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

На правах рукописи

Табаров Фаррух Саадиевич

Получение и свойства волокнистых углеродных материалов для электродов суперконденсаторов

05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ…….. 2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ…… 4
1. ВВЕДЕНИЕ ……. 5
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР…… 9
2.1. Свойства и характеристика конденсаторов с двойным электрическим слоем…….. 9
2.1.1. Принципы образования двойного электрического слоя……. 9
2.1.2. Схема образования ДЭС на симметричных электродах суперконденсатора…… 11
2.2. Электролиты…… 12
2.2.1. Водные электролиты…… 13
2.2.2. Органические электролиты……. 13
2.2.3. Ионные жидкости…… 14
2.3. Свойства углеродных материалов для электродов суперконденсаторов…. 14
2.3.1. Влияние распределения пор по размерам и площади поверхности электродов на электрохимические свойства суперконденсаторов…….. 15
2.3.2. Влияние функциональных групп на поверхности углеродного материала на электрохимические свойства суперконденсаторов……. 28
2.3.3. Виды и типы углеродных материалов как сырья для электродов суперконденсаторов……... 35
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ……. 43
3.1. Материалы для исследования…… 43
3.1.1. Карбонизация и активация углеродного материала из вискозной ровницы…….. 43
3.1.2. Карбонизация стеблей травянистого растения и его активация……..... 46
3.1.3. Синтез углеродных нановолокон и их поверхностная активация…… 48
3.1.4. Изготовление электродов из полученных углеродных материалов……. 52
3.2. Инструментальные методы исследования……... 53
3.2.1. Электронная микроскопия…….. 53
3.2.2. Измерения удельной поверхности, и расчет распределения пор по размерам…… 53

3.2.3. Романовская спектроскопия…….. 53
3.2.4. Термогравиметрический анализ…… 53
3.3. Исследования электрохимических свойств…… 55
3.3.1. Циклическая вольтамперометрия…….. 55
3.3.2. Гальваностатический заряд-разряд……... 55
3.3.4. Импедансная спектроскопия……. 55
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ…… **56**
4.1. Физико-химические и электрохимические свойства электродов, полученных на основе углеродных волокон из вискозной ровницы…… 56
4.2. Характеристики пористой структуры углеродного материала, полученного из растительного сырья (Heracleum) и электрохимические свойства электродов на его основе..…… 65
4.3. Применение углеродных нановолокон для создания электродов суперконденсаторов……..…….. 89
4.4. Теоретический расчет зависимости удельной емкости от размера пор……. 99
ВЫВОДЫ…… 102
ЛИТЕРАТУРА…… 104

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЭХК - электрохимический конденсатор

ЭКДЭС – электрохимический конденсатор с двойным электрическим слоем

АУ – активированный уголь

CDC-углерод полученный из карбидов

ZTC-углерод полученный на цеолитовой подложке

БЭТ – теория Брунауэра-Эммета-Теллера

ДСК – двойнослойный суперконденсатор

ДЭС – двойной электрический слой

КПД – коэффициент полезного действия

УПП-удельная площадь поверхности

NLDFT- теория нелокальной функции плотности

РПП-распределение пор по размерам

BJH- теория Баррета-Джойнера-Халенда

УНТ - углеродные нанотрубки

УНВ – углеродные нановолокна

МУНТ-многостенные углеродные нанотрубки

ЦВА - циклическая вольтамперометрия

ГЗР-гальваностатический заряд-разряд

EIS- электроимпедансная спектроскопия

ESR-внутреннее последовательное сопротивление

EDR – сопротивление диффузионного слоя

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В силу изменения климата, а также сокращения запасов ископаемого углеводородов в мире происходит глобальный сдвиг в сторону поиска альтернативных источников электрической энергии. Параллельно этим работам ведутся также разработки по созданию высокоэффективных накопителей энергии, одними из которых являются высокоемкие электрохимические конденсаторы - суперконденсаторы (СК), являющиеся наиболее перспективными устройствами для хранения энергии в силу их высокой плотности мощности (> 10 кВт/кг), быстрой зарядки-разрядки и длительной стабильности емкости в процессе эксплуатации (>10^5 циклов).

Исследования с целью повышения энергоемкости и мощности СК ведутся в двух направлениях: 1) разработка многокомпонентных органических электролитов для расширения диапазона рабочего напряжения, в том числе электролитов на основе ионных жидкостей; и 2) увеличение мощностных характеристик суперконденсатора в первую очередь за счет электродных материалов.

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

На сегодняшний день основным направлением в области получения электродных материалов для СК является поиск дешевого высококачественного сырья для синтеза активного углерода как материала для суперконденсаторов. В этом русле ведутся исследования по использованию биологических отходов, а также отходов полимерных производств, с целью получения углеродных материалов для электродов СК. Разными исследователями получено большое количество углеродных материалов из скорлупы кокосового ореха, листьев кокосового дерева, косточек миндаля и другого сырья. В зависимости от типа исходного сырья получаются углеродные материалы различной

морфологии с разными размерами и структурами пор, которые оказывают существенное влияние на характеристики суперконденсатора. Морфология наноструктур это совокупная характеристика нанообъектов, включающая в себя их размер, форму и пространственную организацию.

Для получения пористых углеродных материалов с оптимальной структурой пор возникает необходимость детально изучать факторы, влияющие на процесс образования пористой структуры. Для решения такой проблемы необходимо контролировать все стадии технологического процесса, начиная от синтеза углеродных материалов и заканчивая изготовлением электродов и ячеек СК на их основе. В связи с этим установление закономерностей, которые влияют на условия синтеза углеродных материалов, и на их пористую структуру и эксплуатационные характеристики СК является актуальной научной задачей.

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

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

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

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

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

Научная новизна работы

- Впервые, получен углеродный материал с микро-мезопористой структурой из травянистого растительного сырья - борщевика, что использование его в качестве электродного материала в СК позволило значительно увеличить скорость передачи электрической энергии ячейки, вследствие повышенной подвижности ионов в мезопорах.

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

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

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

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

Применение обобщённой модели импедансной поры на примере электродов на основе композитов из УНВ дало возможность получить ряд важных электрохимических параметров, таких, как *Rs* – последовательное сопротивление электрода и токосъемника, *Rэл* – сопротивление электролита в порах, *Адэс* -характеристика постоянного фазового элемента (CPE), а также параметра γ – коэффициента, характеризующего распределение пор по размерам в материале электрода.

Практическая и научная значимость работы

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

Предложена новая методика обработки и активации углеродного волокна, применение которой приводило к увеличению электрической емкости 100 Ф/г до 136 Ф/г. При увеличении плотности тока при зарядке ячеек СК с 10 до 20 мА/см^2, падение электрической емкости составляет не более 10%.

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

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

Положения, выносимые на защиту

- Методы получения и характеристики основных свойств электродных материалов, полученных из углеродных волокон.

- Электрохимические параметры электродных материалов из углеродных волокон и их взаимосвязь со структурой материала.

- Методы получения и характеристики основных свойств углеродных материалов из растительного природного сырья.

- Электрохимические параметры электродных материалов из стеблей борщевика, взаимосвязь между пористой структурой углеродного материала и составом электролитов.

- Характеристика свойств, полученных углеродных нановолокон. Электрохимические параметры электродных углеродных материалов из нановолокон, используемых как в качестве активного материала, так и в качестве добавок в активную массу электродов.

- Теоретическая аппроксимация экспериментальных данных импедансной спектроскопии на примере ячеек из электродных композитов на основе УНВ.

- Аппроксимация экспериментальных данных зависимости удельной емкости от размера пор на примере ячеек из электродных материалов на основе углеродного материала, полученного из стеблей растительного сырья (борщевик).

Личный вклад автора

Практически все экспериментальные данные, приведенные в работе, получены самим автором за исключением тех, которые получены по заказу в других учреждениях или подразделениях в связи с отсутствием соответствующих приборов и инструментов на

кафедре физической химии. Однако в каждом случае автор определял условия экспериментов и производил интерпретацию этих данных. Автор производил подбор условий экспериментов и разрабатывал методики проведения экспериментов, таких как очистка исходного сырья от примесей, получение составов композитов как материалов для электродов, производил подбор оптимальных составов электролитов для ячеек СК, разрабатывал методики для проведения экспериментов. В частности, разработал методику получения углерода из растительного сырья и способ его активации с целью получения активного материала

Апробация работы

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

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в реферируемых журналах, 3 тезисов в сборниках трудов конференций, получен 1 патент.

Достоверность полученных результатов

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

Структура и объем работы

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

2.1.Свойства и характеристика конденсаторов с двойным электрическим слоем

2.1.1. Принципы образования двойного электрического слоя.

Электрохимическое хранение энергии осуществляется в батареях и электрохимических конденсаторах (ЭХК), которые также известны как суперконденсаторы, ультраконденсаторы, конденсаторы с двойным электрическим слоем, псевдоемкостные конденсаторы [1-3]. Суперконденсаторы занимают промежуточное положение между батареями с высокой плотностью энергии и традиционными конденсаторами с высокой плотностью мощности. По сравнению с батареями суперконденсаторы обладают низкой удельной энергией и более быстрой передачей заряда. По сравнению с обычными конденсаторами суперконденсаторы имеют очень высокую плотность энергии. Ниже на рисунке 2.1.1.1, представлены зависимости удельной мощности от удельной энергии устройств, используемых для хранения электрической энергии.

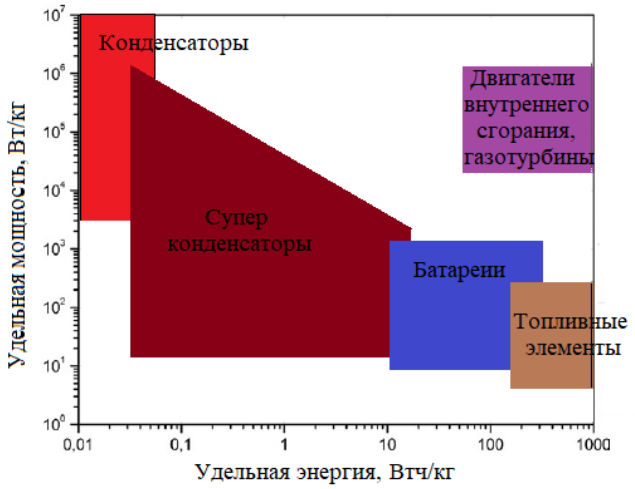


Рис.2.1.1.1. Зависимость удельной мощности и удельной энергии для разных накопителей электрической энергии (график Рагона).

Суперконденсаторы также отличаются низким уровнем тепловыделения, безопасностью в эксплуатации, долговременной стабильностью в работе, малым весом и гибкостью конструкций. Они могут использоваться в электрических и гибридных транспортных средствах, высокоэнергетических импульсных лазерах, мобильных телефонах, ноутбуках, камерах и т.п.

Принцип работы суперконденсатора основан на адсорбции ионов противоположного знака, на поверхности электродного материала при создании разности

потенциалов на них, что приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела между поверхностью углеродного материала и электролита. Указанное явление впервые было описано в работе Гельмгольца в 1879 году [4], в которой говорится, что разделение зарядов происходит при поляризации на границе электрод-электролит с расстоянием между зарядами равным *d* (рис.2.1.1.2а). Емкость СК может быть аппроксимирована соотношением для параллельного плоского конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \qquad (1)$$

где ε_r и ε_0 диэлектрические постоянные в электролите и в вакууме, А - удельная площадь поверхности на границе раздела электрод-электролит.

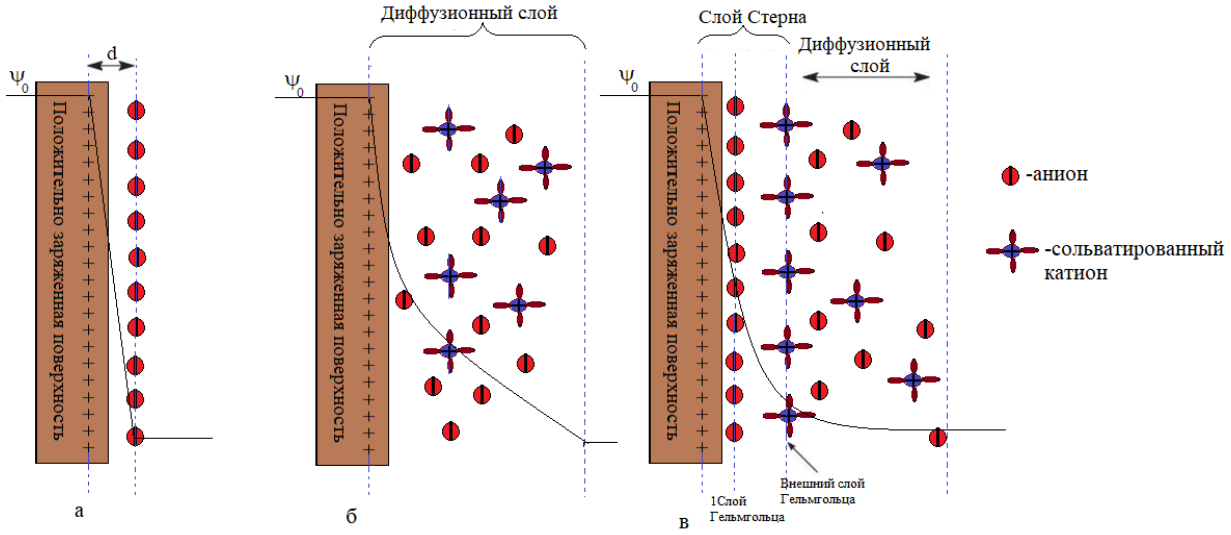


Рис.2.1.1.2. Модели образования двойного электрического слоя.

В дальнейшем модель ДЭС была усовершенствована Гои и Чапменом [5], которые ввели понятие о диффузном слое (рисунок 2б), учитывающее непрерывное распределение ионов в объеме электролита, обусловленное тепловым движением. В этой модели потенциал ДЭС убывает экспоненциально от поверхности электрода в объем электролита (рис.2.1.1.2б). Однако в модели Гуи и Чепмен емкость ДЭС, образованная ионами, возникающая вблизи поверхности электрода, завышена. В 1924 году Штерн [6] разработал двухслойную теорию, предложив более реалистичный способ описания физической ситуации на поверхности раздела. Он объединил две предыдущие модели, адаптировав компактный слой ионов, предложенный Гельмгольцем, с диффузным слоем Гуи и Чепмен, распространяющимся по объему раствора (рис.2в). В результате емкость двойного электрического слоя (ЕДЭС) ($С_{дэс}$) электрода составляет комбинацию из компактной

двухслойной емкости Гельмгольца ($C_Г$) и емкости диффузионной области ($C_{диф}$), которая может быть выражена уравнением (2):

$$\frac{1}{C_{ДЭС}} = \frac{1}{C_Г} + \frac{1}{C_{ДИФ}} \qquad (2)$$

2.1.2. Схема образования ДЭС на симметричных электродах суперконденсатора.

В базовой конструкции суперконденсатор состоит из двух электродов, изолированных от электрического контакта диэлектрической мембраной (сепаратором), проницаемой для ионов электролита (рис. 1.2.1). В элементарную ячейку, состоящую из электродов, между которыми помещается сепаратор, вводят электролит, который обеспечивает поток ионов между электродами. Для электрического контакта ячейки с источником тока используют токоприемники [2, 7, 8].

Исходя из механизма возникновения заряда в электрохимических конденсаторах, СК обычно делятся на два типа: электрохимические конденсаторы с двойным электрическим слоем (ЭКДЭС) и псевдоемкостные конденсаторы [9]. Как показано на рисунке 2.1.2.1, в ЭКДЭС электрический заряд накапливается на границе раздела электрод/электролит. В ходе зарядки и разрядки в ЭКДЭС не протекают электрохимические реакции: накопление заряда является чисто физическим процессом.

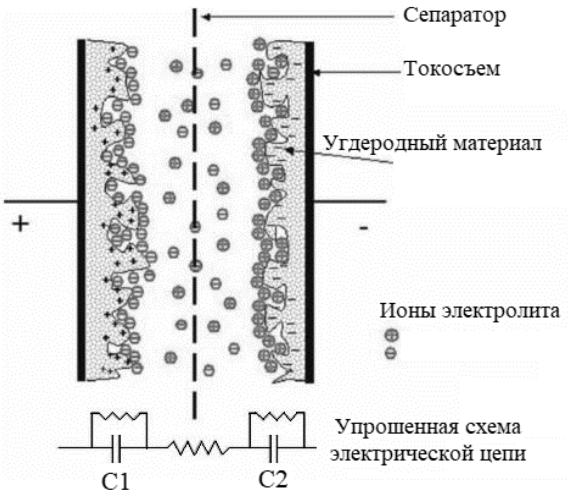


Рис.2.1.2.1. Схема двойного электрического слоя в его заряженном состоянии [10].

Каждая часть СК - электрод/электролит представляет собой конденсатор, и, следовательно, упрощенная эквивалентная схема полного устройства может быть представлена двумя последовательно соединенными конденсаторами, как показано на рисунке 2.1.2.1 [10], а общая емкость С, выраженная уравнением (3) [1, 2, 9] в основном контролируется электродом с наименьшей емкостью:

$$1/C = 1/C_{анод} + 1/C_{катод} \qquad (3)$$

Максимальная энергия, накапливаемая на поверхности электродного материала, определяется по формуле:

$$E = \frac{1}{2} CU^2 \qquad (4)$$

где *C*- емкость в фарадах (Ф), *U*- максимальное напряжение на ячейке СК. Как видно из формулы, энергия, запасенная в ячейке суперконденсатора, зависит от емкости электродов, и пропорциональна квадрату напряжения. В зависимости от типов используемых электролитов разной природы диапазон рабочих напряжений может меняться от 1 В до 3-4 В, что значительно влияет на количество запасенной энергии в СК.

2.2. Электролиты

В настоящее время в СК используются три типа электролитов. Это водные, органические электролиты и ионные жидкости. В двух первых электролитах используются водные и органические растворители, а в ионных жидкостях вообще отсутствуют растворитель [11-13]. Параллельно с классическими типами электролитов, существуют и еще продолжают разрабатываться электролиты других типов, представляющие собой жидкости, гель-полимерные, твердые или квазитвердые тела и редокс-активные электролиты [14-16]. Ниже представлена схема классификации электролитов.

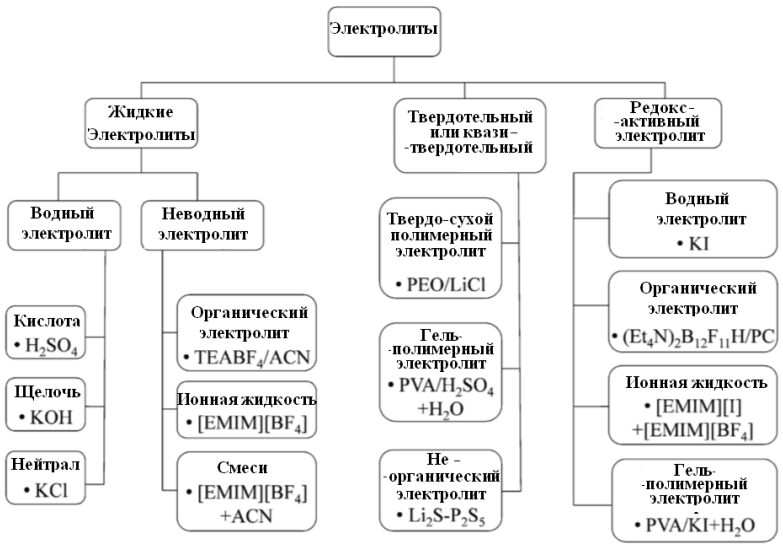


Рис. 2.2.1. Классификация электролитов для суперконденсаторов [14-16].

2.2.1. Водные электролиты

Водные электролиты наиболее часто используются в виде 1М растворов солей, 1 М растворов серной кислоты или 6М растворов КОН [17]. Они проявляют, высокую проводимость (к примеру, 0.8 См/см для 1 моль/л H_2SO_4, 0.6 См/см для 6М КОН при 25 °С), что как минимум на порядок выше проводимости органических электролитов и ионных жидкостей. Как, например, для соли тетраэтиламмония тетрафторбората ($TEABF_4$) в пропиленкарбонате проводимость равна 0,02 См/см, а для ионных жидкостей она равна 0,01 См/см. Поэтому суперконденсаторы на основе водных электролитов обладают низким внутренним сопротивлением, и, следовательно, лучшими электрофизическими характеристиками. Критериями выбора водных электролитов обычно являются размеры не гидратированных и гидратированных катионов и анионов, а также подвижность ионов, которая влияет не только на ионную проводимость, но также на удельную емкость. К сожалению, применение водных электролитов ограничено из-за низкого электрохимического окна воды, составляющего всего 1,23 В. В тоже время, чем шире окно напряжения, тем выше значения удельной энергии и мощности. Кроме кислотных и щелочных электролитов, часто используются нейтральные электролиты, обладающие более широким окном напряжения порядка 2,0-2,3 В, меньшим коррозионным действием и большей безопасностью [18-20]. Типичными проводящими солями в нейтральных электролитах являются соли лития (LiCl, Li_2SO_4 и $LiClO_4$), натрия (NaCl, Na_2SO_4 и $NaNO_3$), калия (KCl, $K2SO_4$ и KNO_3), кальция ($Ca(NO_3)_2$) и магния ($MgSO_4$). Среди нейтральных электролитов наиболее используемыми являются растворы соли Na_2SO_4, которые очень перспективны при использовании их в СК с псевдоемкостными электродами (особенно на основе MnO_2).

2.2.2. Органические электролиты

Применение органических электролитов позволяет расширить окно напряжений до 5В, что дает возможность повысить удельную энергию суперконденсатора, позволяет использовать относительно дешевые материалы (например, алюминий) в качестве токосъемов и элементов корпуса, что для водных электролитов неприемлемо. Стандартный классический органический электролит состоит из проводящих солей (например, $TEABF_4$), растворенных в ацетонитриле (AN) или пропиленкарбонате (PC) [21, 22]. Использование вышеперечисленных солей связано с их хорошей растворимостью и электропроводностью в этих растворителях. Выбор того или ионного растворителя зависит от цели и условий применения СК. Электролиты на основе AN обладают более высокой электропроводностью, чем в PC, хотя диапазон рабочих температур для

электролитов на основе PC шире, и этот растворитель менее токсичен по сравнению с ацетонитрилом.

2.2.3. Ионные жидкости

Ионные жидкости (ИЖ) это соли, находящиеся при комнатной температуре в жидком состоянии, в которых отсутствует сольватная оболочка [13]. ИЖ в качестве электролитов для суперконденсаторов имеют несколько преимуществ по сравнению с растворами солей. Эти преимущества выражаются в таких свойствах как, высокая термическая (до 300 ^{0}C), химическая и электрохимическая стабильность, невоспламеняемость, зависящая от комбинации катионов и анионов [19, 23]. К тому же, физические и химические свойства ИЖ можно изменять благодаря большому (практически неограниченному) разнообразию комбинаций катионов и анионов [24]. Можно также подбирать характеристики электролита под определенные условия эксплуатации и получать СК с высоким рабочим напряжением, широким диапазоном рабочих температур и низким внутренним сопротивлением, от которого зависит ионная проводимость и т.д.

