. Lee, S.K. Kim, H. Chang, H.D. Jang // *Advanced Materials Technology*. – 2019. – Vol. 30, Is. 12. – P. 3079 – 3087.

11. Li H. Preparation, structural characterization, and electrochemical properties of chemically modified mesoporous carbon / H. Li, H. Xi, S. Zhu et al. // *Microporous and mesoporous materials*. – 2006. – Vol. 96. – P. 357 – 362.
12. Portret C. High power density electrodes for carbon supercapacitor applications / C. Portret, P.L. Taberna, P. Simon et al. // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 50. – P. 4174 – 4181.
13. Kötz R. Principles and applications of electrochemical capacitors/R. Kötz, M. Carlen // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45. – P. 2483 – 2498.
14. Staaf L.G.H. Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems / L.G.H. Staaf, P. Lundgren, P. Enoksson // *Nano Energy*. – 2014. – Vol. 9. – P. 128 – 141.
15. Zhang Z. Flexible fiber-shaped supercapacitors with high energy density based on self-twisted graphene fibers / Z. Zhang, D. Zhang, H. Lin, Y. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2019. – Vol. 433. – P. 226711.
16. Соляникова А.С. (Ермакова А.С) Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры / А.С. Соляникова, М.Ю. Чайка, А.В. Боряк и др. // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 470 – 479.
17. Zhang H. One-step synthesis of hierarchically porous carbons for high-performance electric double layer supercapacitors / H. Zhang, L. Zhang, J. Chen et al. // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 315. – P. 120 – 126.
18. Candelaria S.L. Nanostructured carbon for energy storage and conversion / S.L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou et al. // *Nano Energy*. – 2012. – Vol. 1. – P. 195 – 220.
19. Ujjain S.K. Printable multi-walled carbon nanotubes thin film for high performance all solid state flexible supercapacitors / S.K. Ujjain, P. Ahuja, R. Bhatia et al. // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 83. – P. 167 – 171.
20. Yu X. Synthesis of activated carbon nanospheres with hierarchical porous structure for high volumetric performance supercapacitors / X. Yu // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 182. – P. 908 – 916.

21. Jeguirim M. Char and Carbon Materials Deriver from Biomass / M. Jeguirim, L. Limousy. – Elsevier, 2019. – 506 p.
22. Губин С.П. Графен и родственные наноформы углерода / С.П. Губин, С.В. Ткачев. – М.: Книжный дом «Либроком», 2012. – 104 с.
23. Колокольцев С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения: Учебное пособие / С.Н. Колокольцев – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», – 2012. – 296 с.
24. Мелешко А.И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты / А.И. Мелешко, С.П. Половников. – М.: САЙНС-ПРЕСС, 2007. – 192 с.
25. Obreja V.V.N. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material – A review / V.V.N. Obreja // Physica E. – 2008. – Vol 40. – P. 2596 – 2605.
26. Lee H.-M. Electrochemical behavior of pitch-based activated carbon fibers for electrochemical capacitors / H.-M. Lee, L.-K. Kwac, K.-H. An et al. // Energy Conversion and Management. – 2016. – Vol. 125. – P. 347 – 352.
27. Breeze P. Power System Energy Storage Technologies / P. Breeze. – Academic Press, 2018. – 100 p.
28. Кузнецов В.П. Техничко-экономический обзор производства и регенерации активированных углей / В.П. Кузнецов // Научно-технический кооператив “кология”. – 1998. – 20 с.
29. Kishore B. Coconut kernel-derived activated carbon as electrode material for electrical double-layer capacitors / B. Kishore, D. Shanmughasundaram, T. R. Penki et al. // Journal of Applied Electrochemistry. – 2014. – Vol. 44, Issue 8. – P. 903 – 916.
30. Taberna P.-L. Activated carbon – carbon nanotubes composite porous film for supercapacitor applications / P.-L. Taberna, G. Chevallier, P. Simon et al. // Materials research bulletin. – 2006. – Vol. 41. – P. 478-484.
31. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. – Ленинград: Химия, 1984. – 216 с.
32. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 9 с.