2.3. Свойства углеродных материалов для электродов суперконденсаторов

Основной частью СК являются электроды, или точнее, материалы из которых они изготовлены. Как было указано выше, основным материалом для электродов является главным образом углеродные материалы и композиты на его основе. Применение разных типов углеродных материалов в его разных модификациях, таких как активированные угли [3, 20, 25, 26], углеродные нанотрубки (УНТ) [27-30], графены [31-33], углеродные материалы, полученные путем обработки карбидов[34-37], углеродные материалы на цеолитовой подложке [38-40], углерод с луковичной структурой [41, 42] обусловлено их хорошей электропроводностью, химической инертностью, высокой удельной поверхностью, уникальными поверхностно активными группами, структурой пор и распределением их по размерам (рис.2.3.1). Использования того или иного типа углеродного материала в качестве электродов для суперконденсаторов имеет некоторые ограничения. Эти ограничения обусловлены свойствами материала, сложностью его получения и, конечно, его стоимостью. Например, углеродные нанотрубки (УНТ) являются хорошим материалом для электродов для увеличения плотности энергии СК, с учетом их уникальной трубчатой пористой структуры и превосходных электрических свойств. Однако, высокая стоимость производства в значительной степени ограничивает более широкое их применение [43]. Графен, как двумерная углеродная наноструктура, обладает преимуществами, благодаря большой площади поверхности и высокой

проводимости, но при изготовлении электродов он легко комкается [44]. Луковицевидный углерод легко доступен для ионов, что обеспечивает высокую проводимость, но он обладает ограниченной емкостью (~ 30 Ф/г) [41]. Трехмерные углеродные структуры, такие как активированный уголь и углеродный материал, приготовленный по шаблону, являются перспективными материалами из-за их большой площади поверхности и развитой системой пор (рис.2.3). Однако они проявляют низкую удельную емкость благодаря наличию значительного количества микропор и относительно низкой проводимости при высоких плотностях тока [45].

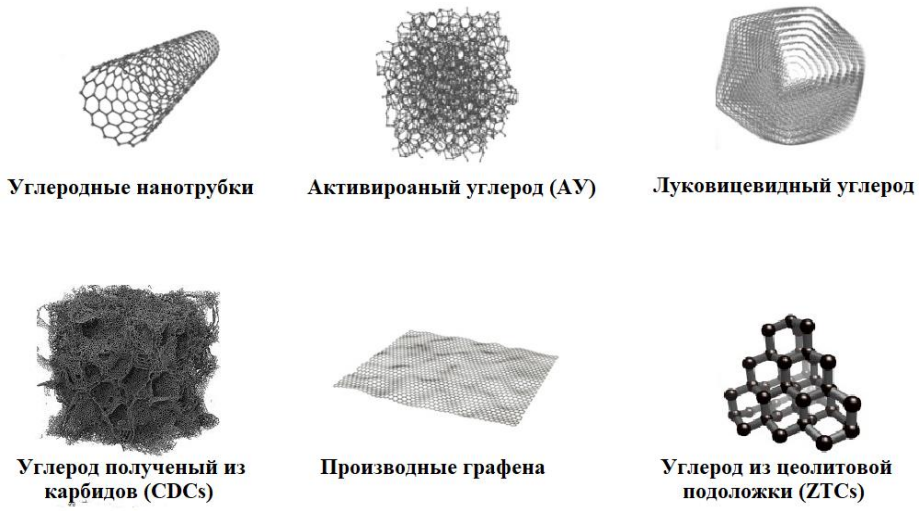


Рис.2.3.1. Разновидности структурных моделей углеродных материалов.

Однако на данный момент практически во всех коммерческих суперконденсаторах применяются электроды из порошков активированных углей с высокоразвитой поверхностью, благодаря их относительно низкой стоимости и высокой стабильности в процессе эксплуатации [8]. Ведутся также исследования по изготовлению активированных углей из биологических отходов, а также органических отходов производства [46-52]

2.3.1. Влияние структуры, размера пор, и их распределения по размерам, а также общей площади поверхности на электрохимические свойства суперконденсаторов.

Одним из основополагающих факторов, влияющих на емкость конденсатора ДЭС являются, удельные поверхностные характеристики углеродного материала. Без сомнения, высокая удельная поверхность является одной из самых важных свойств СК. Углеродные материалы с большой удельной поверхностью могут хранить больше энергии на единицу массы. Но на практике оказывается, что корреляция между электрической

емкостью и удельной поверхностью не всегда пропорциональна. Здесь немаловажную роль играет также распределение пор по размерам, структура и форма пор.

Для понимания кинетики адсорбции ионов на поверхности углеродных материалов затрачено много усилий. Например, авторами работы [53] была выявлена корреляция между адсорбцией газа (N_2) и электрической адсорбцией ионов разного размера в разных средах. В цитируемой работе в основном изучали структурное изменение электродного материала, и изучалось изменение пористой структуры в зависимости от времени активации с использованием адсорбции газа и электрической адсорбции ионов. Было установлено, что с увеличением времени активации происходит увеличение, как удельной поверхности, так и размеров пор. Показано также, что молекулы адсорбтивов, присутствующие в порах, соизмеримых или немного превышающих их размеры, проявляют намного более сильные взаимодействие, чем на ровной поверхности. Это хорошо иллюстрируется, изотермой адсорбции, нормированной к общему объему пор. (Рис.2.3.1.1). Чем больше крутизна кривой, тем большее взаимодействие между стенками пор и молекулой адсорбтива.

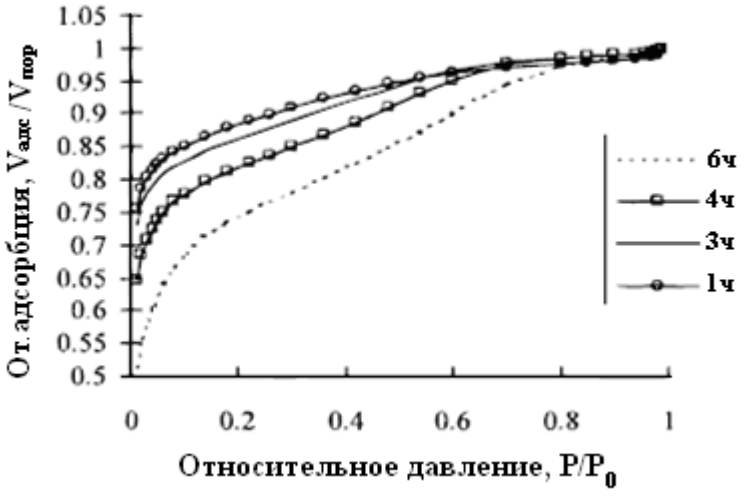


Рис.2.3.1.1. Нормированная изотерма адсорбции N_2 углеродного материала при разных временах активации углеродного материала 1, 3, 4, и 6 часов.

Важной особенностью цитируемой работы было также установление соответствия между размером ионов и средним размером пор. В работе [53] для интерпретации данных был применен метод оценки взаимодействия ионов со стенками пор вблизи так называемой «точки нулевого заряда» (т.н.з). При потенциале, близком к т.н.з., из-за отсутствия электростатического взаимодействия ион-поверхностное взаимодействие минимально. Образец, с меньшим размером пор, показывает большую удельную емкость, по сравнению с образцом с большим размером пор. Это свидетельствует о том, что, если

поры становятся значительно больше размера иона то, вследствие отдаленности стенок пор экстра (дополнительное) взаимодействие исчезает (рис.2.3.1.2).

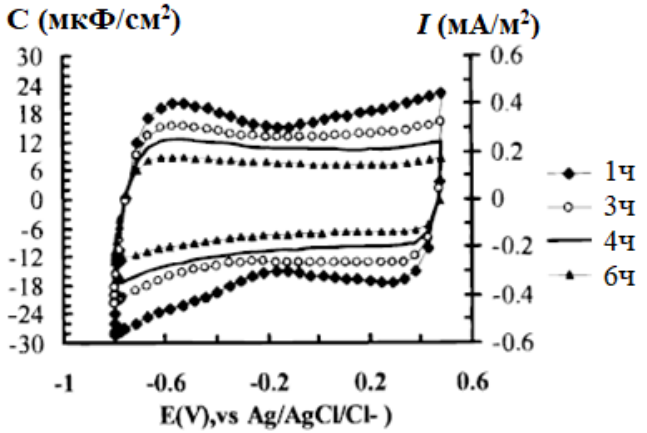


Рис. 2.3.1.2. Кривые циклической вольтамперометрии электродных материалов (разные времена активации) при 2 мВ/с в водном 0,2 М растворе NaCl.

Авторами работ [54, 55] сделаны попытки найти соответствие между емкостью двойного электрического слоя (ЕДЭС) и площадью поверхности углеродного материала, вычисленную по методу БЭТ и методом теории функционала плотности (DFT) [54]. Найдено, что емкость, выраженная на единицу веса углеродного материала, увеличивается по мере роста поверхности пористых углеродов. Однако в ряде случаев нет линейной зависимости между удельной электрической емкостью и удельной поверхностью [54].

Некоторые авторы [55-57] подчеркивают, что ключевую роль для хорошей работоспособности конденсаторов с ДЭС играет распределение пор по размерам.

В работе [58] исследован ряд образцов углеродного материала с разным распределением пор по размерам, то есть с разной долей микро и мезопор в двух разных электролитах. Из полученных данных выявляется, что для образцов с долей мезопор равным 77-87 % от общей, емкость ДЭС низкая и, что избыточное количество мезопор, сопровождаемое снижением площади поверхности, не является оптимальным для хранения электрического заряда.

Для активированных углей с площадью поверхности до 1000 $м^2/г$, удельная емкость растет при увеличении площади поверхности, вычисленной по методу БЭТ. Из выше указанного значения линейная связь между удельной поверхностью и удельной емкостью не наблюдается. Из этого следует, что кроме удельной поверхности существуют и другие факторы, влияющие на емкость электродов.



Рис. 2.3.1.2. Удельная емкость в кислой и щелочной среде как функция площади поверхности по BET для активированных углей: ▲ - 6 М КОН, ○ - 1М H_2SO_4

Максимальное значение емкости для мезопористой фракции достигается при объеме мезопор равным 50% от общего количества пор.

На рисунке 2.3.1.3, приведен график линейной зависимости отношение общей емкости и площади поверхности мезопор (C/S_{meso}) от отношения площади поверхности микро и мезопор (S_{mic}/S_{meso}), вычисленной по формуле:

$$C = C_{дэс}^{мезо} S_{мезо} + C_{дэс}^{мик} S_{мик} \qquad (1)$$

$$C/S_{мезо} = C_{дэс}^{мезо} + C_{дэс}^{мик} S_{мик} \qquad (2)$$

Из графика видно, что емкость ДЭС на единицу площади поверхности мезопор ($C_{ДЭС}^{мезо}$) отличается от емкости ДЭС на единицу площади поверхности микропор ($C_{дэс}^{мик}$).

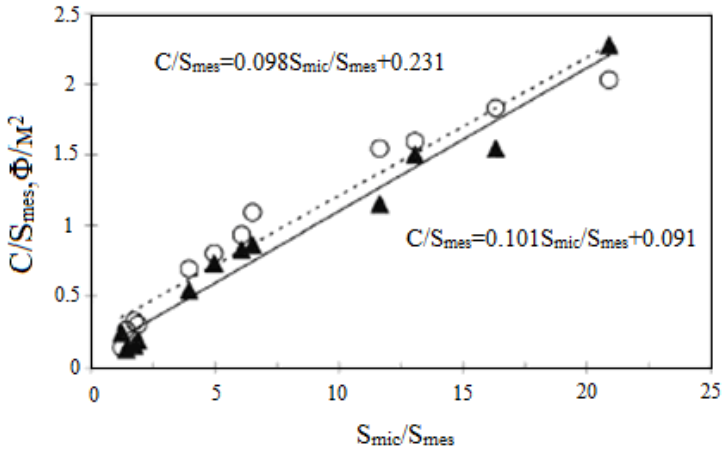


Рис.2.3.1.3. График C/S_{meso} как функция от $S_{мик}/S_{мезо}$ для активированных углей.

Вычисленная таким путем удельная емкость, приходящаяся на микро и мезопор, показывает, что емкость, приходящаяся на микропоры, не зависит от природы электролита. Она и для 1 М H_2SO_4 и для 6 М КОН электролитов имеет примерно одно и тоже значение. Но доля емкости, приходящаяся на фракцию мезопор, для 1 М H_2SO_4 в два раза больше, чем для 6 М КОН. Авторы связывают это со структурой пор углеродного материала, который по-разному взаимодействует с электролитами.

Анализ электрохимических характеристик образцов из углей в разных электролитах показывает, что заполнение пор может быть оптимальным, если размер пор близок к 0,7 нм для водных (6 М КОН, 1М H_2SO_4) и 0,8 нм для органического (TEA BF_4 в ацетонитриле) электролитов, соответственно [59]. С увеличением размера пор наблюдается снижение удельной емкости (рис. 2.3.1.4).

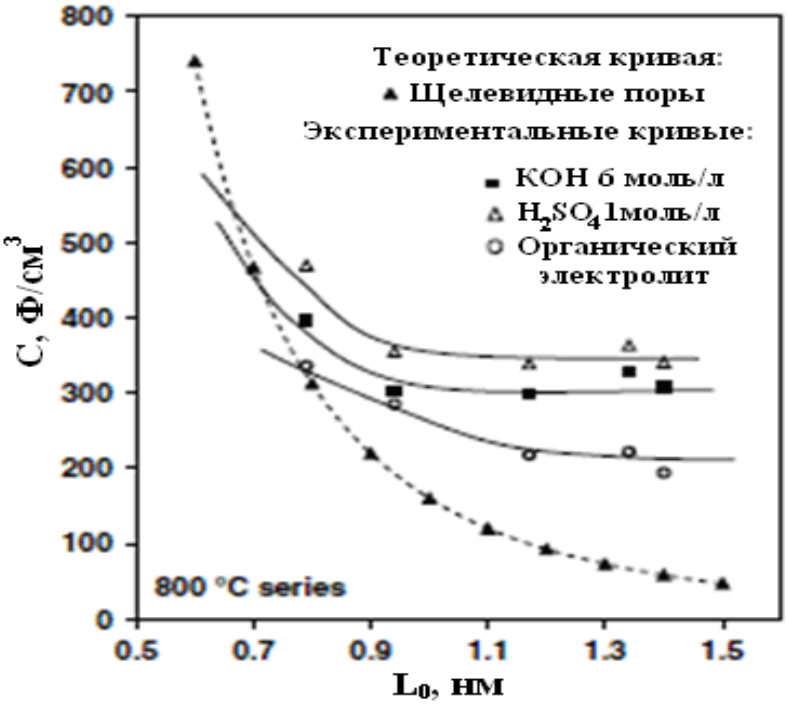


Рис. 2.3.1.4. Взаимосвязь между теоретической и экспериментальной удельной емкостью серии активированных углей, и средними размерами пор в водном и органическом электролитах. 800 °C series- означают, что образцы (углеродные материалы) активировались при 800°C [59].

Размеры пор, а также распределение их по размерам – одно из важных показателей углеродных структур при образовании двойного электрического слоя.

Авторами работы [34] было обнаружено, что при увеличении площади поверхности и среднего размера пор углеродных материалов, полученных из карбидов, наблюдается незначительное изменение времени релаксации τ_0 (минимальное время

необходимое для разряда всей энергии конденсатора с эффективностью >50%), а также снижению емкости. По аналогии с прежними представлениями снижение времени релаксации и увеличение емкости должно было бы происходить при увеличении размера пор и их удельной площади поверхности.

Казалось бы, отсутствие прямой зависимости между удельной электрической емкостью и площадью удельной поверхности в углеродных материалах с большой удельной площадью поверхности должно быть связано с развитием площади поверхности недоступной для ионов электролита, из-за маленьких размеров пор. Однако тут наблюдается иное явление, связанное с тем обстоятельством, что увеличение площади поверхности происходит за счет увеличения диаметра пор.

На рисунке 2.3.1.5., показана тенденция спада емкости, когда размер пор уменьшается до 1 нм. Дальнейшее снижение этого показателя приводит к резкому увеличению емкости. Эти данные основаны на результатах, полученных на разных углеродных материалах. Они показывают, что эффект влияния размеров пор на удельную емкость не зависит от типа углеродных материалов.

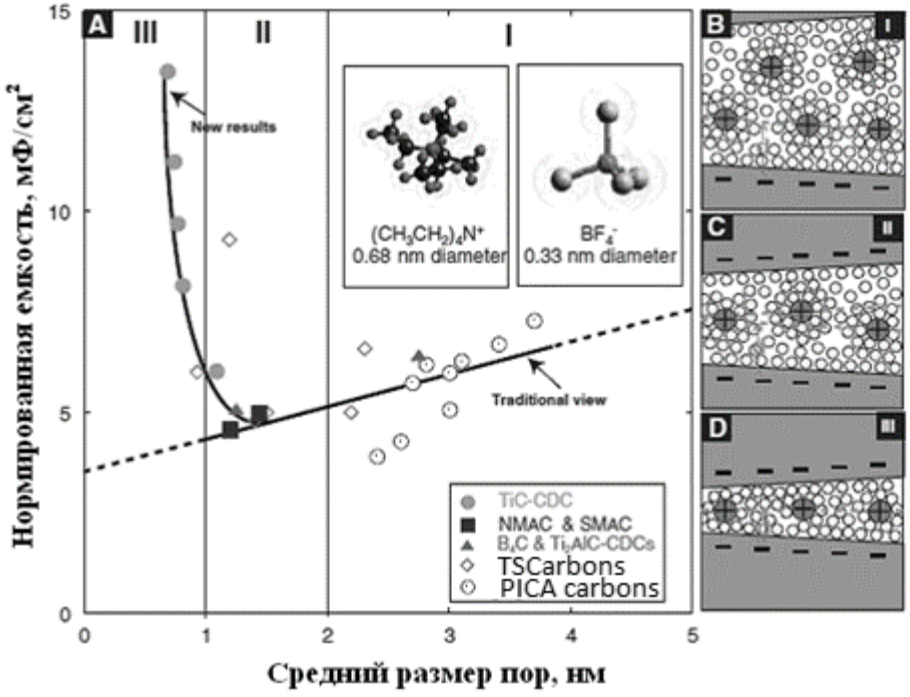


Рис. 2.3.1.5. Зависимость удельной емкости от размера пор. Разные формы точек на рисунке указывает на разновидность углеродных материалов [34]

Одним из немаловажных факторов, влияющим на величину удельной емкости является состояние ионов внутри пор, то есть проникновение их в поры происходит с сольватной оболочкой или без нее. На примере углеродных материалов, полученных из

карбидов, авторами работы [60], было показано, что в зависимости от типа и состояния иона внутри пор, удельная емкость может существенно отличаться. Из рисунка 2.3.1.6., видно, что емкость ДЭС имеет разное значение в зависимости от размера пор для анионов (A^-) и катионов (K^+).

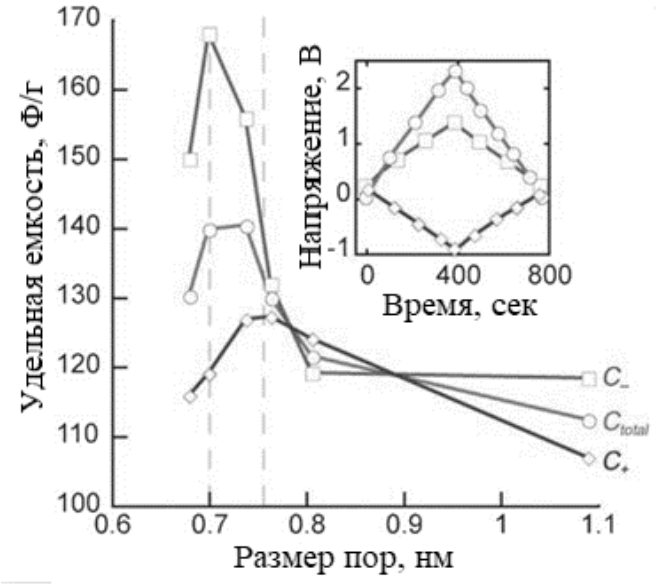


Рис. 2.3.1.6. Зависимость удельной емкости от размера пор [60].

Положительный электрод (анионная адсорбция) имеет относительно постоянную емкость ДЭС в диапазоне размера пор между 0,8-1,1 нм. Меньше 0,8 нм наблюдается скачок емкости. Для катионов на отрицательном электроде такой эффект незначительный. Авторы указывают, что это явление обусловлено существованием пор, размеры которых меньше размера ионов. Увеличение емкости они связывают в основном с энергией сольватации-десольватации ионов при проникновении их в поры, а также небольшим расстоянием между стенками пор и наличием ионов без молекул растворителя (десольватированных ионов), что может приводить к увеличению плотности заряда на поверхности электрода.

В работе [61] представлены исследования поведения заряженных электродов в течение продолжительного времени в области повышенных температур. Зарядка электродов при повышенной температуре способствует десольватации ионов, тем самым, облегчая проникновение ионов в маленькие поры. Авторы здесь показывают механизм адсорбции катиона (TEA^+) в микропоры (1-2нм и ниже 1нм) в зависимости от времени зарядки электрода (медленный заряд-разряд). При таком режиме наблюдается проникновение катиона в микропору, которая называется катионной ловушкой. Было показано, что емкость отрицательного электрода (при попадании катиона в ловушку) зависимости от длительности хранения заряда падает. Подобное явление можно

наблюдать при длительном циклировании электрода. Поляризация отрицательных электродов ячеек с ДЭС может способствовать проникновению десольватированного или частично десольватированного катиона, в небольшие микропоры углеродных электродов. Выход катионов из ловушки в микропорах может происходить только при высоких положительных потенциалах, поскольку сильное отталкивание между стенками пор и катионом необходимо для эффективного преодоления активационного барьера, чтобы высвободить сильно адсорбированный ион из маленькой поры. Сравнение емкостей исходных электродов, электродов после захвата катионов и, наконец, после выхода катионов из ловушек под действием электрохимических сил, предполагает наличие сложного механизма допирования неупорядоченных атомов углерода катионами TEA^+, включая их адсорбцию на внешних и краевых участках графеновых кластеров – основных элементов неупорядоченных углей, из которых построена их характерная структура, напоминающая структуру карточных домиков. Ниже на рисунке 2.3.1.7., приведена модель катионной ловушки в микропорах углеродного материала.

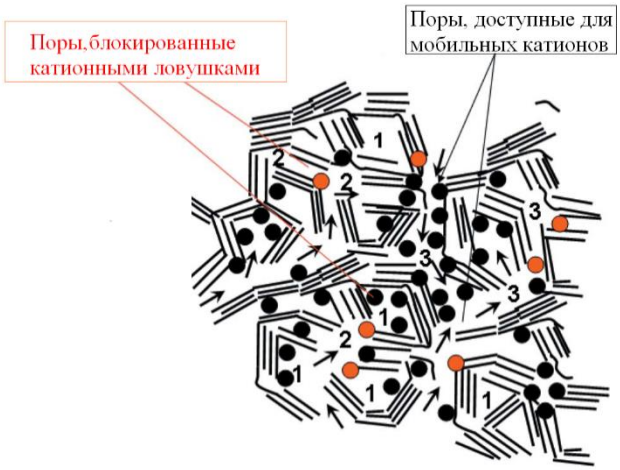


Рис. 2.3.1.7. Модель катионной ловушки в микропорах [61].

Так как, механизм хранения заряда различен в микропорах и мезопорах: средний размер пор вряд ли может быть использован для понимания механизмов накопления заряда, если углеродные материалы имеют большое количество микро, мезо и макропор.

Авторами работы [62] при изучении кривых циклической вольтамперометрии нанопористого углеродного материала с размерами пор меньше 1 нм в качестве активного электродного материала в электролите на основе тетрафторбората тетраэтиламмония выявлена необычная особенность, проявляющаяся в уменьшении емкостного тока при увеличении напряжения (рис. 2.3.1.8).