33. Kleszyk P. Carbons with narrow pore size distribution prepared by simultaneous carbonization and self-activation to supercapacitors / P. Kleszyk, P. Ratajczak, P. Skwron et al. // *Carbon*. – 2015. – Vol. 81. – P. 148 – 157.
34. Wang D. From Trash to Treasure: Direct transformation of onion husks into three-dimensional interconnected porous carbon frameworks for high-performance supercapacitors in organic electrolyte/D. Wang, S. Liu, G. Fang et al. // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 216. – P. 405 – 411.
35. Калюжный С.В. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов/под ред. С.В. Калюжного. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – С. 402 – 404.
36. Everett D.H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II / D.H. Everett // *Pure and Applied Chemistry*. – 1972. – Vol. 31, Iss. 4. – P. 585 – 586.
37. Roque-Malherbe R.M.A. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials / R.M.A. Roque-Malherbe. – Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – 228 p.
38. Ismail A.F. Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Application / A.F. Ismail, P.S. Goh – Elsevier, 2018. – 632 p.
39. Salitra G. Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions / G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad et al. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2000. – Vol. 147, № 7. – P. 2486 – 2493.
40. Eliad L. Ion Sieving Effects in the Electrical Double Layer of Porous Carbon Electrodes: Estimating Effective Ion Size in Electrolytic Solutions / L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105, № 29. – P. 6880 – 6887.
41. Eliad L. Assessing optimal pore-to-ion size relations in the design of porous poly(vinylidene chloride) carbons for EDL capacitors / L. Eliad, E. Pollak, N. Levy et al. // *Applied Physics A*. – 2006. – Vol. 82, № 4. – P. 607 – 613.
42. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов / М. Р. Тарасевич. – М.: Наука, 1984 г. – 253 с.

43. Lewandowski A. Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors / A. Lewandowski, M. Galinski // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 173. – P. 822 – 828.
44. Kim J.-H. Polypyrrole / carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors/J.-H. Kim, Y.-S. Lee, A.K. Sharma et al. // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 52. – P. 1727 – 1732.
45. Gao X. Superior capacitive performance of active carbons derived from *Enteromorpha prolifera* / X. Gao, W. Xing, J. Zhou et al. // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 133. – P. 459 – 466.
46. Чайка М.Ю. Влияние состава наноструктурного электродного материала суперконденсатора на его электрохимические характеристики / М.Ю. Чайка, В.С. Горшков, Д.Е. Силютин и др. // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. – 2012. – Т. 8, № 7-2. – С. 24 – 28.
47. Чайка М.Ю. Влияние природы наноструктурного углеродного материала на электрические параметры суперконденсатора / М.Ю. Чайка, Д.Е. Силютин, В.С. Горшков и др. // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. – 2012. – Т. 8, № 7-2. – С. 20 – 23.
48. Чайка М.Ю. Концентрационные эффекты электропроводящих наполнителей в углерод-углеродных электродах электрохимического конденсатора / М.Ю. Чайка, В.В. Агупов, В.С. Горшков и др. // *Электрохимическая энергетика*. – 2012. – Т. 12, № 2. – С. 72– 76.
49. Donne S.W. Tutorials in Electrochemical Capacitors / S.W. Donne, E. Frackowiak, K. Naoi et al. – Taormina, 2013 – С. 59 – 62.
50. Inagaki M. Carbon materials for electrochemical capacitors / M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195. – P. 7880 – 7903.
51. Enterria M. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry / M. Enterria, J.L. Figueiredo // *Carbon*. – 2016. – Vol. 108. – P. 79 – 102.