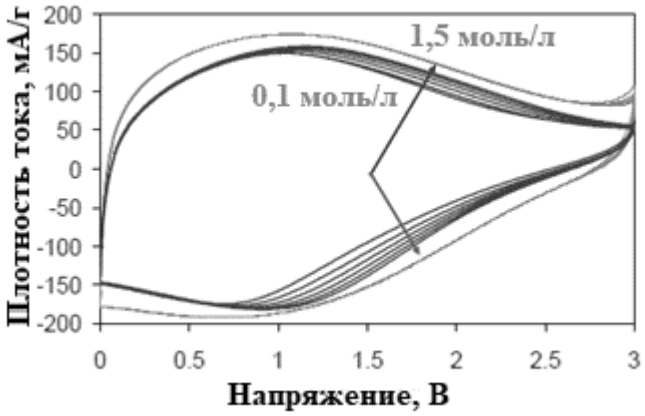


Рис. 2.3.1.8. Циклические вольтамперограммы образца РС со скоростью развертки 5мВ/с при использовании 1,5 моль/л и 0,1 моль/л электролита на основе соли тетрафторбората тетраэтиламмония ($TEABF_4$) [62].

Этот эффект отрицательно сказывается на получении необходимой энергии, потому что диапазон используемого напряжения сужается. Иногда такой вольтамперометрический отклик связывают с истощением концентрации соли в электролите, который называется «голоданием электролита» [63, 64]. Напряжение «голодания электролита» зависит от концентрации электролита, его объема и массы электродов. Но спад тока при работе с 1,5 М раствором электролита, не может быть причиной недостаточной концентрации электролита. Эффект уменьшения емкостного тока дополнительно наблюдался при использовании 0,1 М раствора. Авторами это явление объясняется тем, что доступная поверхность электрода полностью заполняется ионами при напряжении, ниже напряжения разложения электролита. Если это так, то дальнейшее увеличение напряжения бесполезно, поскольку не позволяет увеличить заряд.

При использовании нанопористых углеродов с широким распределением пор (от 1 нм и выше) такого механизма «голодания» для ионов тетрафторбората тетраэтиламмония не отмечено. Наблюдается оно лишь в том случае, когда производят замену соответствующей соли другими солями этого же семейства с разными размерами катионов. Было обнаружено, что с увеличением размеров катионов происходит спад емкостного тока при напряжениях ниже напряжения разложения электролита (рис. 2.3.1.9).

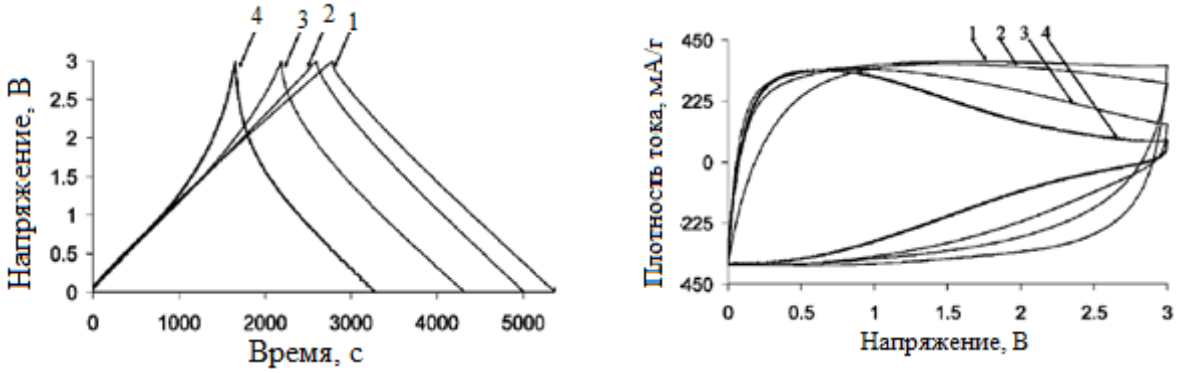


Рис. 2.3.1.9. Гальваностатический заряд-разряд при плотности тока 80 мА/г, и циклическая вольтамперограмма при 5 мВ/с для углеродного материала с распределением пор между 1 нм и 1,5 нм. Последовательность номеров (1,2,3,4) на кривых соответствуют увеличению размера катиона [62].

Спад емкостного тока при малых напряжениях для катионов зависит от длины алкильных заместителей: длинные алкильные заместители занимают большую поверхность внутри пор, что может привести к насыщению межфазного заряда при меньших напряжениях, чем для коротких алкильных заместителей (рис. 2.3.1.10).

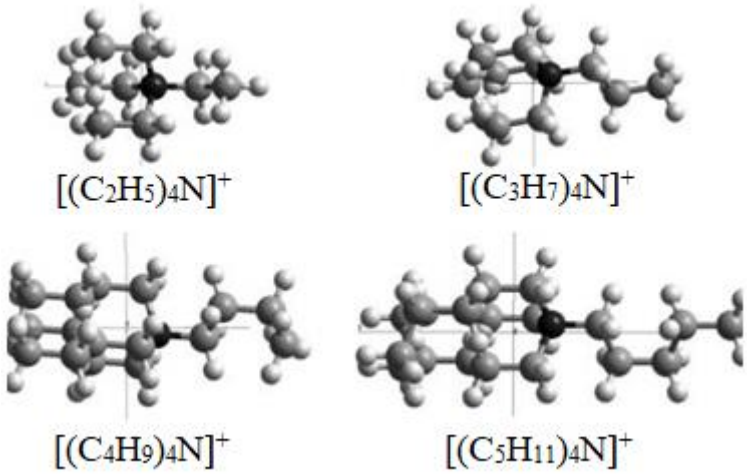


Рис. 2.3.1.10. Трехмерная модель катионов электролитов [62].

Таким образом, для некоторых нанопористых углей совпадение между размером пор и размером ионов электролита может приводить к активному насыщению пор в окне напряжения электролита. В электролитах на основе тетраалкиламмония это происходит, когда доступная площадь поверхности для катионов недостаточно развита, а напряжение насыщения ниже из-за большей длины алкильных заместителей катиона.

Динамику адсорбции электролита в поры электрода при приложении электрического поля, а также при его отсутствии, продемонстрировано с помощью метода ЯМР-сигналов на атомах ^{13}C и ^{11}B [66, 67]. Важная особенность этих сигналов состоит в

том, что ЯМР-сигналы молекул, адсорбированных между слоями графена, сдвигаются примерно на -6 ppm по сравнению с их свободно движущимися аналогами из-за диамагнитных вкладов кольцевых токов в графеновых слоях. Используя это явление, авторы работ [66, 67] пролили некоторый свет на понимание динамики адсорбции молекул электролита в электродах суперконденсатора, адсорбированных активированными углями.

В работе [65], исследован ряд закономерностей касающихся адсорбции молекул электролита в матрице углерода. Исследования касались анализа спектров ЯМР-сигналов, исходящих от ионов ^{+}TEA и $^{-}BF_4$, а также молекул самого растворителя (AN). Было показано, что спектры ЯМР электродов могут дать информацию относительно концентрации анионов, катионов или оставшихся молекул растворителя внутри, или вне пор углеродного материала. Обнаружено, что катион TEA^+ имеет тенденцию спонтанно адсорбироваться в между слоями графена. Ниже представлен рисунок спектров ^{13}C ЯМР-сигналов двух разных электродов, пропитанных электролитом, содержащим изотоп ^{13}C.

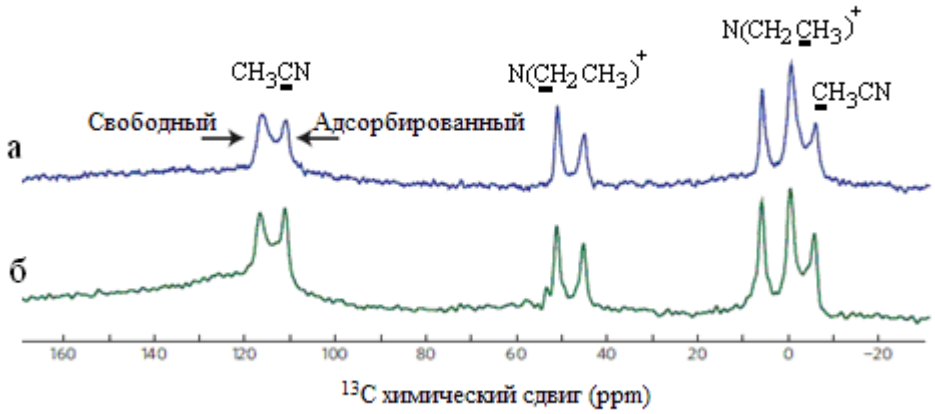


Рис. 2.3.1.11. Спектры ЯМР-сигналов углерода двух разных электродов (а-Carbon A, б-Carbon B), пропитанных электролитом, содержащим изотоп ^{13}C [65].

Аналогичные спектры ЯМР были получены на заряженных электродах, а также на электродах после цикла заряда/разряда. Было обнаружено, что внутри положительного электрода все большее количество катионов заменяются анионами, когда напряжение увеличивается от 0 до 2,7 В, а количество растворителя остается почти постоянным. Фактически, большие катионы TEA^+ постепенно заменяются меньшими BF_4, тем самым, оставляя некоторое пространство для размещения молекул AN. На отрицательном электроде ацетонитрил должен быть исключен, так как входящие катионы TEA^+ имеют больший размер, чем уходящие анионы BF_4 (рис. 2.3.1.12).

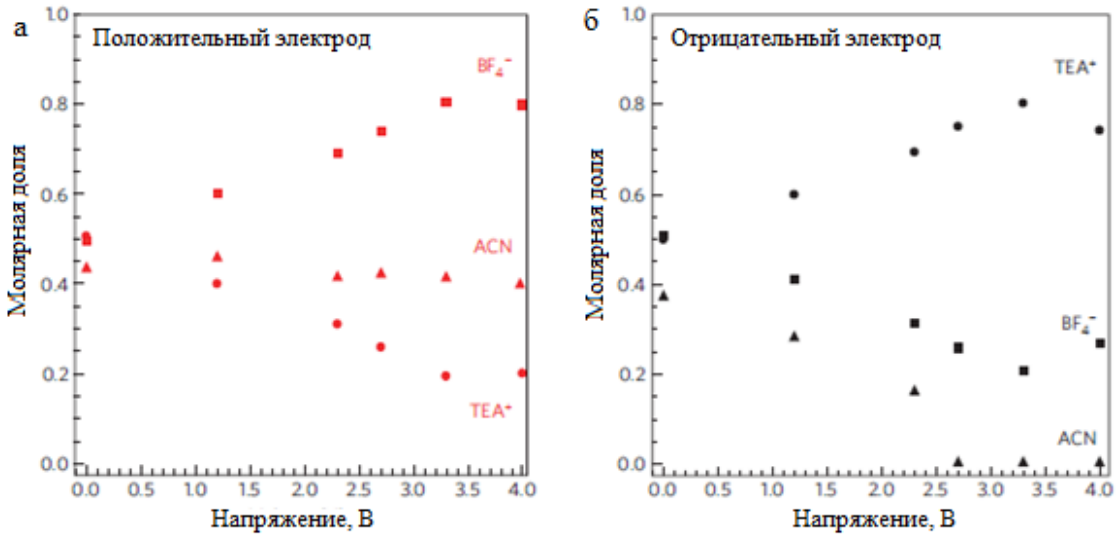


Рис. 2.3.1.12. Соотношение составов электролита в углероде в зависимости от приложенного напряжения [65]

При заряжении суперконденсаторов происходит реорганизация электролита, и избыток катионов или анионов между слоями графена компенсирует электронный заряд. В одном типе углеродного материала избыток катионов или анионов может достигать отношения 95/5 при напряжении 4,0 В, тогда как конденсаторы с другим углеродным материалом проявляют признаки деградации. Это прямо показывает, что для одного и того же электролита структура углеродного материала влияет на организацию электролита и работоспособность суперконденсатора.

Отметим, что факторами, влияющими на электрохимические свойства суперконденсаторов, кроме удельной поверхности играют роль и другие особенности структуры электродов. Многочисленные эксперименты позволяют утверждать, что геометрия пор, их размер и распределение по поверхности электродов вносят основной вклад в электрохимические свойства суперконденсатора.

Результаты экспериментов, проводимых на разных типах углеродных материалов [34, 58, 66] показывают, что при размерах пор соответствующих размеру ионов, емкость возрастает почти двукратно. Было сделано много теоретических расчетов по объяснению этого явления [67, 68], но большинство расчетов не подтверждают экспериментальные данные, свидетельствующие об увеличении емкости.

Наиболее убедительное теоретическое объяснение феномена резкого увеличения емкости в порах 0,7-0,8 нм привели авторы работы [69]. Расчеты методом молекулярной динамики показали, что в нанопорах щелевидной формы, возможно увеличение емкости

(по сравнению с плоским электродом) для 1-этил-3-метилимидазолия (EMIM) –бис-трифторметилсульфонил имида (TFSI) – ионного жидкого электролита (рис. 2.3.1.13).

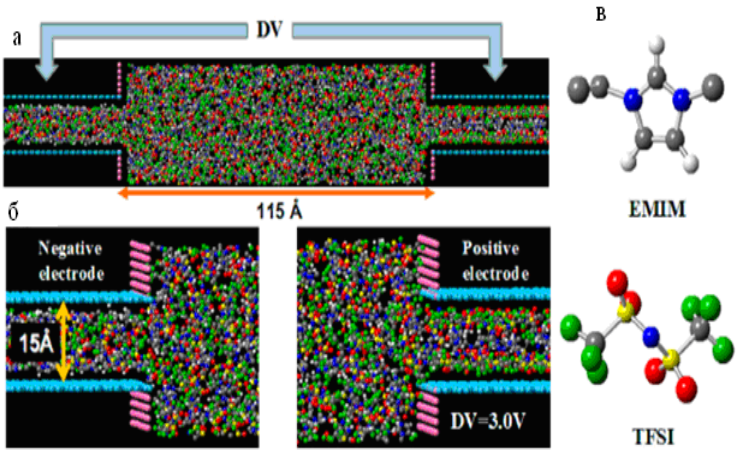


Рис. 2.3.1.13. (а, б) Снимок молекулярной динамики: атомы на поверхности – синий цвет — это проводящий углерод; розовый цвет это непроводящий (незаряженный) углерод. (в) Химическая структура ионов: (в) 1-этил-3-метилимидазолия (EMIM); и бис(трифторметилсульфонил) имид (TFSI) [69].

Это увеличение емкости является результатом быстрого разделения зарядов внутри нанопор из-за резкого вытеснения из пор ионов одного знака другими, что поддерживает повышенную плотность противоионов за счет сильного экранирования электростатического взаимодействия проводящей стенки поры.

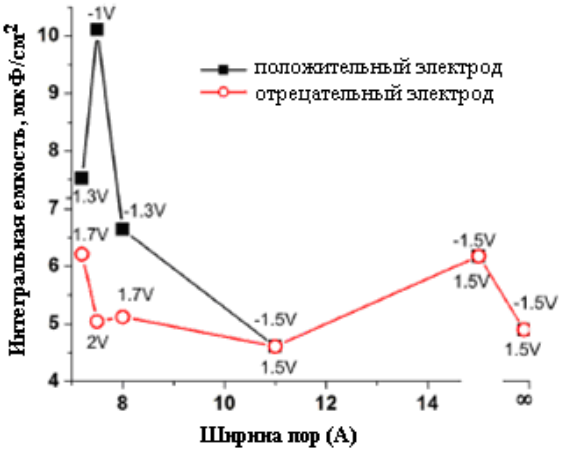


Рис. 2.3.1.14. Зависимость интегральной емкости от ширины пор для положительного и отрицательного электродов при приложенном напряжении между электродами 3 В [69].

Из данных, приведенных на рисунке 2.3.1.14, видно, что увеличение емкости является весьма асимметричным, то есть увеличение емкости происходит только на

отрицательном электроде. Для отрицательно заряженной поры шириной 0,75 нм интегральная емкость на 100% больше, чем на плоской поверхности; однако на положительном электроде увеличения почти не наблюдается. Авторы работы [73] полагали, что асимметричность общей емкости может быть связана с эффектом экранирования. Они подтверждают теорию, изложенную в работе [73], о том, что в субнанопорах энергия электростатического отталкивания одноименных зарядов меньше, чем в свободном пространстве, и поэтому, при увеличении напряжения происходит плотная упаковка ионов одного знака и быстрое удаление из поры иона другого знака (рис. 2.3.1.15).

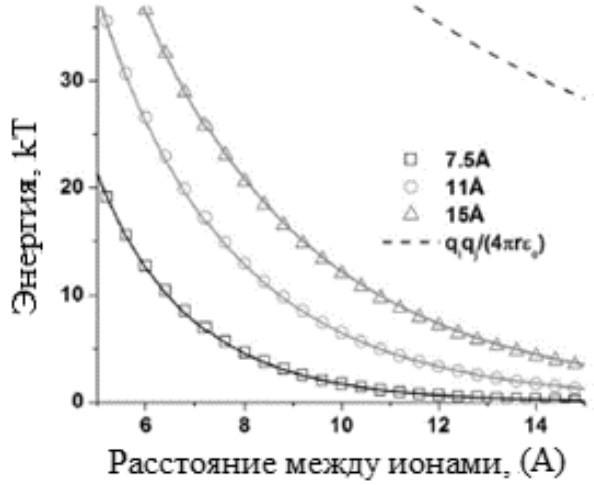


Рис. 2.3.1.15. Зависимость полной электростатической энергии взаимодействия между двумя EMIM ионами как функция расстояния между ними внутри графеновой плоскости при отсутствии других ионов [73].

При такой плотной упаковке ионов, должно было бы происходить симметричное увеличении емкости, как в области отрицательного, так и в области положительного электродов. Авторы этой работы предположили, что структура и состав электролита внутри нанопор, а также увеличение емкости и форма кривых дифференциальной емкости сильно зависят от структуры иона и тонкого баланса ионно-поверхностных и ион-ионных взаимодействий.

2.3.2. Влияние функциональных групп на поверхности углеродного материала на электрохимические свойства суперконденсаторов

В дополнение к развитой поверхности, влияющей на электрохимические свойства СК, свой вклад в энергоемкость вносят также различные поверхностные функциональные группы. К ним относятся кислородосодержащие группы, а также группы, в состав которых входят азот, бор, фтор, хлор и другие гетероатомы. Функциональные группы возникают в

местах дефектов углеродного материала, где сконцентрированы вакантные реакционноспособные места, обладающие окислительно-восстановительными свойствами

Наличие разных типов функциональных групп влияет на электрохимические свойства не одинаково. Первые исследования по влиянию функциональных групп на адсорбцию ионов были сделаны в работе [70]. В указанной работе описывается феномен удаления катионов под действием отталкивания водородных дипольных групп на поверхности углерода. Это явление противоположно явлению отталкивания аниона кислородными дипольными группами на поверхности углерода, которое происходит в диапазоне потенциала нулевого заряда (ПНЗ-(PZC). В этой точке потенциала, количество катионов и анионов приблизительно одинаково при отсутствии внешнего электрического поля

ля оценки влияния дипольных групп были изготовлены электродные материалы, содержащие исключительно *C-H* группы, которые имеют положительный заряд на водороде. Методом циклической вольтамперометрии было показано, что на аноде при отрицательном напряжении (ассиметричное циклирование) адсорбция катионов снижается. Это указывает на влияние *C-H* дипольных групп, которые относительно *C-O* групп проявляют противоположный эффект.

Для углерода с узким распределением пор (0,38-0,50 нм) и отсутствием полярных групп, проникновение ионов в поры затруднительно в том же диапазоне потенциала (от -300 мВ до +300 мВ) (рис.2.3.2.1).

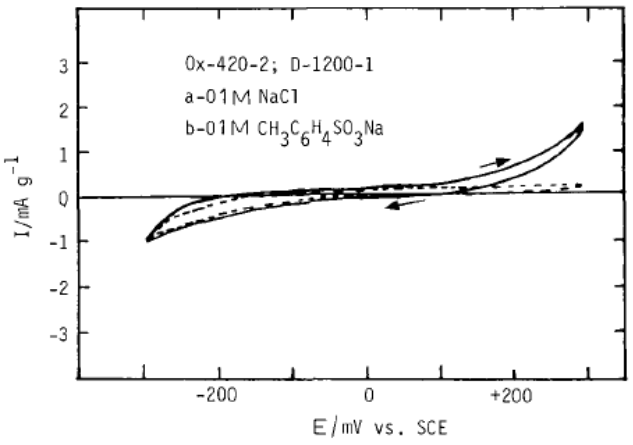


Рис. 2.3.2.1. Циклическая вольтамперограмма на активированном, углеродном электроде, не содержащем кислородных групп. Скорость развертки 5 мВ/с [70].

Адсорбция ионов увеличивается при введении С-Н группы на поверхность углеродного материала (рис. 2.3.2.2, кривая, а). Эта тенденция при последовательном

циклировании снижается, что связано с полным удалением С-Н групп с поверхности углерода (рис. 2.3.2.2, кривые б и в). С=О группы при циклировании удаляются постепенно.

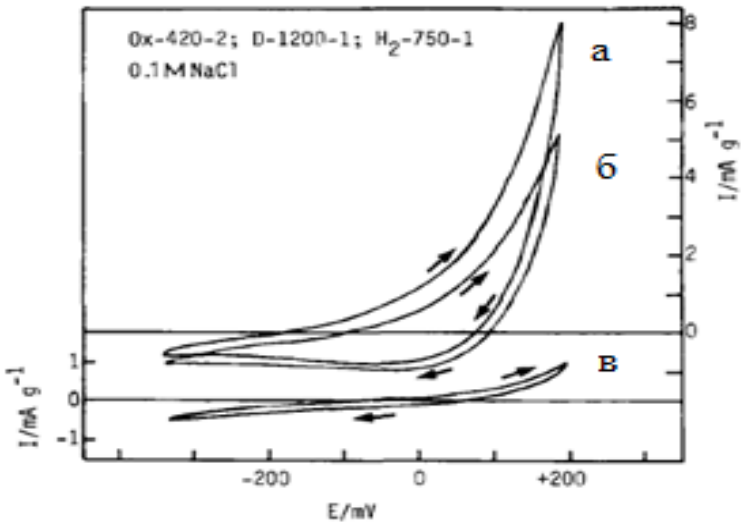


Рис. 2.3.2.2. Циклическая вольтамперометрия активированного углерода, содержащего водородные группы, и не содержащего кислородных групп: а) первый цикл - повышенная анионная емкость за счет водородных групп, б) четвертый цикл в) 35-ый цикл – уменьшение анионной емкости из-за удаления С-Н групп [70].

Асимметрия ЦВА, не связана с фарадеевскими реакциями, так как это происходит на предварительно обработанных электродах в разных диапазонах потенциала. Такое свойство присуще электродам с микропористой структурой, и исчезает при расширении пор.

При окислении углеродного материала в области умеренных температур происходит увеличение содержания кислородсодержащих групп. При этом С-Н группы не удаляются. То есть, поверхностное окисление при 300°С приводит к увеличению содержания *C=O* групп, но не влияет на изменение количества С-Н групп (рис. 2.3.2.3). Это подтверждается данными циклической вольтамперометрии, на кривых которой виден вклад обеих групп.

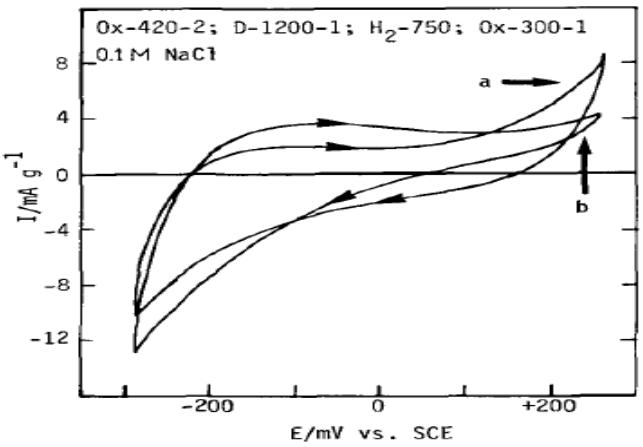


Рис. 2.3.2.3. Циклическая вольтамперограмма, показывающая увеличение катионной емкости в дополнение к анионной емкости из-за окисления углерода: а) 3-й цикл б) 35-ый цикл, свидетельствующий об удалении С-Н групп.

При дальнейшем циклировании видно изменение на положительном отрезке кривой, что свидетельствует об удалении С-Н групп.

В работе [71] приведены результаты исследования влияния функциональных групп на электрохимические свойства углеродных материалов с разным содержанием функциональных групп, при использовании водного и органического электролитов. С помощью титрования и РФА были определены количества фенилгидрооксильных и карбоксильных групп на поверхности углерода. С помощью электрохимических исследований было установлено, что по мере увеличения процентного содержания ПФГ на поверхности электродного материала, ёмкость на водных электролитах увеличивается. Большой вклад в увеличение емкости, в основном, дают фенольногидроксильные группы, которые имеют более слабую полярность, по сравнению с карбоксильными группами. Они не проявляют каталитического эффекта, тем самым повышая возможность образование ДЭС. Это наблюдение подтверждается, также путем термической обработки материала до полного удаления карбоксильных групп без затрагивания содержания фенолгидроксильных групп. Такая обработка не приводит к изменению емкости. Сильнополярная карбоксильная группа, может приводить к утечке тока благодаря окислительно-востановительному эффекту и к появлению псевдоемкости.

В работе .[72] при электрохимических испытаниях СК была выявлена роль азотсодержащих и кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродов, а также показано влияние параметров пористости углерода. Хотя поверхностные химические группы после обработки углерода меламином и мочевиной кажутся более или менее идентичными, существуют тонкие различия, связанные с

содержанием азота в прекурсоре (67% в меламине и 47% в мочевине), химическими веществами прекурсоров и реакциями на поверхности, протекающими, когда углероды подвергаются термообработке. Эти факторы влияют на пористость углерода и приводят к различному характерному распределению групп на его поверхности. Азот, вводимый в углеродную матрицу, увеличивает основные свойства поверхности, определяемую методами титрования. Присутствие кислородсодержащих групп на поверхности углерода перед обработкой мочевиной и меламином способствует образованию четвертичного азота (N-Q) и пиридин-N-оксида (N-X), тем самым увеличивая содержание азота на поверхности углерода. Одна из возможных схем реакций матрицы углерода с мочевиной приведена на рисунке 2.3.2.4.

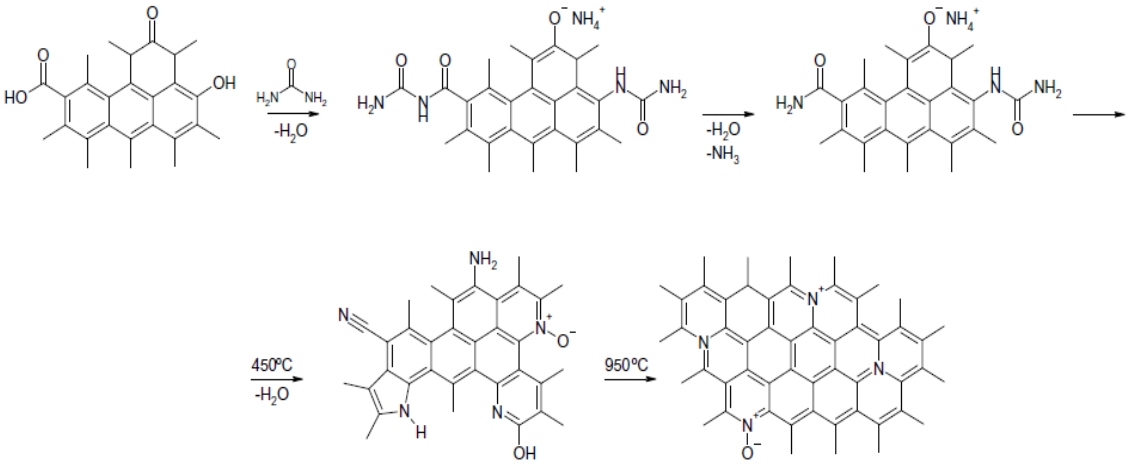


Рис. 2.3.2.4. Возможные химические реакции меламина с ПФГ во время термической термообработки [72].

Было также выявлено падение удельной площади поверхности и объема микропор в углеродном материале после его окисления на 50%, что является результатом разрушения стенок пор и закупоривания микропор функциональными группами. Отмечено также уменьшение площади поверхности углерода при включении азота в матрицу.

Обнаружена очень сильная зависимость емкости от природы поверхностных функциональных групп. Отмечено пропорциональное падение емкости с увеличением количества кислотных групп для всех образцов. Исследования также показывают, что существует прямая зависимость между емкостью и количеством основных групп, особенно при высоких токовых нагрузках. Удельная объемная емкость микропор, которые считаются наиболее активными при взаимодействии с ионами, напрямую зависит от содержания четвертичного азота (N-O) и пиридин-N-оксида (N-X) внутри пор. Было показано, что (N-O) и (N-X) группы оказывают наиболее сильное влияние на емкость,

особенно при высоких плотностях тока. Предполагается, что положительный заряд на (N-O) и (N-X) группах способствует переносу электрона через матрицу углерода при больших плотностях тока, поскольку группы N-O располагается между слоями графена. Этот вывод подтверждается большой скоростью работы СК с электродами из модифицированных углей, достигающих коэффициента сохранения емкости 86% при плотности тока 1А/г. По корреляционным кривым было также найдено, что фарадеевские реакции протекают по краям графеновых слоев на N-6, N-5 группах и кислороде пиронового кольца. При этом электроны транспортируются через углерод с помощью N-X и N-O групп.

Авторы работы [73], также как и в работе [73], исследовали влияние ПФГ на структурные и электрохимические свойства углеродных материалов. Разница только в том, что работе [74] рассматривались системы с микропористой структурой, а также комбинированное влияние кислорода и азота на емкость ДЭС и псевдоемкость. Было отмечено, что азотные группы вносят большой вклад в псевдоемкость при больших токах, а ее визуальное обнаружение на кривых циклической вольтамперометрии невозможно, в отличие от образцов с кислородными группами.

Несмотря на то, что методика обработки активированных углей идентична методике описанной в работе [73], было обнаружено явное различие по электрохимическим свойствам образцов, содержащих кислородные группы. Наибольшие значения емкости было получено на окисленном образце с учетом высокой степени окисления поверхности и низкого pH этого образца. По сравнению с предыдущим результатом это было неожиданным. Так как, на предварительно окисленном древесном угле, в тех же условиях, найдено низкое значение емкости и очень большое электрическое сопротивление [72]. Авторы подчеркивают, что это несоответствие обусловлено разным уровнем циклизации (ароматизации) древесинного угля и кокосового угля. Причем первый обладал более низким уровнем циклизации, что привело к более интенсивному окислению древесных углей [74].

В работе [73] также была исследована корреляционная зависимость удельной емкости образцов от размера пор и обнаружено, что самая высокая удельная емкость получена в порах шириною меньше 0,52 нм для электролита на основе H_2SO_4 (рисунок 2.3.2.5). Предполагается, что электрохимические активные функциональные группы отсутствуют в таких порах. Левый участок кривой имеет низкую степень корреляции, что связано с предварительным окислением образца, дающего в дополнение к емкости ДЭС псевдоемкостной вклад. Если убрать предварительно окисленный образец, то корреляция достигает максимума, что видно на правой части рисунка 1.6.5.

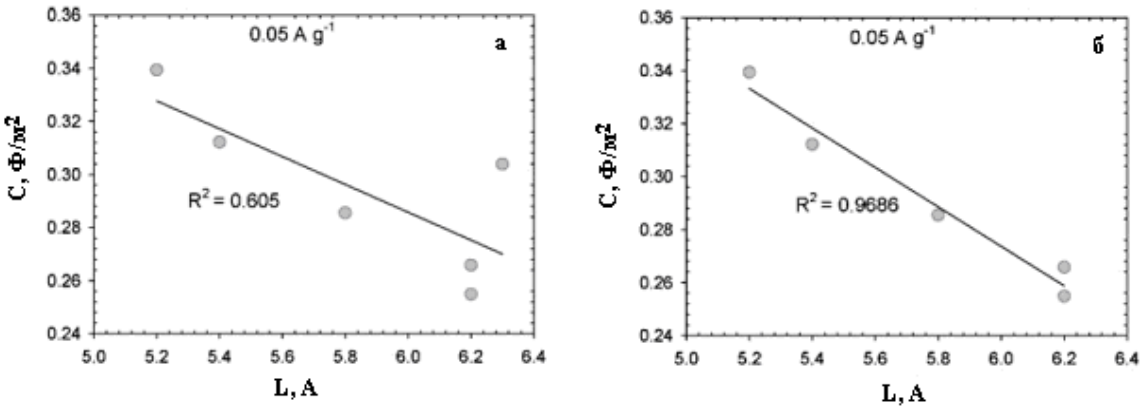


Рис. 2.3.2.5. Зависимость удельной емкости образцов от размера пор [73].

Были получены также отличные корреляционные кривые, подтверждающие их теорию присутствия электрохимически активных функциональных групп в порах, больших, чем 1 нм. Эти результаты показывают, что в микропористых углях с размерами пор 0,5-0,7нм эффекты, связанные с азот и кислородсодержащими группами, не могут быть отделены из-за относительно небольшой поверхности в больших порах, где они сосуществуют. Показано также, что фенольные и эфирные группы не являются электрохимически активными в кислотном электролите, как ранее предполагалось несколькими исследовательскими группами [75, 76].

Наряду с кислородом и азотом в качестве гетероатомов для улучшения электрохимических характеристик углерода стали использовать также бор, фосфор, серу, фтора. Но так как, получение таких материалов связано со сложностью и токсичностью синтеза, их очень редко используют. Но по электрохимическим параметрам они превосходят другие материалы.

В работе авторов [77] был разработан новый подход к синтезу насыщенных фтором нанопористых углеродов с перестраиваемой пористостью. Ключевая процедура синтеза включает активацию образцов едким калием с последующей промывкой фтористоводородной кислотой нанопористого углерода, полученного из полимерного материала.

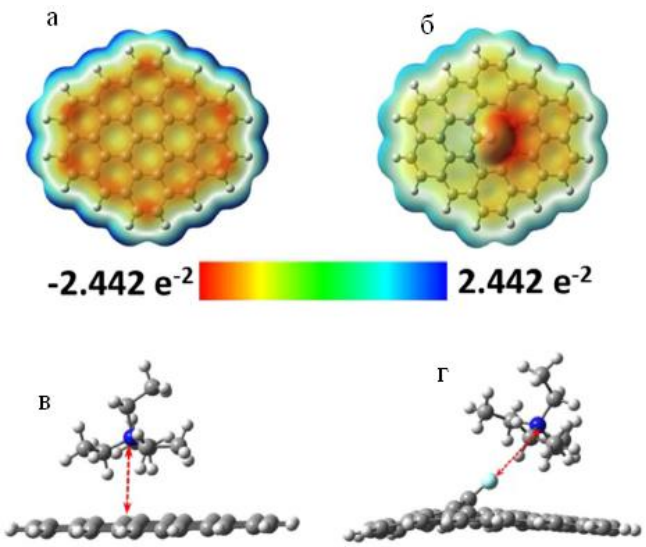


Рис. 2.3.2.6. Модель поверхности электростатического потенциала для исходного графена (А) и графена легированного фтором (В). На шкале электростатического потенциала: наиболее отрицательное значение – красный цвет, а наиболее положительное значение - синий цвет. Оптимизированная конфигурация иона ТЕА адсорбирующая на поверхности исходного (в) и допированная фтором (г) графена [78].

Активация образцов с помощью KOH, сопровождаемая эффективным увеличением размера пор, позволяет увеличить площадь поверхности и облегчает легирование фтором нанопористых углеродов, что значительно улучшает электрохимическую емкостную характеристику насыщенных фтором нанопористых углеродов. В частности, с помощью как экспериментальных, так и вычислительных методов было продемонстрировано, что богатая фтором поверхность углерода с большей полярностью обеспечивает более сильное сродство и смачиваемость электродов органическим электролитом, что приводит к повышенной электрохимической активности.

2.3.3. Виды и типы углеродных материалов как сырья для электродов суперконденсаторов

Углеродные материалы из растительного сырья

Спрос на активированный уголь растет в связи с увеличением применения углеродных материалов в различные промышленные отрасли. В результате стоимость активированного угля также растет в зависимости от приложения.

Большинство коммерческих активированных углей на основе угля [78, 79] или на основе нефтяного пека [80], склонны к истощению. Поскольку область применения активированного угля огромна, разрыв между спросом и предложение постоянно расширяется. Это может со временем привести к дефициту материала в дополнение,

увеличению его стоимости. Такая ситуация обуславливает необходимость поиска новых источников углеродных материалов с целью получения конечного продукта с требуемыми физико-химическими свойствами, а именно, высокая удельная поверхность, заданная микро-мезопористость, функциональность поверхности, чистотой углерода, адсорбционной способностью и химическим составом.

Лигноцеллюлозные материалы могут применяться как возобновляемые ресурсы для углеродных материалов рациональных методов их переработки. Кроме того, в отличие от угля и нефти, они более равномерно распространены по всему земному шару. Таким образом, лигноцеллюлозный материал, регенерируемый природный ресурс, является весьма перспективным прекурсором для получения углеродных материалов.

В биологическом лигноцеллюлозном материале, углеводородный (гомо-целлюлоза и целлюлоза) компонент тесно связан с лигнином. Лигнин представляет собой трехмерный сшитый ароматический полимер с фенилпропановыми звеньями [81]. Он является основной составной частью клеток стенок растений и обладает сложной химической структурой с фенольными (ароматическими), и спиртовыми (алифатическими) гидроксильными группами [82]. Лигнин - это ароматический аморфный биополимер, служащий в качестве структурного агента в растениях, усиливающий механическую прочность их волокнистых тканей[83].

Исходный углеродсодержащий материал и способ его переработки являются определяющими факторами текстурных и поверхностных свойств углеродных материалов [84]. Принимая во внимание определенные специфические свойства исходного сырья, такие как летучие вещества, зольность и фиксированное содержание углерода, ряд исследователей изучали возможность получения углеродных материалов из разных лигноцеллюлозных материалов.

К примеру авторы работы [85] использовали обрезки миндального дерева в качестве прекурсора для получения активированного углерода (удельная поверхность, сс ~ 959 $м^2/г$). Методом карбонизации в инертной атмосфере при 1073 К получены также углеродные материалы из скорлупы миндаля (Amygodolus), абрикосовых косточек, фундука (Corylus avellana), фисташек (Pistaca) и грецкого ореха (Jouglans regia L.) со значениями удельной поверхности 1208, 861, 786, 635 и 941 $м^2/г$ соответственно. [16]. Эти углеродные материалы были применены для эффективного удаления 99,8 % Cu, 96,9% Pb и 71% Zn из промышленных сточных вод.

В выше причисленных работах, а также в работах [86-88] углеродные материалы, полученные из растительного сырья, использовали в качестве адсорбентов для очистки и

фильтрации сточных вод. Широкое применение эти углероды нашли также в качестве электродных материалов.

Углеродные материалы из полимерных синтетических волокон

Еще одной из форм углеродных материалов являются активированные углеродные волокна, обычно имеющие диаметр поперечного сечения около 10мкм. Ввиду специфической формы волокон, пористость активированных образцов сосредоточена на поверхности волокон, чем обеспечивается хороший доступ к активным центрам. В отличие от других форм активированных углеродных материалов, диаметр и длину пор в активированных углеродных волокнах легче контролировать, что делает их перспективными материалами с высокими значениями адсорбционной емкости. Внешняя поверхность углеродных волокон более подвержена окислению в процессе активации в отличие от других форм углерода, а внутренние ее части образуют в основном узкие микропоры.

В литературе приведены различные условия карбонизации и активации вискозных и целлюлозных волокон, а также описаны такие их особенности как размер поверхности, распределения пор по размерам и электроемкостные характеристики. Так в работе [89] описаны свойства углеродных волокон, полученных из бамбука карбонизированного при 600 °С, 800 °С и 1000 °С с последующей активацией NaOH при 720 °С. Образец, карбонизированный при 600 °С, имел удельную площадь поверхности 2366 $м^2/г$ и общий объем пор 0,77 $см^3/г$ (объем микропор 0,71 $см^3/г$, объем мезопор 0,06 $см^3/г$). Его удельная емкость составила 43 Ф/г (23 $Ф/см^3$) при токе 1 мА и практически оставалась постоянной при росте тока до 0,5 А в электролите 1 моль/л $TEABF_4$/PC. Это сравнимо с емкостью коммерческого угля MSP. При увеличении температуры карбонизации удельная площадь поверхности снижалась до 1709 и 1188 $м^2/г$ для 800 и 1000 °С, соответственно. Электрическая емкость для карбонизированного при 800 °С образца практически не изменялась, а для образца, карбонизированного при 1000 °С уменьшилась более, чем в два раза. В разной степени уменьшалось также расстояние между слоями углерода у образцов, полученных при 600 и 1000 С.

В работе [90] вискозное волокно было карбонизировано при температуре от 400 до 600°С, затем пропитано КОН в соотношении углеродное волокно:КОН от 1:3,5 до 1:5 и активировано при температуре от 700 до 800 °С. Лучше всего в плане значений емкости проявил себя образец, активированный при соотношении углеродное волокно: КОН 1:4 и температуре 700 °С, остальные параметры такие как: температуры карбонизации и время активации играли второстепенную роль. Образец имел удельную площадь поверхности

1304 $м^2/г$, что ниже по сравнению с другими образцами, и общий объем пор 0,57 $см^3/г$ (объем микропор 0,50 $см^3/г$, объем мезопор 0,07 $см^3/г$). Емкость положительного электрода составляла 303 Ф/г и 209 Ф/г, а емкость отрицательного – 303 и 291 Ф/г при токе 0,2 А/г в электролите 4 моль/л H_2SO_4 и 7 моль/л KOH, соответственно. Большая емкость образца с относительно малоразвитой поверхностью объясняется появлением псевдоемкости за счет гидрофильных кислородсодержащих групп на поверхности углерода.

Авторы работы [91] вискозное волокно подвергали карбонизации и далее активировали паром при 1000°C. Скорость подачи волокна варьировалась от 10 до 20 см/мин, скорость подачи пара – от 80 до 160 мл/мин. При оптимальных параметрах: скорости подачи волокна 10 см/мин и скорости подачи пара 160 мл/мин получали мезопористый углеродный материал (доля мезопор 79 % от общей площади, средняя ширина пор 2,17 нм) с большой удельной площадью поверхности (2332 $м^2/г$) и емкостью 430 и 259 Ф/г при 5 и 100 мВ/с, соответственно, в электролите 1 моль/л H_2SO_4.

В работе [92] вискозное волокно было карбонизировано и активировано паром при температурах от 800 до 1000 °C. Удельная площадь поверхности таких углеродных волокон составила 548 и 1014 $м^2/г$ со средней шириной пор около 1,9 нм и долей мезопор 13 и 16 %, соответственно. Затем образцы, карбонизированные при 1000 °C, были дополнительно нагреты до температуры (1100-1500°C) и выдерживались на протяжении часа в потоке N_2. Удельная площадь поверхности этих волокон достигала максимума при температуре обработки 1200 °C (1519 $м^2/г$). Образец, обработанный при 1500 °C, имел удельную площадь поверхности 1254 $м^2/г$ при доле мезопор 83 % и средней ширине пор 2,1 нм и обладал низким сопротивлением 0,22 Ом/см. Его удельная емкость составила 176 и 86 Ф/г при 20 и 250 мВ/с, соответственно, в электролите 1 моль/л H_2SO_4. Самая большая емкость наблюдалась у образца, обработанного при 1100 °C, у которого значение удельной площади поверхности было 1309 $м^2/г$, доля мезопор 41 %, сопротивление ячейки 0,83 Ом/см – 323 и 102 Ф/г при 20 и 250 мВ/с, соответственно.

Зависимость структурных характеристик от температуры карбонизации целлюлозного нановолокна «*Tencel*», изучена в работе [93]. Согласно результатам исследования, чем выше температура, тем выше удельная площадь поверхности), объем пор и средняя ширина пор

Изменением параметров карбонизации вискозного волокна, таких как температура, скорость нагрева, выдержка при постоянной температуре изучен характер изменения структуры пор [7]. Выяснилось, что чем медленнее проводится карбонизация, тем выше

выход угля, больше объем его микропор, ниже их средняя ширина. Активация проводилась с помощью CO_2. Оптимальная температура карбонизации составляла 850 °C.

В работе [94] было опробованы два способа получения углеродного материала из вискозного волокна – двух шаговый (последовательная карбонизация и активация) и одношаговый (одновременная карбонизация и активация), которые сравнивались с точки зрения скорости активации и структуры образующихся пор. Активация исходного волокна (одношаговый метод) происходила быстрее, чем активация угля (двухшаговый метод), но в результате получали более низкий объем микропор и удельную площадь поверхности.

Согласно результатам экспериментов, проведённых в работе [95], чем медленнее проводится карбонизация, ; тем больше удельная доля микропор среди всех образующихся.. Дополнительная выдержка углеродного материала при температуре 230 °C около 3 ч позволяет увеличить объем микропор и расширить их.

В работе [97] было рассмотрено влияние концентрации активатора H_3PO_4 и температуры пропитки на параметры углеродного материала из вискозного волокна. Показано, что увеличение концентрации H_3PO_4 до 10% приводит к увеличению площади поверхности образцов. Также показано, что для образца, пропитанного в кислоте при 30 °C (АС-30) удельная площадь поверхности ниже, чем для образца, пропитанного в кислоте при 70 °C (АС-70). С другой стороны, при увеличении концентрации кислоты уменьшалась доля микропор. Образцы АС-70 демонстрировали более развитую поверхность с большей долей микропор и более узким диапазоном распределения размера пор по сравнению с АС-30. Также при увеличении концентрации H_3PO_4 волокнистая структура углеродного волокна частично разрушалась – волокна «слипались». При концентрации кислоты свыше 7 % для АС-30 и свыше 5 % для АС-70 не участвовавшие в реакции соединения фосфора оставались на поверхности волокон, блокируя поры.

Углеродные материалы, полученные из карбидов (CDC), цеолитовых шаблонов (ZTC), и углеродных нанотрубок (УНТ) по сравнению с АУ имеют относительно низкую удельную площадь поверхности (УПП) и низкую плотность. Однако новейшие методы позволяют изготовлять электроды на основе вертикально или горизонтально расположенных УНТ без использования связующих. Низкая плотность и УПП УНТ ограничивают удельную емкость (по объему) и энергию СК, тогда как высокая электропроводность и открытость пор УНТ способствуют быстрому перемещению ионов, что обеспечивает высокую мощность СК.

Одно из первых исследований, на тонких электродов на основе УНТ было

проведено в работе [96].

Углеродные нанотрубки и нановолокна, в силу их уникальной структуры и довольно высокой электропроводности могли бы быть универсальными материалами для электродов СК. Согласно теоретическим расчетам одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают очень большой удельной поверхностью, порядка 1300 $м^2/г$ [12]. Но на практике получение ОУНТ весьма сложно. При попытке их синтеза в основном удается синтезировать углеродные нановолокна (УНВ), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), площадь поверхности которых значительно меньше и составляет 20-200 $м^2/г$. Для увеличения площади удельной поверхности используют различные методы активации [8,13], которые приводят к 3-4 кратному ее увеличению.

В настоящее время используются разные методы получения УНТ и УНВ. Наиболее простой из них, это метод осаждения углерода из газовой фазы углеводородов на поверхности катализатора (CVD – chemical vapor deposition). В зависимости от температуры, катализатора, типа подложки, размера частиц катализатора образуются весьма разнообразные углеродные структуры [14, 15, 16].