52. Kim J. Synthesis of hierarchical linearly assembled graphitic carbon nanoparticles via catalytic graphitization in SBA-15 / J. Kim, J. Lee, Y. Choi et al. // *Carbon*. – 2014. – Vol. 75. – P. 95 – 103.
53. Inagaki M. Templated mesoporous carbons: synthesis and applications / M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda et al. // *Carbon*. – 2016. – Vol. 107. – P. 448 – 473.
54. Vix-Guterl C. Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure / C. Vix-Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz et al. // *Materials Science and Engineering*. – 2004. – Vol. 108. – P. 148 – 155.
55. Суровикин В.Ф. Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов / В.Ф. Суровикин, Ю.В. Суровикин, М.С. Цеханович // *Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева*. – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 111 – 118.
56. Mazurenko I. Macroporous carbon nanotube-carbon composite electrodes / I. Mazurenko, M. Etienne, G. Francius et al. // *Carbon*. – 2016. – Vol. 109. – P. 106 – 116.
57. Dai L. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage / L. Dai, D.W.Chang, J.-B. Baek et al. // *Small*. – 2012. – Vol. 8, Iss. 8. – P. 1130 – 1166.
58. Pan H. Carbon Nanotubes for supercapacitor / H. Pan, J. Li, Y-P. Feng // *Nanoscale Research Letters*. – 2010. – Vol. 5, Iss. 3. – P. 654 – 668.
59. Yu A. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Fundamentals and Applications / A. Yu, V. Chabon, J. Zhang. – Boca Raton: CRC Press, 2013. – 373 p.
60. Weingarh D. Carbon additives for electrical double layer capacitor electrodes / D. Weingarh, D. Cericola, F.C.F. Mornaghini et al. // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 266. – P. 475 – 480.
61. Березкин В.И. Углерод: замкнутые частицы, макроструктуры, материалы / В.И. Березкин. – Санкт-Петербург: АртЭго, 2013. – 450 с.



62. Шорникова О.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов / О.Н. Шорникова, Н.В. Максимова, В.В. Авдеев. – М.: Издательство МГУ, 2010 г. – 52 с.
63. Dong P. Chemically treated carbon black waste and its potential applications / P. Dong, T. Maneerung, W.C. Ng et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 321. – P. 62 – 72.
64. Wu C.-S. High performance carbon black counter electrodes for dye-sensitized solar cells / C.-S. Wu, T.-W. Chang, H. Teng et al. // *Energy*. – 2016. – Vol. 115. – P. 513 – 518.
65. Багоцкий В.С. Химические источники тока // В.С. Багоцкий, А. М. Скундин. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
66. Brousse K. Electrochemical behavior of high performance on-chip porous carbon films for micro-supercapacitors applications in organic electrolytes / K. Brousse, P. Huang, S. Pinaud et al. // *Journal of power sources*. – 2016. – Vol. 328. – P. 520 – 526.
67. Decaux C. Influence of electrolyte ion-solvent interactions on the performances of supercapacitors porous carbon electrodes / C. Decaux, C.M. Ghimbeu, M. Dahbi et al. // *Journal of Power sources*. – Vol. 263. – 2014. – P. 130 – 140.
68. Fic K. Strategies for enhancing the performance of carbon/carbon supercapacitors in aqueous electrolytes / K. Fic, M. Meller, E. Frackowiak // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 128. – P. 210 – 217.
69. Dupont M.F. Charge storage mechanisms in electrochemical capacitors: Effects of electrode properties on performance / M.F. Dupont, S.W. Donne // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 326. – P. 613 – 623.
70. Piwek J. Mechanisms of the performance fading of carbon-based electrochemical capacitors operating in LiNO<sub>3</sub> electrolyte / J. Piwek, A. Platek, E. Frackowiak et al. // *Journal of Power Sources*. – 2019. – Vol. 438. – P. 227029.
71. Дамаскин Б.Б. Электрохимия – 2-е изд., испр. и перераб. // Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, КолосС, – 2006. – 672 с.

72. Fic K. Effect of surfactants on capacitance properties of carbon electrodes / K. Fic, G. Lota, E. Frakowiak // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 60. – P. 206 – 212.
73. Forghani M. Electroanalytical Characterization of Electrochemical Capacitor Systems / M. Forghani, J. McCarthy, H. Mavroudis, S.W. Donne // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 327. – P. 135010.
74. Zou Z. Highly mesoporous carbon flakes derived from a tubular biomass for high power electrochemical energy storage in organic electrolyte / Z. Zou, T. Liu, C. Jiang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 223. – P. 16-23.
75. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 1 // Под ред. Кнунянц И.Л. – М.: Государственное научное издательство «Советская энциклопедия», 1961. – 630 с.
76. Чайка М.Ю. Неводные электролиты на основе органических ионных жидкостей для электрохимических конденсаторов / М.Ю. Чайка, В.В. Агупов, В.В. Беседин и др. // *Электрохимическая энергетика*. – 2001. – Т. 11, № 2. – С. 75 – 82.
77. Gonzalez A. Review on supercapacitors: Technologies and materials / A. Gonzalez, E. Goikolea, J.A. Barrena et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 58. – P. 1189 – 1206.
78. Fuller J. Structure of 1-ethyl-3- methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts / J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. de Long, and D. Haworth // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1994. – V. 3. – P. 299 – 300.
79. Dobos D. Handbook for Electrochemists in Industry and Universities. *Electrochemical Data*, Akademiai Kiado, Budapest, 1975. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. – М.: Мир. 1980. – 365 с.
80. Leys J. Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids / Leys J., Wübbenhorst M., Menon C.P., Rajesh R., Thoen J., Glorieux C., Nockemann P., Thijs B., Binnemans K., Longuemart S. // *J. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 128. – P. 064509.