Таким образом, из проведённого анализа литературы следует, что для создания углеродных материалов для суперконденсаторов нужно учесть много факторов. В первую очередь нужно выделить несколько основных направлений в материалах, используемых для изготовления электродов для них. Это:

- различные активированные угли;

- углеродные аэрогели и ксерогели;

- ткани, войлоки, ленты на основе углеродного волокна;

- электроды на основе углеродных нанотрубок и нановолокон,

Следует обратить также внимание на исходную структуру прекурсора, от которой зависит структура углеродного материала при его получении. Для этого подбирают разные режимы карбонизации и активации, различные типы химических активаторов.

Классические активированные угли, обладая высокой удельной поверхностью, позволяют получать электроды с высокой удельной ёмкостью. К их преимуществам на данный момент относятся их невысокая стоимость.

Углеродные аэрогели и ксерогели обладают высокой удельной поверхностью (до 500–900 $м^2/г$), низкой плотностью, высокой электропроводностью и объёмной пористостью. В зависимости от условий получения, в таких материалах можно добиться

распределения пор в диапазоне от 3 до 13 нм, что позволяет добиться максимальной доступности поверхности материала для электролита. Однако, получение аэрогелей и ксерогелей связано со сложными процессами формирования органических аэрогелей с дальнейшим их пиролизом с целью графитизации.

Активированные углеродные материалы из углеродного волокна позволяют достичь значений ёмкости, сравнимой или даже превышающей ёмкости электродов на основе активированных углей. Хотя при больших скоростях развертки емкость стремительно падает. Это в основном связано с отсутствием больших количеств мезопор в диапазоне от 3 нм и выше, обеспечивающих хорошую подвижность ионов.

Электроды на основе углеродных наноматериалов с протяженной структурой демонстрируют высокие удельные мощностные характеристики, однако для их достижения требуются особые условия получения УНТ, позволяющие получать нанотрубки, определённым образом упорядоченных на поверхности электрода, что усложняет и удорожает и без того достаточно сложные и дорогие процедуры получения УНТ. На данный момент применение углеродных нанотрубок и нановолокон более целесообразно в качестве добавок при изготовлении электродов из другого углеродного материала.

Разработка методов получения углеродных материалов из разнообразного растительного сырья и биотходов для создания электродов для суперконденсаторов является весьма перспективным направлением , поскольку они являются возобновляемыми источниками сырья

Цель работы

Создание электрохимических суперконденсаторов (СК) связано с поиском оптимальных электродных материалов способных к высокоэффективному накоплению электрической энергии и стабильных в эксплуатации на протяжении долгого времени. Ключевыми моментами, которые диктуют выбор углеродных материалов в качестве электродов для СК, являются следующие: развитая площадь поверхности, геометрия пор и их распределение по размерам, средний размер пор, проводимость, хорошая смачиваемость электролитом, химическая инертность.

С этой целю для оптимизации и усовершенствованию электрохимических параметров СК были опробованы ряд методов по карбонизации и активации волокнистых углеродных материалов. Интерес к активным углеродным волокнам и тканям проявляется тем, что они имеют ряд технологических преимуществ по сравнению с традиционными формами углерода (гранулы, порошки). Преимуществом этих материалов также является непрерывный характер волокон, что обеспечивает хорошую электропроводность вдоль их направления.

Также, в последние годы проведено ряд работ, направленных на поиск растительного сырья, с целью получения на его основе углеродного материала для электродов суперконденсаторов. Многоуровневая структурная организация растительных волокон делает травянистые растения перспективным исходным материалом для получения на их основе углеродных структур для создания высокоэффективных электродов. Стебли борщевика являются наиболее подходящим источником для создания углеродного материала. Так, как структура стебля борщевика состоит из внешней твердой коры и мягкого внутреннего сердечника, похожая на губку, образуя разнообразную пористую структуру. Такая иерархическая структура пор весьма эффективны при использования их в качестве электродных материалов для СК.

В силу уникальной структуры, использования углеродных нановолокон в качестве активного материала, или в качестве композитов (электропроводящих добавок) при изготовлении электродов СК имеет ряд преимуществ. Высокая электропроводность вдоль направления осей волокон позволяет достичь высоких значений удельных мощностных характеристик.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Объекты и методы исследования

Для получения углеродных материалов и с целью их дальнейшего исследования были выбраны вискозное волокно, растительное сырье (Heracleum), а также углеродные нановолокна, полученные при пиролизе углеводородов.

3.1.1. Карбонизация вискозного волокна из ровницы и его активация.

Для получения углеродного материалы из вискозы были использованы разные методы ее предварительной обработки. Наиболее распространенный метод, это поверхностная активация ортофосфорной кислотой. Ортофосфорная кислота действует как антипирен, регулируя скорость и очередность протекания реакций пиролиза вискозного волокна. Предварительная пропитка в фосфорной кислоте приводит к сдвигу температуры пиролиза волокна в область более низких температур, что способствует протеканию преимущественно реакции дегидратации пиранозных звеньев вискозы целлюлозы, тем самым повышая его выход углерода в конечном продукте.

В первом случае образцы из исходного вискозного волокна предварительно пропитывали раствором ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) с концентрациями 5 %, 10% и 15%, и выдерживали при температуре 85 °C в течение 1 часа.

После пропитки образцы вискозных волокон сушили в сушильном шкафу в инертной атмосфере при температуре 110 °C до постоянства веса. Затем образцы положили в реактор из кварцевого стекла, который размещали в электрической печи в горизонтальном положении. Для создания инертной атмосферы в реактор подавали ток аргона. Нагрев образцов в реакторе осуществлен при скорости 5 °C/мин до температуры 900°C. После достижения температуры 900°C волокно выдерживали при этой температуре в потоке углекислого газа. Скорость потока углекислого газа составляла 200 и 800 мл/мин. Предварительно, для нахождения оптимального времени активации, были проведены активации при температуре 900 °C при разных временах выдержки. Оказалось, что наиболее оптимальным является 40 мин, так как выше 40 минут, выход углеродного материала существенно уменьшается, а при меньших временах образец активируется только частично. К примеру, при времени активации равной 50 мин, выход углеродного материала составляет 7-8 процентов, а при 40 мин оно равно 12-15%.

Термообработка и термическая активация углеродных волокон, а также других образцов при температурах от 700 до 900 °C производились в изготовленной в лаборатории трубчатой печи. Нагревание печи происходит под управлением

программного регулятора температуры Термодат 14Е2, управляющего тиристорным блоком ФИУ45М4, обеспечивающим точность поддержания температуры до ±10°С (приборостроительное предприятие «Системы контроля», Россия, г. Пермь). Схема печи представлено на рисунке 2.1.1.1.

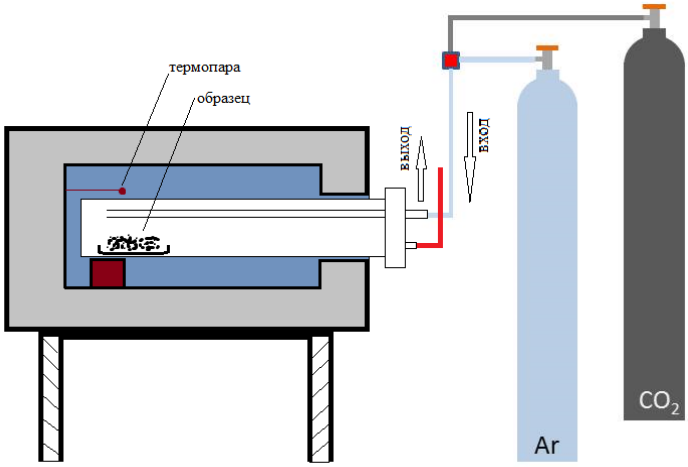


Рис.3.1.1.1. Схема установки для карбонизации и активации образцов.

Второй метод заключается в активации углеродного волокна в атмосфере смеси пропана, бутана, изобутан и паров воды. Предварительно углеродное волокно нагревается в атмосфере аргона до 900 °С. Скорость нагрева печи составляет 5 °С/мин. После достижения 900 °С в реактор напускали пары воды и пропана, бутана, изобутана.

Для проведения более эффективной активации углеродного волокна с целью увеличения удельной емкости ячеек суперконденсаторов была создана установка и разработана методика его получения.

Установка, объединяла в себе реактор, в который помещали углеродное волокно, и колбу с подогревом с содержанием $(NH_4)_2CO_3$ (см. рис. 3.1.1.2.). Реактор с углеродным волокном нагревали до температуры 600°С, и подавали газообразные вещества, получающиеся в результате разложения соли $(NH_4)_2CO_3$.

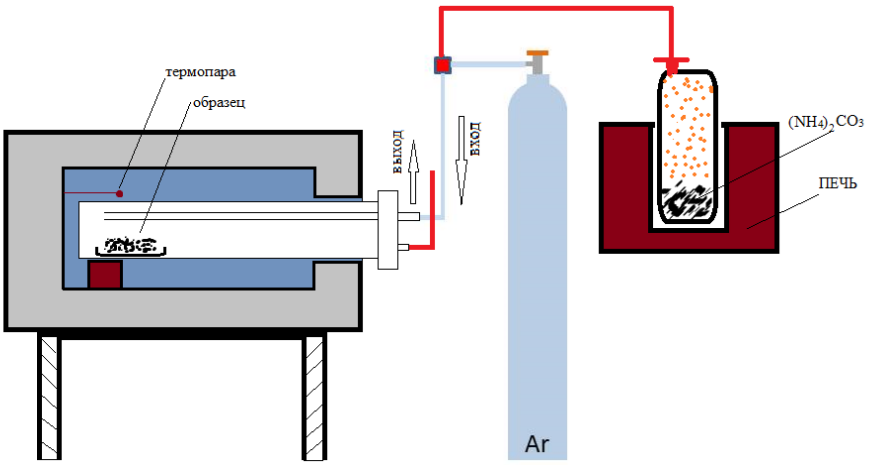


Рис.3.1.1.2. Схема установки для активации углеродного волокна при разложении карбоната аммония.

Продукты, выделяемые при разложении $(NH_4)_2CO_3$ попадали в реактор и взаимодействовали с поверхностью углеродного волокна.

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow CO_2 + 2NH_3 + H_2O \qquad (3.1)$$

Полученные активированные углеродные материалы из вискозной ровницы обозначили следующим образом:

Активация углекислым газом (CO_2): УВ-1_5%; УВ-1_10%; УВ-1_15%, где цифры 5%,10% и 15% означают концентрацию фосфорной кислоты, которой были обработаны образцы перед активацией. Ниже на рисунке 3.1.1.3., представлена фотография поверхности активированного углеродного волокна из вискозы, активированного углекислым газом.

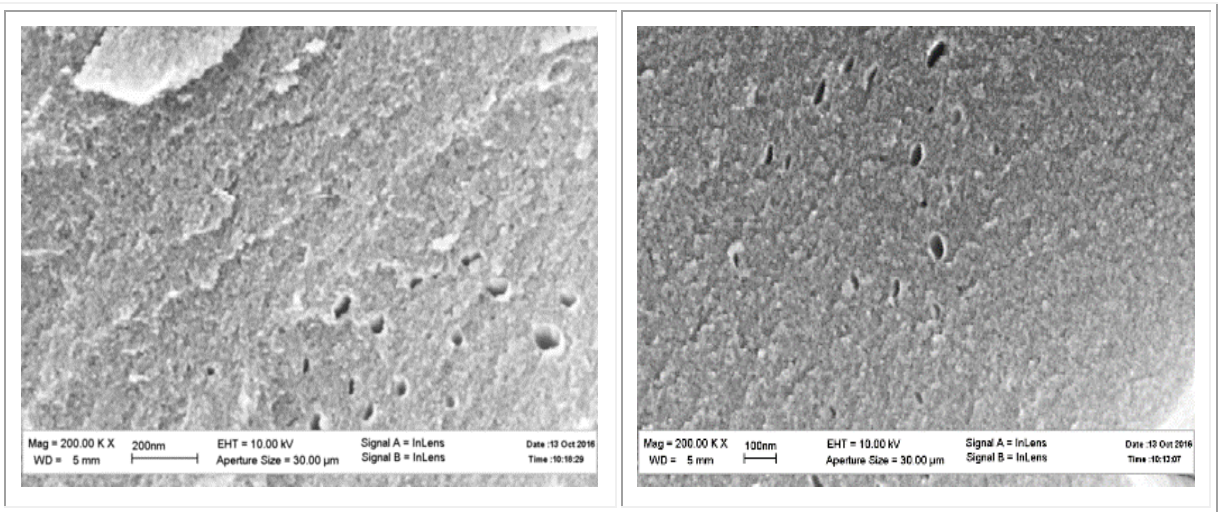
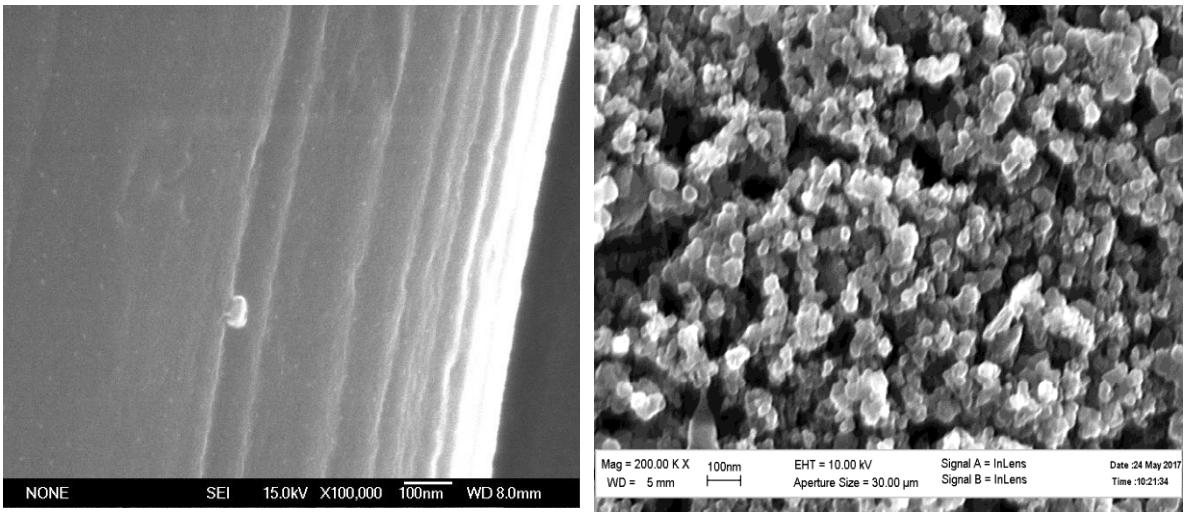


Рис. 3.1.1.3. Микрофотографии торца УВ-1 из вискозной ровницы, активированной углекислым газом

Активация парами воды и смеси пропана, бутана и изобутана: УВ-2. Ниже на рисунке 2.1.1.4., представлены фотографии поверхности углеродного волокна из вискозной ровницы, активированной парами воды и смеси пропана, бутана и изобутана. Видно, что при активации парами воды и смеси газов из пропана, бутана и изобутана приводит к образованию углеродных наноструктур на поверхности волокон.



а б

Рис.3.1.1.4. Микрофотографии УВ после активации вискозной ровницы, (а) в потоке CO_2 (УВ-1), (б) в потоке паров воды и смеси газов из пропана, бутана и изобутана (УВ-2)

Активация продуктами разложения соли $(NH_4)_2CO_3$. УВ_600 [$(NH_4)_2CO_3$], где 600 это температура активации при 600 °С.

3.1.2. Получение углеродного материала из стеблей травянистого растения (Heracleum).

В большинстве случаев растительные материалы, в том числе и борщевик в своем составе имеют некоторое количество неорганических примесей. Для оценки содержания примесей в составе стеблях борщевика их сжигали, на воздухе при температуре 900°С.

По данным термографического анализа количество примесей составляло порядка 2,5 до 3,0%. Состав шлака, оставшегося после сжигания образцов борщевика до и после обработки исходного сырья соляной кислотой приведен в таблице 2.1.2.1

Таблица 2.1.2.1. Содержания примесей в составе стеблей борщевика.

	Mg	**Na**	**Mn**	**Fe**	**Ca**	**Mo**	**P**	**Al**	**K**	**Cu**
До обработки HCl	3,0	10	1,5	0,5	15	2,0	1,0	1,5	5,0	1-2
После обработки HCl	1,5	1-1,5	1,5	0,3	10	0,5-0,8	1,0	1,0	1,0	0,3

Для их удаления образцы стеблей в виде измельченных кусочков длиной 0,5-0,8 см, обрабатывали раствором соляной кислоты (18% масс) в течение одного часа. После обработки кислотой образцы промывали дистиллированной водой до ~pH=7 и сушили при комнатной температуре. На рисунке 3.1.2.1., представлен внешний вид стеблей борщевика.



а б

Рис.3.1.2.1. Внешний вид исходного сырья из борщевика: а) до; б) после измельчения и очистки кислотой.

Для получения активного углеродного материала, и изучения его удельных поверхностных характеристик, и электрохимических параметров были выбраны два типа химической обработки: 1- активация в потоке углекислого газа, 2 - активация в щелочной среде.

Активация в потоке CO_2 включала следующие этапы:

а) Предварительная пропитка в 5%, 10% и 15% водном растворе H_3PO_4 в течении 24 часа при температурах 25°C и 90°C, с последующей карбонизацией от 25°C до температуры 900°C и активацией при температуре 900°C. Скорость нагревания печи составила 5°C/мин. После достижения конечной температуры образцы выдерживали при температуре 900°C в течение 40 мин в потоке углекислого газа с последующим охлаждением до комнатной температуры. Поток углекислого газа для всех образцов составила 100 мл/мин.

б) Для оценки влияния скорости потока углекислого газа на свойства углеродного материала, активацию проводили при разных скоростях потока углекислого газа: 200, 400 и 800 мл/мин.

Второй тип активации, так называемая щелочная активация, проводили в присутствии гидроксида калия при разных температурах. Для активации предварительно очищенные стебли борщевика карбонизировали в потоке аргона при температуре 400°С. Далее полученный углеродный материал смешивали с гидроксидом калия (КОН) в соотношении 1:3 (Heracleum /КОН) по массе (КОН перетирали в порошок и вместе с углеродным материалом смешивали).

Полученную смесь из карбонизированного материала и его активировали в реакторе горизонтального типа в атмосфере аргона при температурах 700, 800 и 900°С. Скорость нагрева для всех конечных температур составила 5°С/мин, при скорости подачи газа (Ar) 400 мл/мин.

После активации полученные материалы промывали дистиллированной водой для удаления остатков соединения калия до ~pH=7.

На рисунке 3.1.2.2., приведены микрофотографии активированных углеродных материалов, полученных из стеблей борщевика.

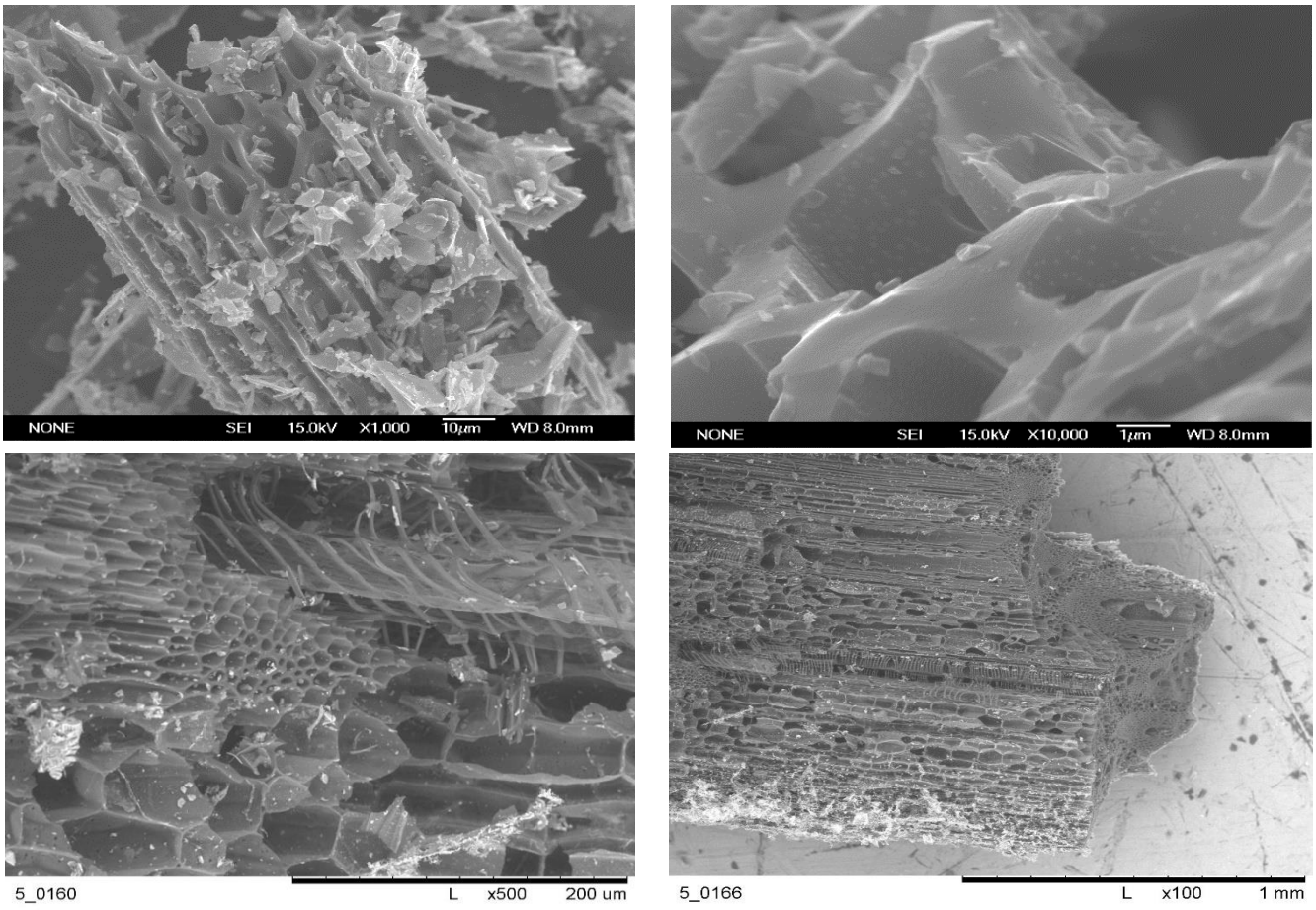


Рис. 3.1.2.2. РЭМ изображения активированного углеродного материала, полученного из борщевика при разных увеличениях после активации при 900 °С.

Образцы активированных материалов из стеблей борщевика обозначили следующим образом:

При активации углекислым газом: *БЩ_П_Т*, где П – скорость поток углекислого газа, Т- температура активации.

При активации гидроксидом калия*: БЩ_700; БЩ_800; БЩ_900;* где цифры указывают их температуры активации.

3.1.3. Получение углеродных нанволокон (УНВ) и их активация

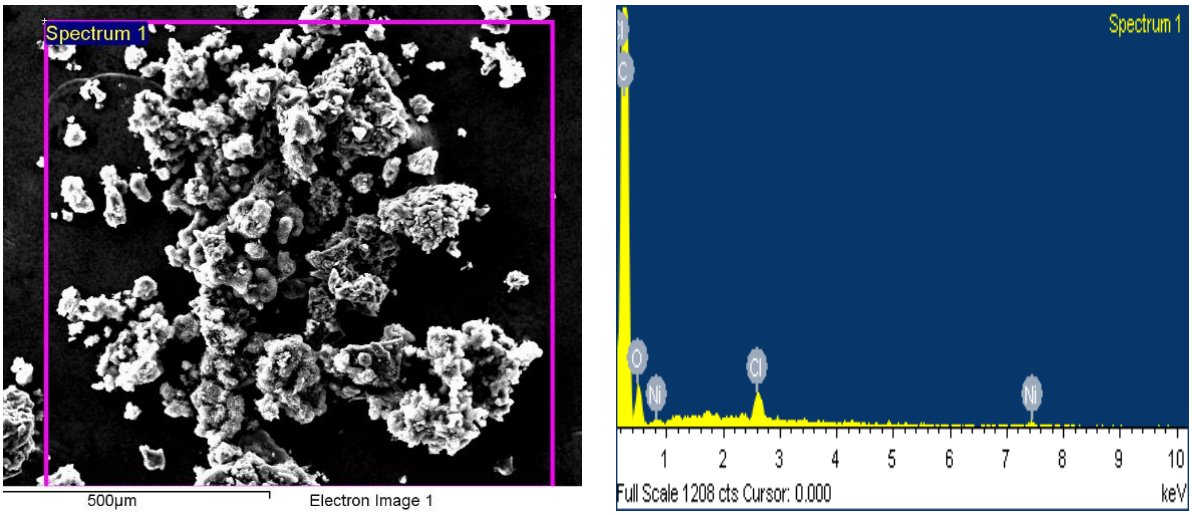
Синтез углеродных нановолокон проводили в кварцевом реакторе горизонтального типа, в который помещали пластину металлического никеля. Реактор предварительно продували аргоном, для удаления воздуха, и нагревали до температуры 700 °С. При достижении температуры 700 °С в реактор подавали смесь газов, состоящую из азота, пропана, изобутана и бутана в процентном соотношении 28:31:23:18, со скоростью 200 мл/мин. Продолжительность пиролиза составляла 1ч. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры в атмосфере аргона. Состав газа контролировали с помощью хромато-масс-спектрометра фирмы Thermo Electron, модель DSQ/FocusGC. Отбор проб для анализа состава газов осуществляли с помощью газоплотного шприца объемом 1000μл. Пробу вводили в инжектор хроматографа. Состав продуктов на выходе из реактора представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав исходного газа и продуктов его пиролиза. Температура реакции 700 °С.

Время протекания процесса:	Состав газа, %							
	Пропан	Бутан	Изобутан	Этан	Этилен	Пропилен	Изобутилен	Бензол
	до пиролиза							
	31,03	23	18	-	-	-	-	-
	после пиролиза							
5 мин	31,23	3	9	2	6	31	5	3,8
30 мин	31,06	15	3	3	6	35	9	2,8

При температуре 700°С, пиролизу подвергаются только бутан и частично изобутан (табл. 1), именно они являются источниками углерода для образования нановолокон на поверхности катализатора. Полученный продукт собирали с поверхности пластины, и очищали от остатков Ni концентрированной HCl.

Спектр элементного состава полученных материалов представлен на рисунке 3.1.3.1. Также в таблице 2.1.3.2., приведен количественный состав элементов.



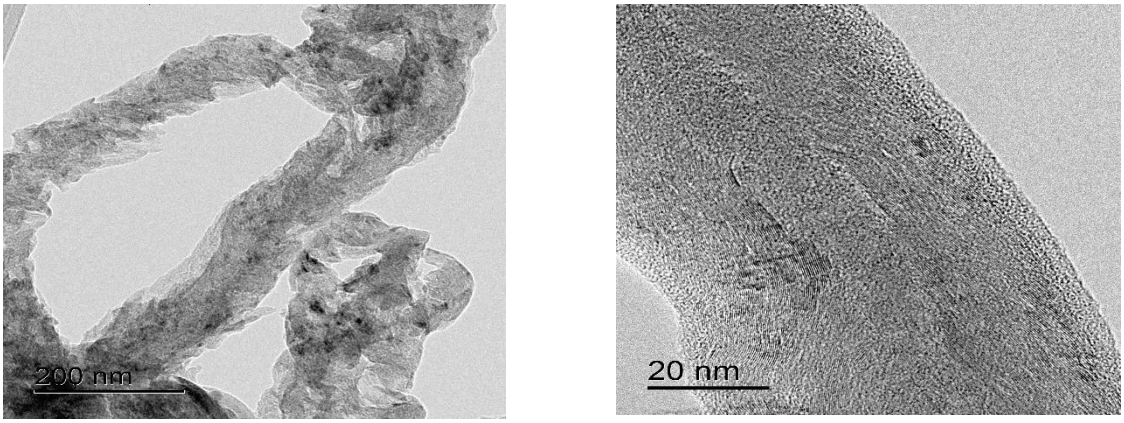
а б

Рис. 3.1.3.1. Вид образца углеродного материала на основе УНВ после очистки HCl (а) и спектр элементного состава (б) с области показанной на рис. (а)

Таблица 2.1.3.2. Элементный состав образцов

Элемент	**C**	**O**	**Cl**	**Ni**	**Общий**
Вес%	80	18	1	0,7	100
Атомный %	85	14	0,4	0,1	-

Морфологию поверхности образцов анализировали на сканирующем электронном микроскопе JMS 6700F, структуру образцов изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 100CX-II (рис. 3.1.3.2). Полученный пиролизом смеси газов углеродный материал, согласно данным электронной микроскопии соответствует структуре нановолокон со средним диаметром волокон от 50 до 110 нм. Видно также присутствие углеродных нанотрубок.



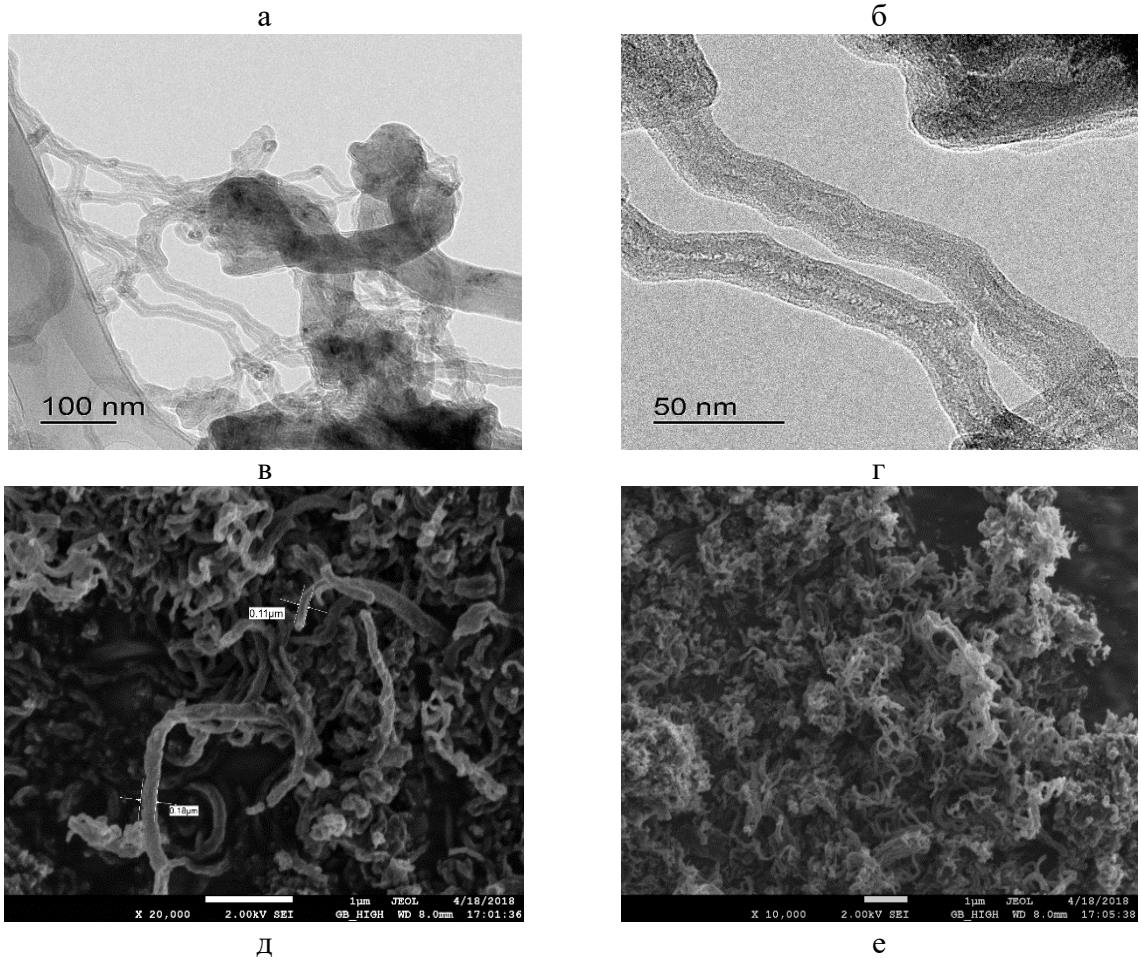


Рис. 3.1.3.2. Фотографии, полученные методами просвечивающей (а-г) и сканирующей (д-е) электронной микроскопии, углеродных нановолокон, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы смеси пропана, бутана и изобутана.

Для активации продуктов пиролиза их смешивали с твердым KOH в массовом соотношении 1:4 (УНВ: KOH). После перемешивания, эту смесь выдерживали на водяной бане до полного испарения воды. Пропитанные щелочью продукты сушили при 100 °C на воздухе в течение 5 часов. После сушки месь подвергли активации в горизонтальном реакторе при температурах 700 и 800 °C в течение 1 часа в атмосфере Ar. Скорость нагрева составляла 10 °C/мин. После активации для удаления остатков KOH, образцы тщательно обрабатывали 0,05 М раствором HCl, и промывали дистиллированной H_2O до полного удаления кислоты, pH=6,5.

Полученные углеродные нановолокна использовали и в качестве материала для добавки в активную массу электродов, состоящих, в основном, из активированных углей. УНВ добавляли в активированный углеродный материал в количестве от 10% до 40%.

Образцы с УНВ обозначали следующим образом:

УНВ_$_{исх}$ – исходные не активированные нановолокна, УНВ_700, и УНВ_800 – нановолокна, активированные при температурах 700 и 800 °С, соответственно.

АУ_Х, где АУ-активированный углеродный материал, а Х- массовая доля углеродных нановолокон в активной массе электрода.

3.1.4. Изготовление электродов из полученных электродных материалов

Для изучения электрохимических свойств полученных углеродных материалов были изготовлены электродные ленты. С этой целью углеродные материалы (*w*=80 масс. %), смешивали со связующим веществом, в качестве которого использовали фторопластовую суспензию марки Ф4Д ТУ 6-05-1246-81 (*w*=10% масс.). В качестве электропроводящего компонента применяли сажу (*w*=10% масс.) (марки CABOT® VULCAN® XC72). Для образцов из нановолокон, сажа, как электропроводящий компонент, не использовали.

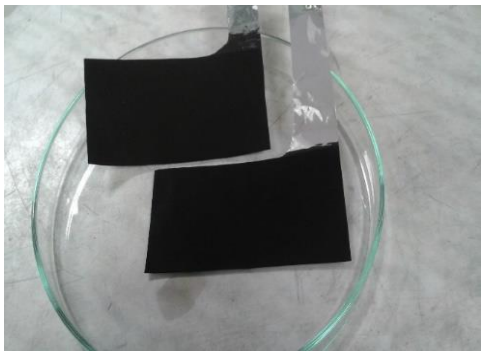
Ленты толщиной от 150 до 160 мкм. формировали путем прокатки на вальцах. После прокатки, ленты сушили в вакуумном шкафу при 120°С в течение 72 часов. Использовали сепаратор бумажный TF-40-30 (Япония). Адгезию углеродной ленты на алюминиевую фольгу осуществляли с помощью углеродсодержащего клея «РИКОН». Толщина активного слоя, без учета алюминиевой фольги для всех образцов составила 160±10 мкм, а сами электроды имеют прямоугольную форму с размером 2×3 см^2. Конструкция ячейки состоит из ламинатного кармана, внутри которого вставлены электроды с сепаратором. После заправки электролитом, карман запаивается со всех сторон. Ниже, на рисунке 2.1.4.1, представлены изображения процедуры приготовления лент, от исходного продукта, до конечной ячейки.



а



б



в



г

Рис.2.1.4.1. Схема, иллюстрирующая последовательность изготовления электродной ячейки. а) измельченный порошок, б) лента, в) электрод, и г) готовая ячейка из полученного углеродного материала

3.2. Инструментальные методы исследования

3.2.1. Электронная микроскопия

Морфологию и структуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе *JMS-6700F* фирмы *JEOL* (Япония), и просвечивающем электронном микроскопе фирмы EOL JEM 100CX-II.

3.2.2. Рамановская спектроскопия.

Спектры комбинационного рассеяния света на образцах были сняты на спектрометре Senterra фирмы Brucker. Длина волны лазера составляла 532 нм, а мощность 5 мВт. Разрешение спектрометра составляет 5-3 $см^{-1}$. Обработка и расщепления спектров были выполнены с помощью программы Origin 9.0 на базе уравнения *«псевдо-Voigt»*.

3.2.3. Измерения удельной поверхности, и расчет распределения пор по размерам

Характеристика пористой структуры углеродного материала является одним из важных параметров при изучении его адсорбционных свойств. Для расчета площади поверхности и распределения пор по размерам образцов полученных углеродных материалов использовали данные по адсорбции и десорбции азота, которую измеряли на приборе TriStar 3000 – Micromeritics при температуре -196 °C. Перед измерениями сорбционных характеристик проводили дегазацию образов при 300^0C в течение 3 часов. Площадь поверхности рассчитывали по уравнению БЭТ, используя данные адсорбции N_2 в пределах относительного давления от 0,05 до 0,35 p/p_0. Распределение пор по размерам определяли методами NLDFT (нелокальная теория функционала плотности) и BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Объем микропор оценивали по методу *t-plot*. Общий объем пор рассчитывали исходя из количества, адсорбированного N_2 при $p/p_0 = 0,99$.

В дополнение к этому методу, также были проведены адсорбционные измерения с

использованием метода адсорбции метилена голубого на поверхности образцах при комнатной температуре. Метод основан на изменении коэффициента пропускания раствора при адсорбции молекул красителя (метиленового голубого) на поверхности углеродного материала по ГОСТ 4453–74.

Около 0,1 г образца, предварительно высушенного при температуре 100 °С в течение 2 ч, взвешивали с погрешностью не более 0,001 г. Навеску помещали в мерную колбу вместимостью 50 см^3, добавляли 25 см^3 раствора метиленового голубого, закрывали пробкой и взбалтывали в мешалке в течение 20 мин. После оседания взвеси отбирали пипеткой 5 см^3 раствора и определяли его оптическую плотность. Если оптическая плотность осветленного раствора превышала 0,8 оптических единиц, то 5 см^3 этого же раствора переносили в мерную колбу емкостью 50 см^3 и Раствор в колбе разбавляли дистиллированной водой до метки. Оптическая плотность раствора после разбавления должна быть в пределах 0,1–0,8 оптических единиц. Эксперимент проводили 12 раз, по полученным значениям оптической плотности, пользуясь градировочным графиком, определяли остаточную концентрацию метиленового голубого.

3.2.4. Термогравиметрический анализ (ТГА)

Методом термогравиметрического анализа (ТГА) (ДСК) были исследованы кинетика и термохимические свойства образцов на приборах Discovery TG ™ (TA Instruments, США) и Q20 (TA Instruments, США). Скорость нагрева в обоих случаях составляла 10 °С/мин при потоке азота, равном 50 мл/мин.

3.2.5. Электрохимические методы исследования

Электрохимические характеристики электродов исследовали методами гальваностатического заряда-разряда на анализаторе ХИТ АСК2.5.10.8 и циклической вольтамперометрии на потенциостате Elins. Также были измерены спектры импеданса в диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц при потенциале разомкнутой цепи с напряжением переменного тока 10 мВ на анализаторе Volta-Master 4. В качестве электролита использовали 1М растворы солей $DMPBF_4$ (1,1-Dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate), $TEMABF_4$ (triethylmethylammonium tetrafluoroborate) в ацетонитриле (AN).

Вычисление удельной емкости образцов для ячейки с двумя электродами осуществляли по уравнению:

$$C_{яч} = \frac{I\,\Delta t}{m\Delta V} \qquad (3.2.5.1)$$

где I – ток при разряде *(А)*, Δt – время разрядки *(с)* и m – масса двух электродов *(г)*, соответственно. ΔV – изменение напряжения *(*В*)* на ячейке за время разряда Δt.

Удельную ёмкость электродного материала C_0 рассчитывали согласно формуле $C_0 = 4C_{яч}$

Рассматривая поведения суперконденсатора как комбинацию серии омического сопротивления (R) и емкости (C), зависящих от частоты (ω), импеданс можно записать в комплексной форме:

$$Z(\omega) = R(\omega) + \frac{1}{jC(\omega)\cdot\omega} \qquad (3.2.5.2)$$

Принимая во внимание метод, использованный Таберна и соавторами. [30] полное сопротивление (Z) будет равно K:

$$Z(\omega) = R(\omega) + \frac{1}{jC(\omega)\cdot\omega} = \frac{1}{jK\omega} \qquad (3.2.5.3),$$

где К в свою очередь равно

$$K(\omega) = \frac{C(\omega)}{1 + jR(\omega)C(\omega)\omega} = \frac{C(\omega)}{1 + R^2(\omega)C^2(\omega)\omega^2} - \frac{jC^2(\omega)R\omega}{1 + R^2(\omega)C^2(\omega)\omega^2} \qquad (3.2.5.4)$$

отсюда

$$K = C' - jC'' \qquad (3.2.5.5)$$

Далее комбинируя формулы (2.2.4.3) и (2.2.4.5) значение реальной и мнимой частей удельной емкости были вычислены по следующим формулам:

$$C'(\omega) = -\frac{Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad , \qquad C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \qquad (3.2.5.6)$$

где $Z''(\omega)$ и $Z'(\omega)$ представляют мнимую и действительную часть импеданса

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

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

Анализ адсорбционных емкостей образцов, обработанных 5, 10, 15% раствором фосфорной кислоты, показал, что по мере увеличения концентрации раствора значение адсорбционных емкостей уменьшается. Для волокна, пропитанного 5% и 10% раствором, оно равно 367 и 265 мг/г, соответственно, а для образца, обработанного 15% раствором равно нулю. Внешний вид раствора метиленового голубого после адсорбции его углеродными волокнами показан на рисунке 4.1.1. Из рисунка видно, что чем выше адсорбционная емкость, тем прозрачнее раствор.

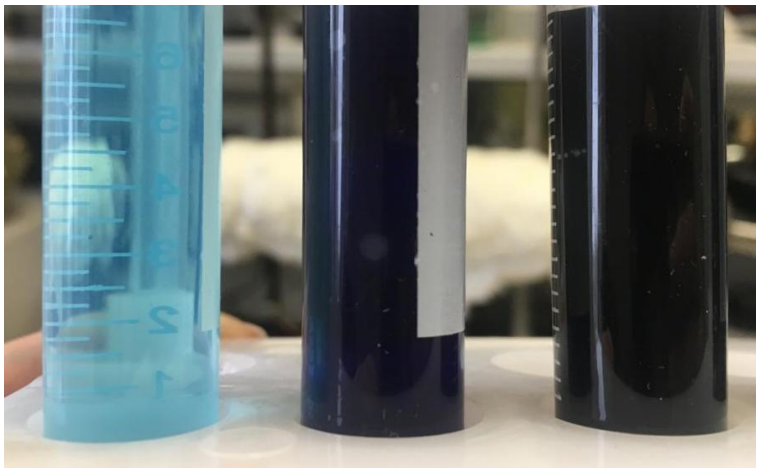


Рис. 4.1.1. Внешний вид растворов метиленового голубого после адсорбции молекул красителя на поверхности углеродных материалов. Слева направо - образцы углеродных волокон, предварительно пропитанных в 5, 10, 15% растворах H_3PO_4.

Ниже на рисунке 4.1.2., приведены данные, полученные методами циклической вольтамперометрии, а также данные по зависимость удельной емкости от плотности тока электродов из углеродного волокна. Видно, что увеличение концентрации пропиточного раствора приводит к уменьшению удельной емкости образцов. Не смотря на нулевую адсорбционную емкость образца, пропитанного 15% раствором кислоты, кривая ЦВА этого образца имеет наиболее правильную прямоугольную форму, если в качестве электролита использовать DMP BF_4 (рис. 4.1.2а). При замене электролита (в основном катиона соли) кривая сужается при увеличении напряжения (рис. 4.1.2б). Это означает, что поверхность материала полностью занята ионами уже при низких напряжениях. Такое свойство обусловлено насыщением пор ионами электролита [62]. Для всех образцов наблюдается тенденция быстрого падания удельной емкости при увеличении плотности тока, если использовать электролит на основе соли TEMA BF_4 (рис. 4.1.2г). Наиболее

значительное падение емкости наблюдается у образцов, предварительно пропитанных в 10% и 15% растворе H_3PO_4. Такой эффект, как было показано ранее, связан с присутствием микропор, которые снижают подвижность ионов при больших скоростях развертки.

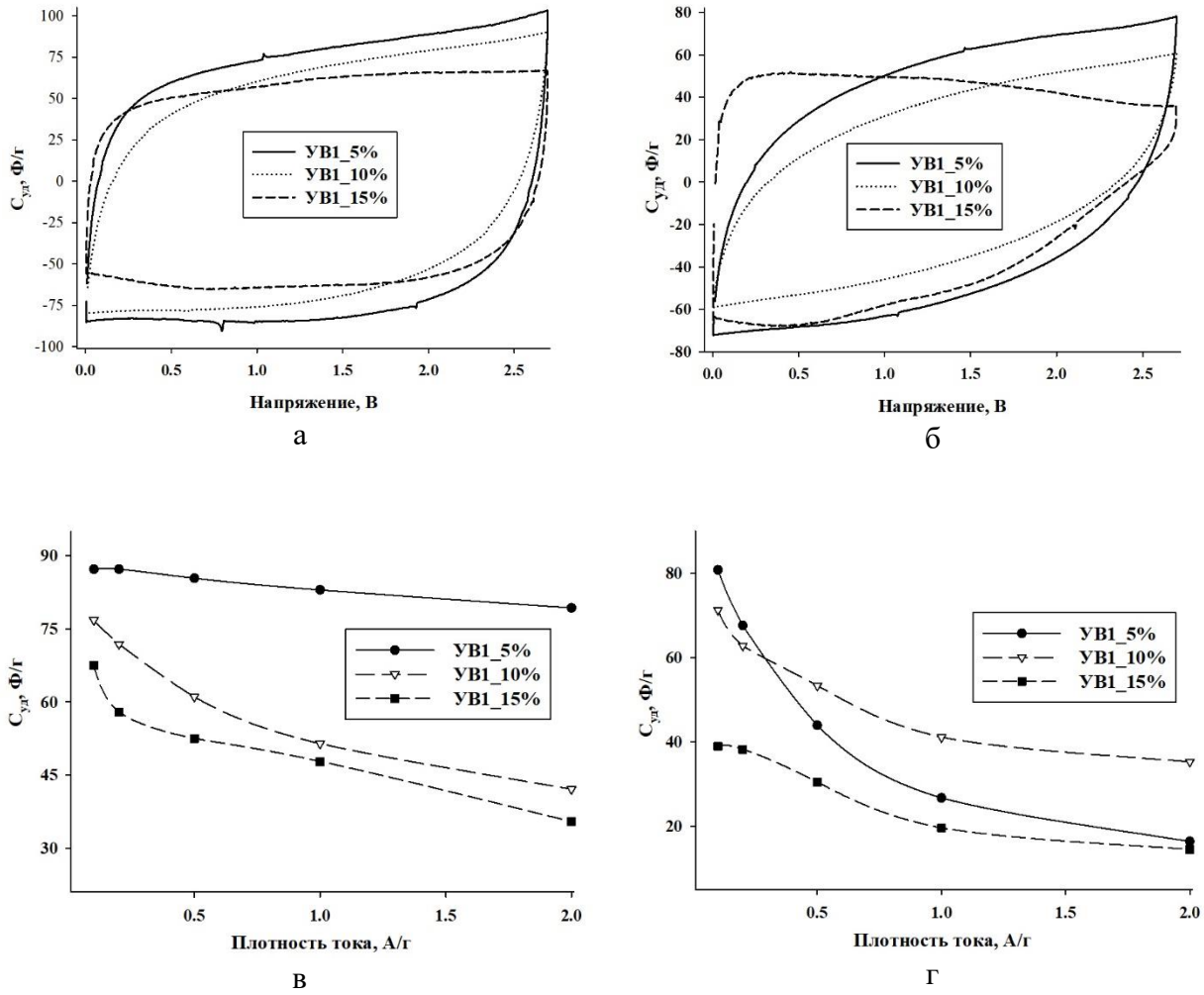
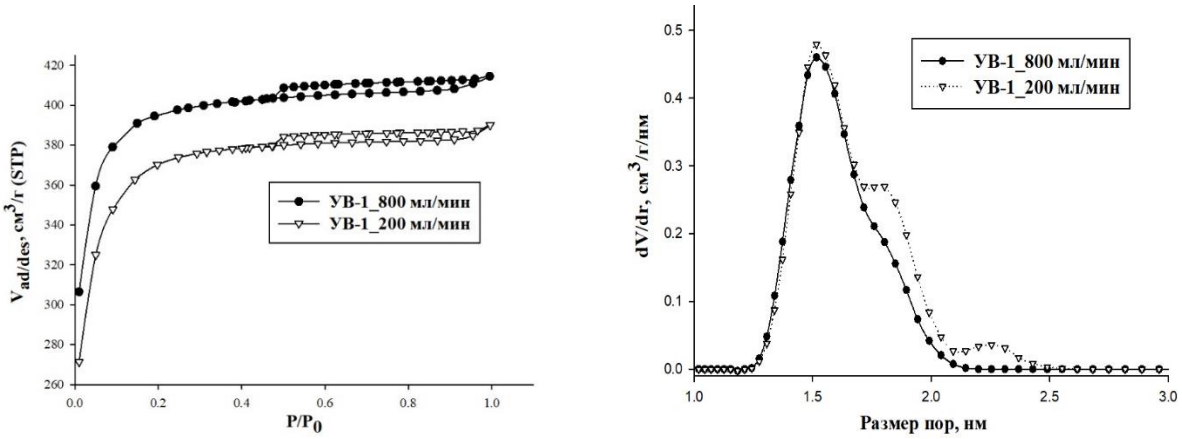


Рис. 4.1.2. Данные циклической вольтамперометрии при 10 мВ/с (а, б) и изменения удельной емкости от плотности тока (в, г) электродов образцов из углеродного волокна. Электролит на основе соли DMP BF_4 (а, в) (б, г) и TEMA BF_4 в ацетонитриле.