81. Zhang L. Ionic liquids as electrolytes for non-aqueous solutions electrochemical supercapacitors in a temperature range of 20°C-80°C / L. Zhang, K. Tsay, C. Bock et al. // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 324. – P. 615 – 624.
82. Кучеренко В.А. Влияние температуры химической активации на формирование пористой структуры адсорбентов из бурого угля // В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик, Т.В. Хабарова и др. / *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2009. – Т. 2, № 3. – С. 223– 231.
83. Wu K. Three-dimensional flexible carbon electrode for symmetrical supercapacitors / K. Wu, J. Fu, X. Peng et al. // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 185. – P. 193 – 196.
84. Zhang H. One-step synthesis of hierarchically porous carbons for high-performance electric double layer supercapacitors / H. Zhang, L. Zhang, J. Cheng et al. // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 315. – P. 120 – 126.
85. Zou Z. Hierarchical porous carbons derived from leftover rice for high performance supercapacitors / Z. Zou, C. Jiang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 815. – P. 152280.
86. Pagketanang T. Microporous Activated Carbon from KOH-Activation of Rubber Seed-Shells for Application in Capacitor Electrode / T. Pagketanang, A. Artnaseaw, P. Wongwicha et al. // *Energy Procedia*. – 2015. – Vol. 79. – P. 651 – 656.
87. Choi P.R. Characterization and organic electric-double-layer-capacitor application of KOH activated coal-tar-pitch-based carbons: Effect of carbonization temperature / P. R. Choi, E. Lee, S.H. Kwon et al. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2015. – Vol. 87. – P. 72 – 79.
88. Тамаркина Ю.В. Термоиницируемые реакции угля с гидроксидами щелочных металлов / Ю.В. Тамаркина // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*. – 2010. – Вып. 14, № 162. – С. 70 – 80.
89. Беленков Е.А. Взаимосвязь атомных расстояний и размеров кристаллов в дисперсном углероде / Е.А. Беленков // *Известия Челябинского научного центра УРО РАН*. – 1999. – № 2. – С. 51 – 60.

90. Дядин Ю.А. Графит и его соединения включения // Ю.А. Дядин / Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 10. – С. 43 – 49.
91. Wang M. Preparation of high-performance activated carbons for electric double-layer capacitors by KOH activation of mesophase pitches / M. Wang, C. Wang, M. Chen et al. // *New Carbon materials*. – 2010. – Vol. 25. – P. 285 – 290.
92. Lv Y. A comprehensive study on KOH activation of ordered mesoporous carbons and their supercapacitors application/Y. Lv, F. Zhang, Y. Dou et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – P. 93 – 99.
93. Roldan S. Comparison between electrochemical capacitors based on NaOH- and KOH-activated carbons / S. Roldan, I. Villar, V. Ruiz et al. // *Energy Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – P. 3422 – 3428.
94. Teng Z. Ultrasonic-assisted preparation and characterization of hierarchical porous carbon derived from garlic peel for high-performance supercapacitors / Z. Teng, K. Han, J. Li et al. // *Ultrasonics – Sonochemistry*. – 2020. – Vol. 60. – P. 104756.
95. Lillo-Rodenas M.A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism / Lillo-Rodenas M.A., Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D. et al. // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 267 – 275.
96. Суровикин В.Ф. Современные тенденции развития методов и технологии получения нанодисперсных углеродных материалов / В.Ф. Суровикин // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*. – 2007. – Т. L1. – С. 92 – 97.
97. Huang Y. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers / Y. Huang, E. Ma, G. Zhao // *Industrial Crops and Products*. – 2015. – Vol. 69. – P. 447 – 455.
98. Yang C. Multifunctional microporous activated carbon nanotubes anchored on graphite fibers for high-strength and high-rate flexible all-solid-state supercapacitors / C. Yang, Q. Pan, Q. Jia et al. // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 502. – P. 144423.

99. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons / H.P. Boehm // *Carbon*. – 1994. – Vol. 32, № 5. – P. 759 – 769.
100. Oda H. Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor / H. Oda, A. Yamashita, S. Minoura et al. // *Journal of power sources*. – 2006. – Vol. 158. – P. 1510 – 1516.
101. Dupont M.F. Effect of electrolyte cation on the charge storage mechanism of manganese dioxide for electrochemical capacitors / Madeleine F. Dupont, Marveh Forghani, Amanda P. Cameron, Scott W. Donne // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol 271. – P. 337 – 350.
102. Zolfaghari A. Carbon black/manganese dioxide composites synthesized by sonochemistry method for electrochemical supercapacitors / A. Zolfaghari, H.R. Naderi, H.R. Mortaheb // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 697. – P. 60 – 67.
103. Земскова Л.А. Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы / Л.А. Земскова // *Вестник ДВО РАН*. – 2009. – № 2. – С. 39 – 52.
104. Ho M. Y. A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors / M. Y. Ho, P. S. Khiew, D. Isa // *Nano* – 2014. - № 6. – 25 p.
105. Qi H. Hierarchical nanocarbon-MnO<sub>2</sub> electrodes for enhanced electrochemical capacitor performance / H. Qi, Z. Bo, S. Yang et al. // *Energy Storage Materials*. – 2019. – Vol. 16. – P. 607-618.
106. Chen L. Low-temperature performance of aqueous electrochemical capacitors based on manganese oxides / L.Chen, H. Li, L. Qi et al. // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 157. – P. 333 – 344.
107. Hatzell K.B. Composite manganese oxide percolating networks as a suspension electrode for an asymmetric flow capacitor / K.B. Hatzell, L. Fan, M. Beidaghi et al. // *Applied materials & interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – P. 8886 – 8893.

108. Si-Heng Li. Progress in research on manganese dioxide electrode materials for electrochemical capacitors / Li Si-Heng, Liu Qing-He, Qi Li et al. // Chinese journal of analytical chemistry. – 2012. – Vol. 40, Is. 3. – P. 339 – 346.
109. Ma J. Morphology-controllable synthesis of MnO<sub>2</sub> hollow nanospheres and their supercapacitive performance / J. Ma, Q. Cheng, V. Pavlinek et al. // New Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 37. – P. 722 – 728.
110. Cheng Y. The shape effect of Manganese (II, III) oxide nanoparticles on the performance of electrochemical capacitors / Y. Cheng, Z. Wei, Q. Du et al. // Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 284. – P. 408 – 417.
111. Huang Y. A carbon modified MnO<sub>2</sub> nanosheet array as a stable high-capacitance supercapacitor electrode / Y. Huang, Y. Li, Z. Hu et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – P. 9809 – 9813.
112. Beyazay T. Self-Standing Reduced Graphene Oxide Papers Electrodeposited with Manganese Oxide Nanostructures as Electrodes for Electrochemical Capacitors / T. Beyazay, F.E.S. Oztuna, U. Unal // Electrochimica Acta. – 2019. – Vol. 296. – P. 916 - 924.
113. Liu Y. Manganese dioxide nanosheet arrays grown on graphene oxide as an advanced electrode material for supercapacitors / Y. Liu, D. Yan, Y. Li et al. // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol 117. – P. 528 – 533.
114. He Y. Capacitive mechanism of oxygen functional groups on carbon surface in supercapacitors / Y. He, Y. Zhang, X. Li // Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 282. – P. 618 – 625.
115. Zuliani J.E. Contribution of surface oxygen groups to the measured capacitance of porous carbon supercapacitors / J.E. Zuliani, S. Tong, Ch. Q. Jia // Journal of Power sources. – 2018. – Vol. 395. – P. 271 – 279.
116. Abbas Q. Effect of physical activation/surface functional groups on wettability and electrochemical performance of carbon/activated carbon aerogels based electrode materials for electrochemical capacitors / Q. Abbas, M. Mirzaeian, A.A. Ogwu // Internatioonsl Journal of hydrogen energy. – 2018.