Из приведенных выше данных видно, что образец, пропитанный в 5% растворе фосфорной кислоты, имеет самую большую адсорбционную и электрическую емкость. На рисунке 4.1.3., приведены кривые изотерм сорбции, а также распределением пор по размерам образцов из углеродного волокна, обработанного углекислым газом при разных скоростях потока газа.

Так как, все образцы были активированы углекислым газом при скорости потока равным 200 мл/мин, увеличение потока в четыре раза приводит к увеличению адсорбционных свойств углеродного волокна (см. рис.4.1.3а).



а б

Рис. 4.1.3. Кривые изотерм адсорбции и десорбции (а), а также распределение их пор по размерам вычисленные по NLDFT методу, (б) для образцов углеродного волокна, предварительно пропитанные 5% фосфорной кислотой от скорости поток CO_2

Кривые изотермы сорбции соответствуют I(b) типу согласно классификации IUPAC, а петли гистерезиса соответствуют H4-типу обновленной классификации IUPAC, характеризующие микропористую структуру [97, 98]. Такой тип изотерм соответствует материалам, с узким распределением мезопор и широким распределением микропор с размером менее 2,5 нм.

Для обоих образцов виден скачок падения кривой десорбции в области относительного давления 0,45 P/P_o. Большая доля микропор находится в пределах от 0,4 до 1 нм. Удельные характеристики приведены в таблице 4.1.2. Как следует из полученных данных, увеличение потока углекислого газа приводит к росту удельной поверхности, в основном за счет образования микропор ниже 1 нм. В области размеров пор 1-2,5 нм и выше изменений не наблюдается.

Таблица 4.1.2. Удельные характеристики поверхности углеродных волокон

.

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

Распределение пор по размерам по методу BJH, полученные из кривой десорбции, показывает отчетливые пики при 4 нм (рис. 4.1.4). Этот пик предполагает присутствие в структуре пор напоминающим формы чернильницы с размером устья менее 5 нм [99-101]. Доля таких пор очень небольшая и составляет примерно 1% от общей доли всех пор.

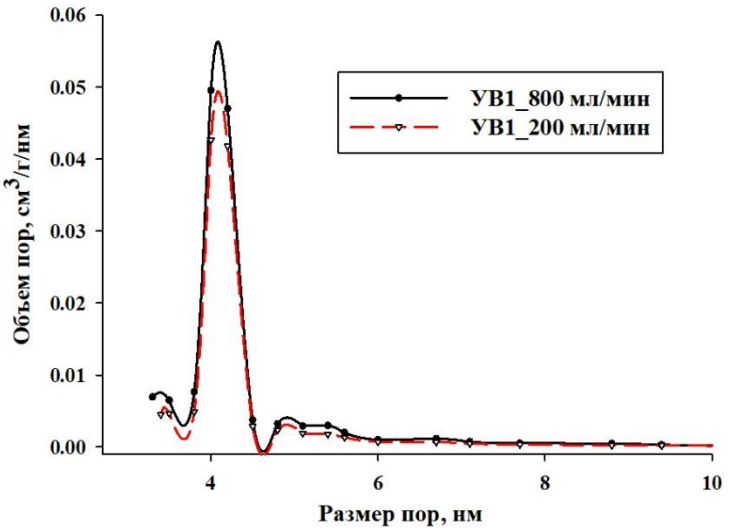


Рис.4.1.4. Распределение пор по размерам для образцов углеродных волокон, полученных по BJH методу.

На рис. 4.1.5 представлены кривые циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряд-разряда ячеек с углеродным материалом, активированным при скорости потока газа 800 мл/мин. По данным электрохимических испытаний, значение удельной емкости образца составило 120 Ф/г (18.9 Ф/см^3) при плотности тока 1 мА/см^2, которая на 40% выше значения емкости образца активированного при потоке газа 200 мл/мин. Из анализа кривых циклической вольтамперометрии следует, полное насыщение поверхности углеродного материала всеми ионами электролита происходить только при очень малых скоростях развертки (1 -10 мВ/с). Дальнейшее увеличения скорости приводит, к искажению кривой ЦВА даже при 20 мВ/сек (рис. 4.1.5а).

Поскольку образование двойного электрического слоя является диффузионным процессом, то дальнейшее увеличение плотности тока не приводит к полному насыщению поверхности электрода ионами электролита. Это, естественно, сказывается на значениях емкости, и связано с большим содержанием микропор размером меньше 1 нм. Большое значение емкости может также быть связано с присутствием полярных групп, которые усиливают адсорбцию ионов при начальных циклах зарядки, а также десольватацией ионов в маленьких порах [34, 60].

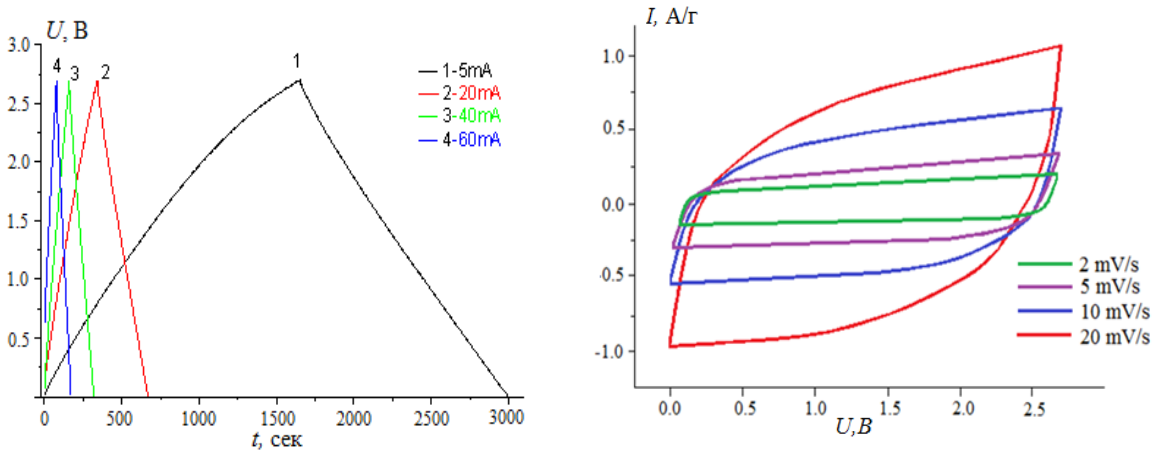
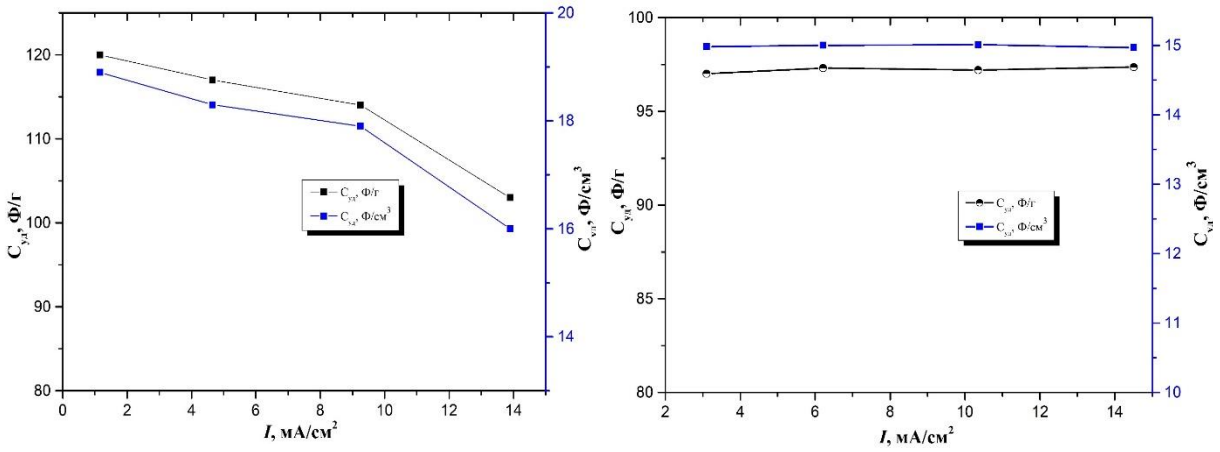


Рис. 4.1.5**.** Гальваностатический заряд-разряд (а), и циклическая вольтамперометрия СК (б) образца из углеродного волокна УВ1, при разных плотностях тока и скорости развертки

Из приведенных данных следует, что углеродные волокна, полученные таким методом, могут быть эффективны при очень низких значениях плотности тока и скорости развертки напряжения. А так как основная особенность электродов суперконденсаторов это скорость передачи энергию за короткий промежуток времени, то важна не высокая емкость, а относительно высокая удельная мощность. Чтобы обеспечить максимально возможные мощностные характеристики в суперконденсаторах нужно модифицировать материалы электродов. Для этого образцы углеродного волокна были обработаны парами воды и смеси газов из пропана, бутана и изобутана. По данным адсорбции метилена голубого из водного раствора, удельное значение адсорбционной емкости УВ-2 составляет 120 мг/г, а значение адсорбционной емкости для УВ-1 составила 360 мг/г. Такое различие в значениях в адсорбционной емкости связанно с лиофильность и лиофобностью этих материалов, которая также влияет на их электрическую емкость. При активации парами воды и смеси углеводородов (пропан, бутан и изобутан) поверхность углеродного волокна становиться гидрофобным, а обычная активация CO_2 делает материал частично гидрофильным. Это подтверждается при анализе адсорбционной емкости метилена голубого углеродных волокон из раствора этанола. По этим данным адсорбционная емкость УВ-1 составляет 285 мг/г, а для УВ-2 270 мг/г.

На рисунке 4.1.7., представлены данные по измерению удельной емкости в зависимости от плотности тока для образцов УВ-1, и УВ-2.



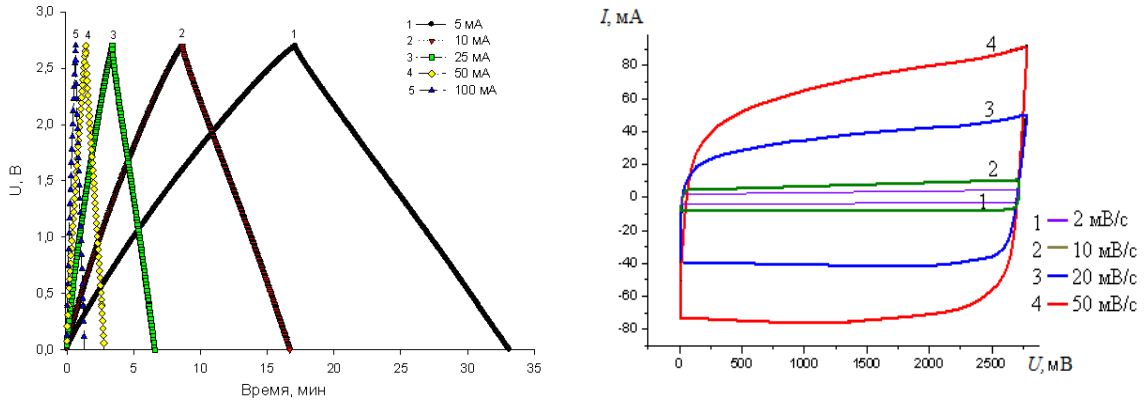
а б

Рис.4.1.7. Удельные емкости по массе и объему (геометрический размер) как функция плотности тока, для образов УВ-1(а) и УВ-2 (б).

Из рисунка видно, что увеличение плотности тока для образца УВ-1 электрическая емкость уменьшается, а образец УВ-2 она практически не меняется сохранять электрическую емкость в этих же диапазонах плотности тока.

При пиролизе смеси газов из пропана, бутана и изобутана, и паров воды образуется монооксид углерода и водород, который восстанавливает кислородные группы на поверхности углеродного волокна, что придает материалу гидрофобные свойства. Такая обработка приводит к двукратному падению адсорбционной емкости метилен голубого из водного раствора для образцов из УВ-2.

Кривые циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда ячейки СК из УВ-2 представлены на рисунке 3.1.8.



а б

Рис.4.1.3. Гальваностатический заряд-разряд (а), и циклическая вольтамперометрия СК (б) образца из углеродного волокна УВ-2 при разных плотностях тока и скорости развертки.

Из кривых гальваностатического заряда-разряда следует, что для образцов УВ-2 при разных плотностях тока внутренне сопротивление ячейки составляет порядка 0,45 Ом, что почти в два раза ниже, чем у УВ-1, которая составляет порядка 0,82 Ом (рис.4.1.3а). Кривые циклической вольтамперометрии также показывают неизменность формы кривых при больших скоростях развертки, что свидетельствует о хорошей подвижности ионов, а также низком внутреннем сопротивления. Хотя по электроемкостным свойствам УВ-2 при низких плотностях тока уступает УВ-1 (120 против 100 Ф/г), но при больших плотностях тока их удельные емкости сравнимы, а по мощностным характеристикам УВ-2 превосходит УВ-1 (рис.4.1.9). Как видно из графика, при увеличении плотности тока удельные максимальные мощности электродов на основе УВ-1 и УВ-2 расходятся. Так, при плотности тока 14 мА/см^2 мощность ячеек суперконденсатора с электродами из УВ-2 почти на 30% превышает максимальной мощности УВ-1.

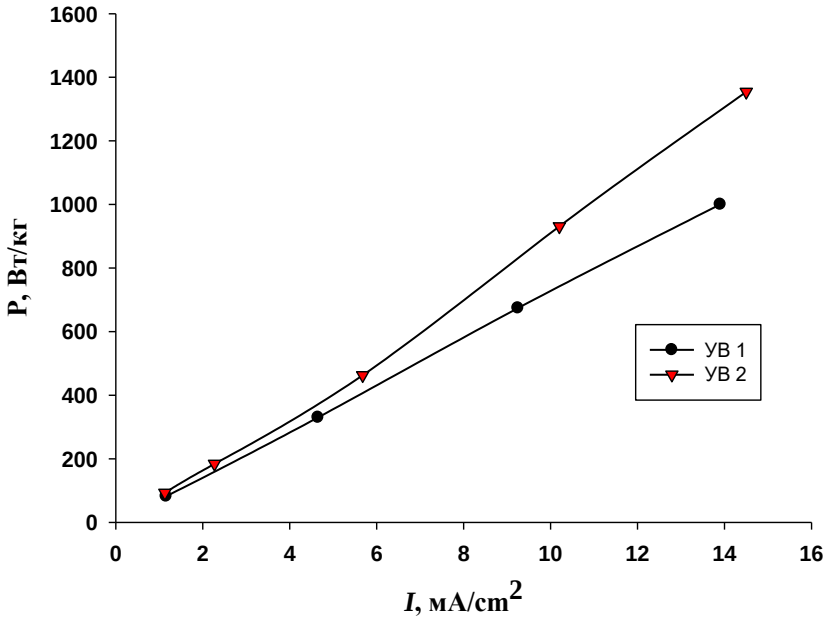


Рис. 4.1.9. Зависимость удельной максимальной мощности от плотности тока для электродов на основе углеродных волокон УВ-1 и УВ-2.

Таким образом, в результате пиролиза смеси углеводородов с парами воды на поверхности волокон образуются углеродные наноструктуры (рис. 4.1.10), которые меняют поверхность углеродного волокна и делают ее гидрофобным, что и приводит к возрастанию мощностных характеристик суперконденсатора.

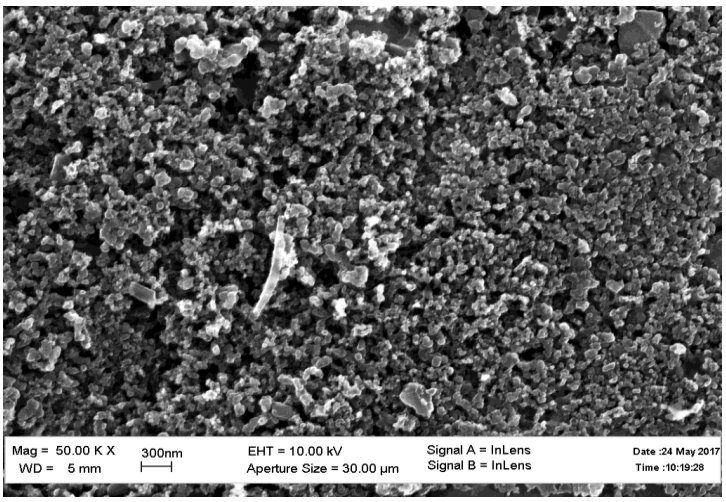


Рис.4.1.10. Образования наноструктур при активации парами воды и смеси газов пропана, бутана и изобутана

Активации поверхности углеродного волокна карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$, приводит к тому, что удельная электрическая емкость составляет порядка 136 Ф/г при плотности тока 10 мА/см^2. Это значение емкости (при одном и том же плотности тока) на 30% превосходит емкость образцов, которые активировались CO_2. Также выявлено, что при увеличении плотности тока в два раза, удельная емкость образцов уменьшается всего на 10%. Потеря емкости после 10 000 циклов составляет всего лишь 25%.

Таким образом, углеродные волокна, активированные углекислым газом, образуют на своей поверхности в основном микропоры в диапазоне от 0,4 -2 нм. Основная доля этих пор имеет размер меньше 1 нм. Использование углеродных волокон с такими свойствами имеет некоторые ограничения при использовании их в качестве электродных материалов для суперконденсаторов. Эти ограничение возникают при передаче энергии за малые промежутки времени. Это в основном связано с отсутствием мезопор на поверхности, как каналы быстрого переноса заряда. Их отсутствие приводит к низкому значению мощностных характеристик.

Для улучшения мощностных свойств электродов из углеродного волокна, последние были активированы парами воды и смеси газов из пропана, бутана и изобутана. Такой метод обработки приводит к увеличению мощностных характеристик электродов. Такое свойства обусловлено образованием наноструктур (рис. 4.1.10) на поверхности волокон и ее гидрофобизации.

Следует также отметить, что активация углеродного волокна продуктами разложения $(NH_4)_2CO_3$ приводит к увеличению удельной энергии и мощностных характеристик СК.

Отметим, что при активации углеродного волокна активируются только внешние слои углеродного волокна, а внутренние ее части активируются частично. Это означает, что только внешняя поверхность волокна работоспособна, а ее внутренние части являются ненужным балластом.

Учитывая эти обстоятельства свойства, была предложена попытка приготовления углеродного материала из растительного сырья (борщевик). В силу исходной волокнистой и мягкой структуры этого материала, получить на его основе углеродный материал с большим содержанием мезопор, или микропор с размером выше 1нм более вероятно.

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

Гравиметрический анализ образцов, пропитанных ортофосфорной кислотой, с концентрациями 5, 10 и 15% показано на рисунке 4.2.1. Как видно из рисунка по мере увеличении концентрации кислоты температура пиролиза материала сдвигается в сторону более низких температур.

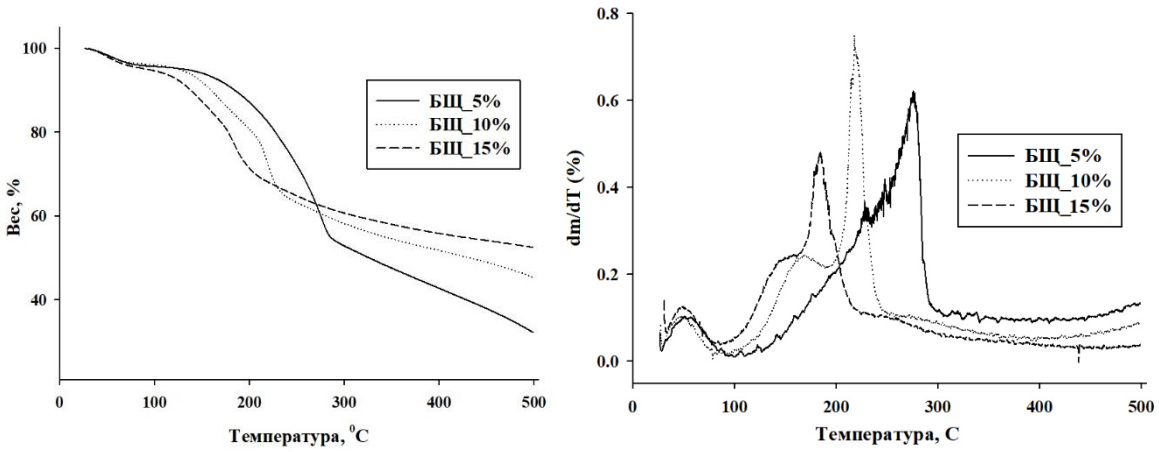


Рис. 4.2.1 Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ТГА образцов из борщевика, пропитанных при разных концентрациях ортофосфорной кислоты.

Из графика видно, что выход углеродного материала увеличивается с увеличением концентрации кислоты. Такое поведение может быть объяснено с помощью механизма активации фосфорной кислоты [102]. Фосфорная кислота действует как катализатор с одной стороны, способствуя разрыву связи, с другой стороны, облегчая сшивание через циклизацию, конденсацию и возможность сочетание органических веществ, образующие

фосфатные связи, такие как фосфат и полифосфатные эфиры. С помощью методов, таких как ИК-Фурье, РФА, и ЯМР было подтверждено присутствие фосфора после пропитки исходного сырья раствором H_3PO_4, максимальное содержание фосфата достигало 9% [103, 104].