117. Пономаренко И.В. Активация мезоструктурированных электродных материалов электрохимических конденсаторов / И.В. Пономаренко, А.С. Соляникова (Ермакова), М.Ю. Чайка и др. // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 8. – С. 863 – 872.
118. Трихлеб В.А. Способ получения углеродного катионообменника: пат. РФ № 2105715 / Трихлеб В.А., Трихлеб Л.М. – опубл. 27.02.1998.
119. Greg S.J. Adsorption, Surface Area and Porosity. Second Edition. / S.J. Gregg, K.S.W. Sing. – New York: Academic Press, 1982. – 313 p.
120. Yang C. Three-dimensional ordered macroporous MnO<sub>2</sub>/carbon nanocomposites as high-performance electrodes for asymmetric supercapacitors / C. Yang, M. Zhou, Q. Xu // Journal of Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – V. 15. – P. 19730 – 19740.
121. Liu Y. Recent advances of supercapacitors based on two-dimensional materials / Y. Liu, X. Peng // Applied materials today. – 2017. – Vol. 7. – P. 1 – 12.
122. Вагин В.А. Светосильные спектральные приборы. / М.А. Гершун, Г.Н. Жижин, К.И. Тарасов; Под ред. К.И. Тарасова. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – 264 с.
123. Ефимова А.И. Инфракрасная Фурье-спектроскопия: Учебное пособие. / Ефимова А.И., Зайцев В.Б., Болдырев Н.Ю., Кашкаров П.К. – М.: Физический факультет МГУ, 2008. – 133 с.
124. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии / Б.Н. Тарасевич. – М.: изд-во МГУ, 2012. – 22 с.
125. Петренко Д.Б. Модифицированный метод Боэма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках / Д.Б. Петренко // Электронный журнал «Вестник Московского государственного областного университета». – 2012. – Т. 1. – С. 157 – 160.
126. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учеб. Для вузов по спец. «Полупроводниковые и микроэлектронные

приборы». – 2-е изд. Перераб. и доп. / Л.П. Павлов. – М.: Высшая школа, 1987. – 239 с.

127. Чайка М.Ю. Влияние электропроводящих допантов на свойства электрохимических конденсаторов на основе наноструктурного углерода / М.Ю. Чайка, В.С. Горшков, А.С. Ермакова, А.Н. Ермаков, Т.А. Кравченко // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т. 13, № 9-10. – С. 44 – 50.

128. Ермакова А.С. Окислительно-восстановительная функционализация углеродных электродов электрохимических конденсаторов / А.С. Ермакова, А.В. Попова, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 6. – С. 687 – 693.

129. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков. – Л: Химия, 1984. – 168 с.

130. Грабовский Р.И. Курс физики: Учебное пособие. 11 –е изд., стер. / Р.И. Грабовский – СПб.: Издательство «Лань», 2009. – 608 с.

131. Pontiroli D. Super-activated biochar from poultry litter for high-performance supercapacitors / D. Pontiroli, S. Scaravonati, G. Magnani et al. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – Vol. 285. – P. 161-169.

132. Wang B. High-performance graphene-based supercapacitors made by a scalable blade-coating approach / B. Wang, J. Liu, F. Mirri, M. Pasquall, N. Motta, J.W. Holmes // Nanotechnol. – 2016. – V. 27. – P. 165402 (9 pp.).

133. Volperts A. Supercapacitor electrodes from activated wood charcoal / A. Volperts, G. Dobele, A. Zhurinsh // Buldarian Chem Commun. – 2016. – V. 48. – P. 337 – 341.

134. Chen X. CVD generated mesoporous hollow carbon spheres as supercapacitors / X. Chen, K. Kierzek, C. Cendrowski, I. Pelech, Xi Zhao, J. Feng, R.J. Kalenczuk, T. Tang, E. Mijowska // Coll Surf A: Physicochem Engin Aspects. – 2012. – V. 396. – P. 246 – 250.

135. Beguin F. Supercapacitors. Materials, systems, and applications. / Beguin F., Frackowiak E. – Wiley — VCH Verlag GmbH & Co, 2013. – 539 p.



136. Дрокин Н.А. Импедансная спектроскопия высокомолекулярного полиэтилена с углеродными нанотрубками / Н.А. Дрокин, А.В. Федотова, Г.А. Глущенко и др. // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, №3. – С. 607 – 611.
137. Xing W. Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons / W. Xing, S.Z. Qiao, R.G. Ding et al. // Carbon. – 2006. – Vol. 44. – P. 216 – 224.
138. Fic K. Revisited insights into charge storage mechanisms in electrochemical capacitors with Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-based electrolyte / K. Fic, A. Platek, J. Piwek et al. // Energy Storage Materials. – 2019. – Vol. 22. – P. 1-14.
139. Zhang H. Acetylene black agglomeration in activated carbon based electrochemical double layer capacitor electrodes / H. Zhang, W. Zhang, J. Cheng et al. // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 1946 – 1950.
140. Шевченко В.Г. Процессы переноса в электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных композитах / В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко // Успехи химии. – 1983. – Т. LI., вып. 8. – С. 1336 – 1349.
141. Zhang J. Hierarchical porous carbons prepared from direct coal liquefaction residue and coal for supercapacitors electrodes / J. Zhang, L. Jin, J. Cheng et al. // Carbon. – 2013. – Vol. 55. – P. 221 – 232.
142. He X. Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template / X. He, R. Li, J. Qiu et al. // Carbon. – 2012. – Vol. 50. – P. 4911 – 4921.
143. Yan W. Neutralization reaction in synthesis of carbon materials for supercapacitors / W. Yan, Z. Meng, M. Zou et al. // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 381. – P. 122547.
144. Kurzweil P. Electrochemical double-layer capacitors: carbon materials / P. Kurzweil // Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. – 2009. – P. 634 – 648.
145. Zhang Y. An ultrahigh performance supercapacitors based on simultaneous redox in both electrode and electrolyte / Y. Zhang, L. Zu, H. Lian et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 694. – P. 136 – 144.

146. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. Пособие для вузов / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
147. Seredich M. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance / M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu et al. // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 1475 – 1488.
148. Oschatz M. Interaction Between Electrolytes and Carbon-Based Materials – NMR Studies on Electrical Double-Layer Capacitors, Lithium-Ion Batteries, and Fuel Cells / M. Oschatz, L. Borchardt, F. Hippauf et al. // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. – Vol 87. – 2016. – P. 237 – 318.
149. Stojanovska E. Carbon nanofibers as thick electrodes for aqueous supercapacitors / E. Stojanovska, K. Ali // *Journal of Energy Storage*. – 2019. – Vol. 26. – P. 100981.
150. Буянова Е.С. Импедансная спектроскопия электролитических материалов. Учебное пособие / Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова. – Екатеринбург: Издательство Уральского государственного университета, 2008. – 70 с.
151. Ha A. Nanostructured composite electrode based on manganese dioxide and carbon Vulcan – carbon nanotubes for an electrochemical supercapacitor / A. Ha, V.M. Tran, M.L. Phung Le // *Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology*. – 2013. – Vol. 4. – P. 035004 – 035009.
152. Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities / Zhong-Shuai Wu et al. // *Nature communications*. – 2013. – V. 4. Article number 2487.
153. Liu Y. Manganese dioxide nanosheet arrays grown on graphene oxide as an advanced electrode material for supercapacitors / Y. Liu, D. Yan, Y. Li et al. // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 117. – P. 528 – 533.
154. Suhasini. Effect of deposition method and the surfactant on high capacitance of electrochemically deposited MnO<sub>2</sub> on stainless steel substrate / Suhasini // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 690. – P. 13 – 18.

155. Liu C.-C. Electrochemical micro-capacitors of patterned electrodes loaded with manganese oxide and carbon nanotubes / C.-C.Liu, D.-S. Tday, W.-H. Chung et al. // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 5761 – 5768.