Как видно из рисунка, наибольший выход углерода, или наименьшее изменение массы наблюдается для образца, пропитанного раствором с концентрацией 15%. Образец, пропитанный, в 10% растворе кислоты имеет наибольшую скорость изменение массы

Этап деградации структуры происходит в относительно широком температурном интервале, составляющий примерно от 150 до 300°C. На дифференциальных кривых ТГА отчетливо различаются пики потери массы при термическом разложении образцов (рис.4.2.1). Их термическая деградация может быть связана с разложением основных биополимеров, а именно целлюлозы, гемицеллюлоза и лигнин.

На первом этапе для всех образцов наблюдался потери массы между 50 и 100℃ из-за удаления влаги [105] и пиролиза некоторых органических веществ [106].

На рисунке 4.2.2., представлены спектры комбинационного рассеяния образов. Для всех образцов наблюдается две характерные пики в районе ~1330 и ~1590 $см^{-1}$, так называемые G и D полосы. (G) - полоса соответствует валентным колебаниям в базальном графеновом слое так называемому E_{2g}- колебательной моде, а (D) - полоса соответствует A_{g1}-колебательной моде, которая связана с неупорядоченной решеткой графита и чем интенсивнее, тем ниже структурное упорядочение. Видно, что практически для всех образцов интенсивность пиков и их положения центров одинаковы. Наглядное различие можно увидеть при разложение спектров на четыре составляющих пика в центрах ~1200, ~1330 (D1 и D2 полоса), ~1590 (G1 полоса), и ~1530 (G2) $см^{-1}$, соответственно. Эти дополнительные пики дают более детальную информацию о структуре образцов. Появившиеся пики D1, G1 и G2 полосы характеризуют sp^2 –связанные углеродные нанокристаллиты, аморфного углерода [107]. Полоса D2 связано с внутренними дефектами, лигнинной золы, металлическими примесями [108].

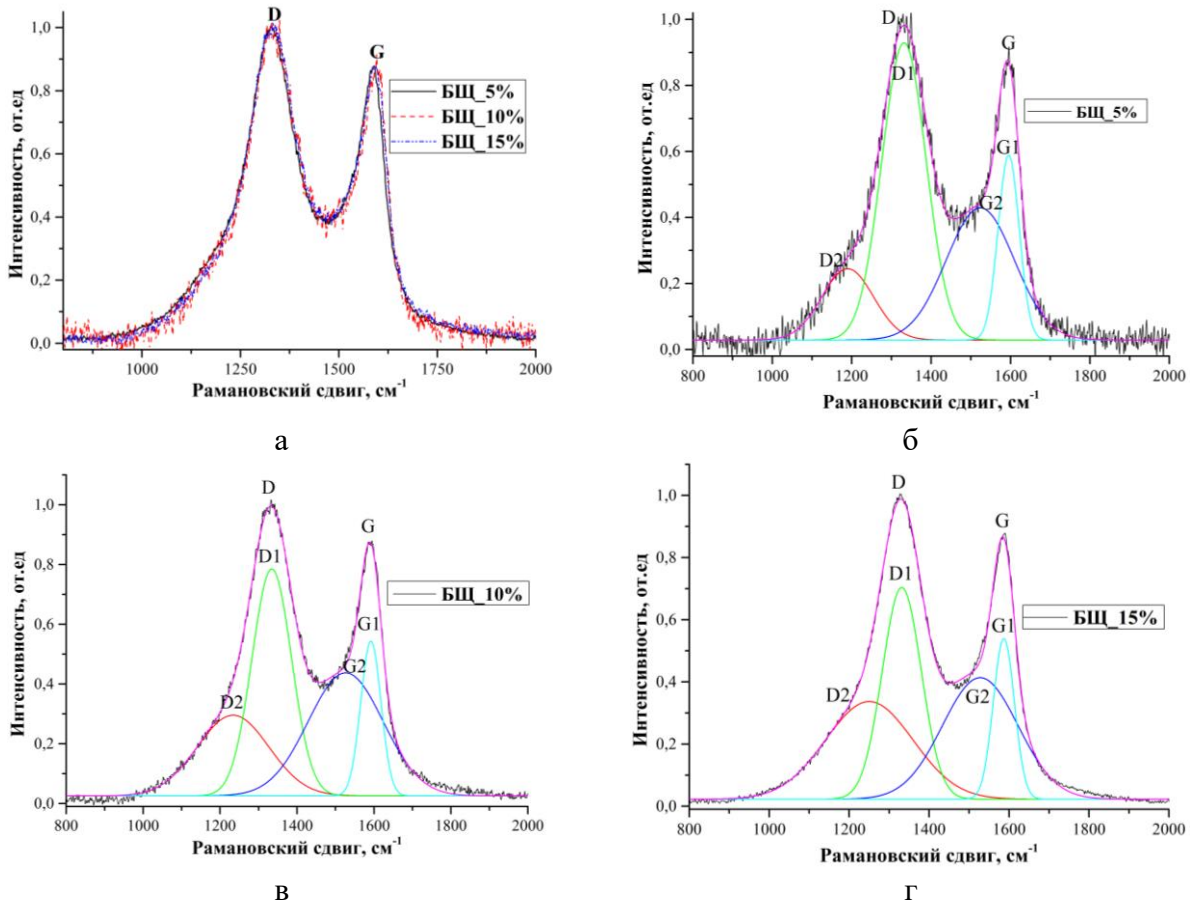


Рис. 4.2.2. Спектры комбинационного рассеяния света углеродных материалов, полученных из борщевика: а) интегральный спектр всех образцов; б-г) разложение кривых на четыре отдельных составляющих пика.

В таблице 4.2.1, приведены значения относительной площади полос A_{D1}/I_{G1}, A_{D2}/A_{G2} и A_{G2}/A_{G1}. Меньшее соотношение A_{D1}/A_{G1} свидетельствует о повышении степени графитизации в полученных углеродных материалах. Из таблицы видно, что по мере возрастания концентрации пропитки степень графитизации образцов возрастает.

Таблица. 4.2.1. Характеристика структуры образцов после аппроксимации интегральных кривых Рамановского спектра.

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

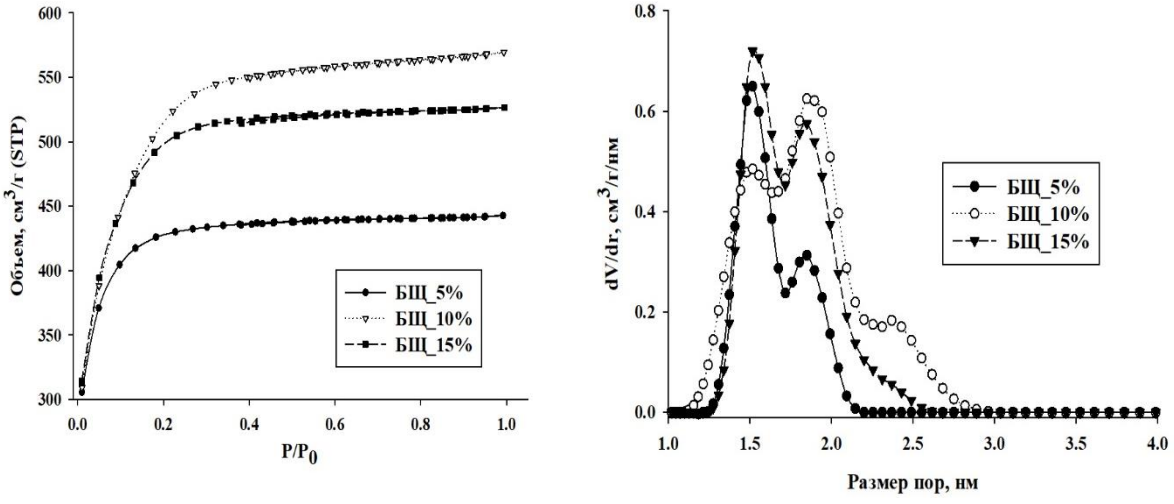
Из литературных данных следует, что чем меньше отношение A_{D2}/A_{G2}, тем меньше содержание аморфной фазы в углеродном материале. А уменьшение значения A_{G2}/A_{G1} свидетельствует об уменьшении содержания углерода в виде кластеров в исследуемых материалах.

Согласно [109] размер когерентной длины кристаллита (L_a) в диапазоне от 2,5 нм до 1000 нм, пропорционально отношению $(A_{D1}/ A_{G1})^{-1}$:

$$L_a = \frac{C(\lambda)}{A_{D1}/A_{G1}} \qquad (4.2.1)$$

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

На рисунке 4.2.3., приведены кривые изотермы адсорбции азота, а также распределение пор по размерам для образцов углеродных материалов. Кривые адсорбции и десорбции соответствуют изотерме I типа по классификации IUPAC, которая характеризует микропористую систему. Видно, что кривые адсорбции и десорбции практически совпадают, и скачок на кривой десорбции практически не заметен. По данным распределения пор по размерам, полученными методом NLDFT видно, что все образцы имеют схожее распределение пор в диапазоне от 1 до 2,5 нм. Как видно из этих же кривых по мере увеличения концентрации пропиточного раствора фосфорной кислоты, удельная поверхность растет, затем падает. Из данных изотерм следует, что образец БЩ_10% имеет наибольшую удельную поверхность (рис.4.2.3.). В таблице 4.2.2., приведены данные удельных характеристик образцов углеродных материалов.



а б

Рис.4.2.3. Кривые адсорбции и десорбции азота при температуре 77 K (а), и распределения пор по размерам (б) полученного методом NLDFT для активированных углеродных материалов.

Таблица 4.2.2. Характеристики удельной поверхности образцов.

	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$S_{пор}$, $м^2/г$ 0,35-0,5нм	$S_{пор}$, $м^2/г$ 0,5-2 нм	$V_{пор}$, $см^3/г$ 0,35-0,5нм	$V_{пор}$, $см^3/г$ 0,5-2 нм	$V_{общ}$, $см^3/г$
БЩ_5%	1359	997	362	0.499	0,186	0,685
БЩ_10%	1735	500	1234	0.246	0,634	0,880
БЩ_15%	1613	735	877	0,374	0,440	0,814

Для оценки доли мезопор был использован метод BJH, который определяет распределение мезопор в материале. На рисунке 4.2.4., приведены кривые распределение пор по размерам, вычисленные методом BJH. Для образца БЩ_5% и БЩ_15% наблюдается пики в районе 4 нм. Объемы пор в диапазоне размеров от 1,7 до 300 нм для образцов БЩ_5%, БЩ_10% и БЩ_15% составляют значения 0,019 $см^3/г$, 0,031 $см^3/г$ и 0,049 $см^3/г$, соответственно.

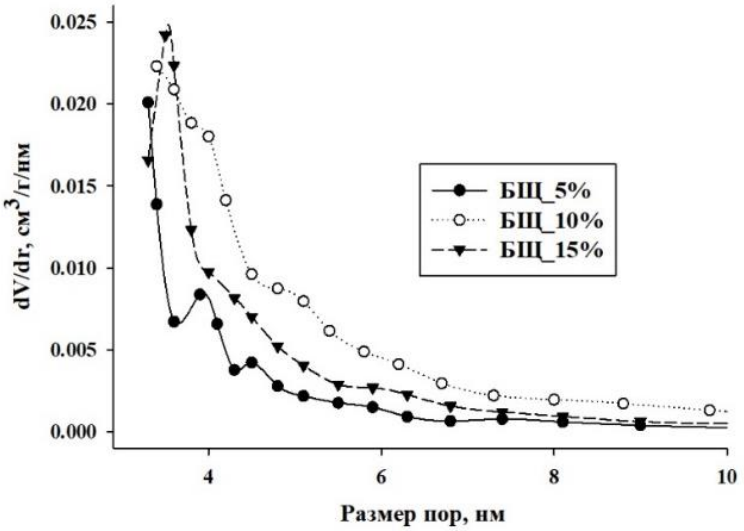
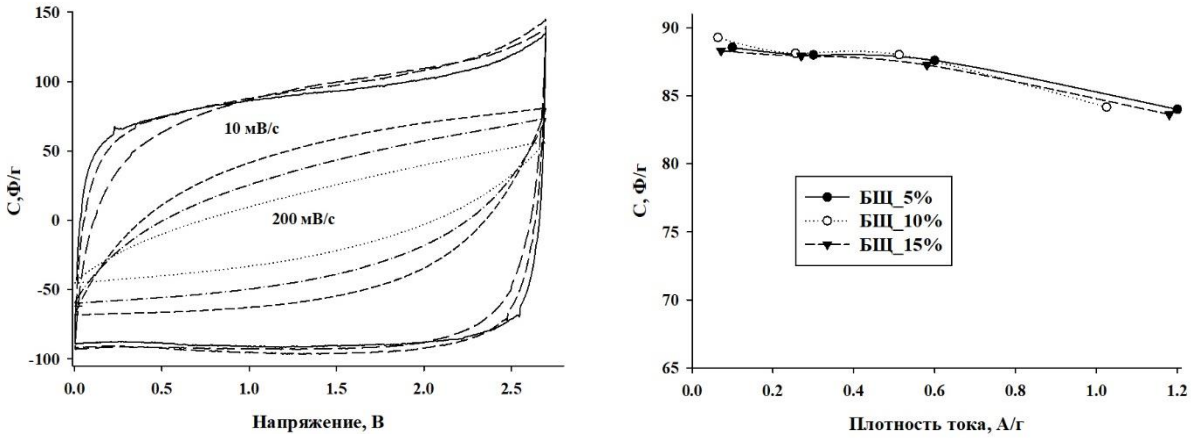


Рис.4.2.4. Распределение пор по размерам для образцов БЩ_5%, БЩ_10% и БЩ_15%, полученных по BJH методу.

Из полученных данных следует, что доля мезопор с размерами выше 2 нм очень мала, и составляют относительно малое количество от всех пор в образце.

Ниже на рисунке 4.2.5., показаны графики электрохимических характеристик образцов активированных углей из БЩ_5%, БЩ_10% и БЩ_15%.



а б

Рис.4.2.5. Циклическая вольтамперометрия (а), и зависимость удельной емкости от плотности тока (б) образцов БЩ_5%, БЩ_10% и БЩ_15%.

При низких скоростях развертки форма ЦВА всех образцов совпадает и соответствует форме ЦВА для двойного электрического слоя. При увеличении скорости развертки в 20 раз наблюдается искаженная форма ЦВА, что характерно для микропористых систем (рис. 4.2.5а). Необходимо отметить, что, не смотря, на микропористую структуру образцов у них не наблюдается насыщение поверхности ионами электролита [110]. При увеличении плотности тока наблюдается примерно одинаковое падение емкости для всех образцов (рис. 4.2.5б).

Данные импедансной спектроскопия (EIS) ячеек из образцов БЩ_5%, БЩ_10% и БЩ_15% приведены на рисунке 4.2.6. Диапазон частот составляет от 100 кГц до 10 мГц с амплитудой напряжения переменного тока 10 мВ. В области малых частот вертикальная линия относительно мнимой части импеданса образует большой угол, что связано с характером движение ионов в микропоры [111].

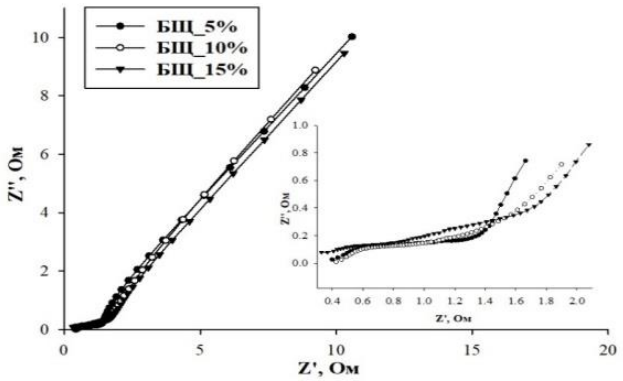
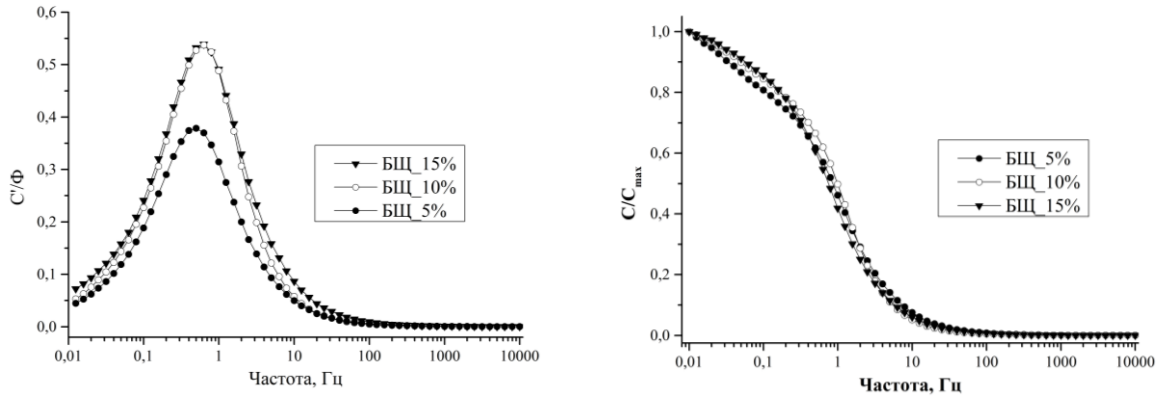


Рис.4.2.6. График Найквиста образцов БЩ_5%, БЩ_10%, БЩ_15%, при частотах переменного тока от 100 кГц до 10 мГц.

График изменения мнимой и действительной части емкости в зависимости от частоты показывает переход между областью, где ячейка ведет себя как резистор (область низких частот), или как конденсатор (область высоких частот) (рис. 4.2.7).



а б

Рис.4.2.7. Изменение мнимой (а) и действительной (б) части емкости образцов БЩ_5%, БЩ_10%, БЩ_15%, при частотах переменного тока от 100 кГц до 10 мГц.

Из рисунка видно, что все образцы имеют более симметричную кривую мнимой части емкости относительно частоты. Для образцов БЩ_10% и БЩ_15% наблюдается сдвиг характерной частоты (частота перехода f_0) в сторону больших частот, а для образца БЩ_5% этот пик немножко смещен в сторону низких частот, что характерно для микропористых материалов.

На рисунке 4.2.8, показано изменение емкости от количества циклов заряда-разряда при постоянной плотности тока. Видно, что образец БЩ_10% имеет очень стабильную емкость при длительных циклах заряда разряда. Падение емкости для образцов БЩ_5% и БЩ_15% при начальных стадиях заряда-разряда может быть обусловлено большим содержанием микропор ниже 1 нм, которые в процессе циклирования блокируются застрявшими ионами. Застрявшие ионы в таких порах при разряде ячейки не освобождаются из них, тем самым препятствуют оттоку электронов из поверхности электрода [62].

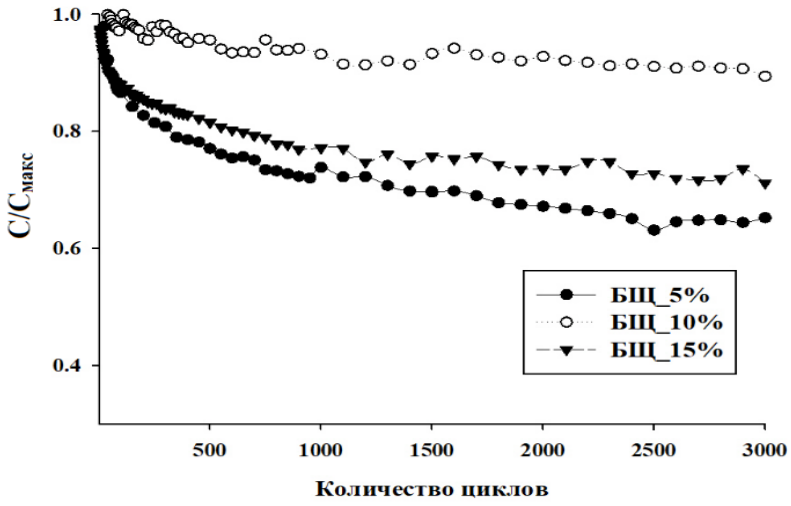


Рис. 4.2.8. Циклическая стабильность образцов БЩ_5%, БЩ_10%, БЩ_15%,

Напомним, что образцы БЩ_5%, БЩ_10% и БЩ_15% были предварительно пропитаны в кислоте при комнатной температуре. Активация же образцов проводили при потоке углекислого газа равным 200 мл/мин. Чтобы оценить влияние температуры обработки образцов раствором фосфорной кислоты, а также скорости потока газа, образцы были пропитаны в кислоте при температуре 85 °С в течение часа. Активацию проводили при потоках 200, 400 и 800 мл/мин. Концентрация кислоты равна 5%, исходя из того, что при такой концентрации пропитки углеродный материал имеет высокое содержание доли микропор, и эффект сравнения температуры пропитки будет наиболее наглядным.

В таблице 4.2.3., приведены значения удельных характеристик поверхности образцов, пропитанных в 5% растворе фосфорной кислоте при температуре 85^0 С и при разных скоростях потока CO_2. Из данных, полученных из изотерм адсорбции (таблица 4.2.3) следует, что пропитка при повышенных температурах приводит к образованию мезопористой структуры. А увеличение скорости потока CO_2, наоборот, снижает удельную поверхность образцов, что также приводит к уменьшению объема мезопор.

Таблица 4.2.3. Значения удельной поверхности и удельного объема образцов БЩ_ (85 °С) 5% при скоростях потока CO_2 200, 400 и 800 мл/мин.

Образцы	БЩ_(85°С)_5% 200 мл/мин	БЩ_(85°С)_5% 400 мл/мин	БЩ_(85°С)_5% 800 мл/мин
$S_{БЭТ}$ $м^2/г$	1606	1477	1426
S_{BJH} $м^2/г$	534	592	306
V_{BJH} $см^3/г$	0,634	0,592	0,322

На рисунке 4.2.9., представлены графики распределение пор по размерам по методу BJH для этих образцов. Как видно из рисунка, что по мере увеличения скорости потока газа диапазон распределения пор по размеру сужается. Так, в образце БЩ_(85°C)_5%_200 мл/мин образуются поры со средним размером от 3 до 12 нм, а в образце БЩ_(85°C)_5%_800 мл/мин от 4 нм до ~10 нм. Также видно уменьшение размера пор в области от 8 до~12 нм для образца БЩ_(85°C)_5%_800 мл/мин.

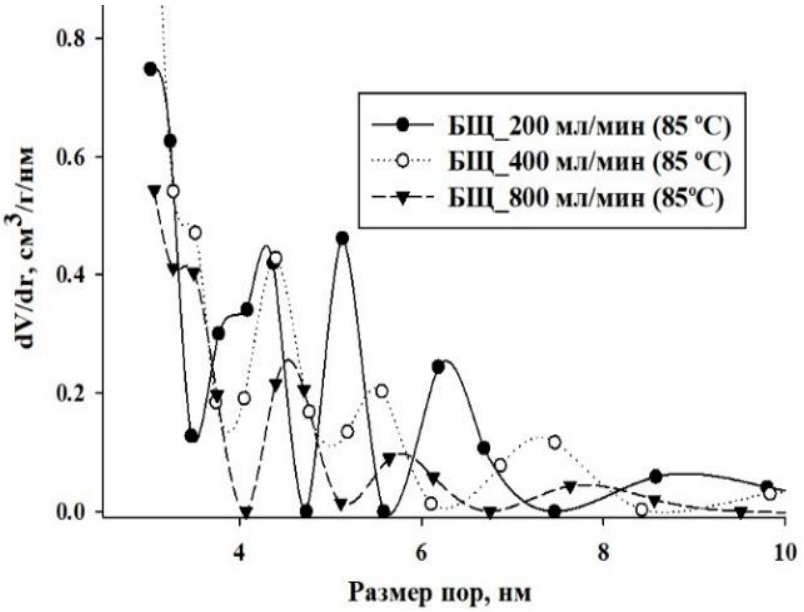


Рис.4.2.9. Распределение пор по размерам по методу BJH для углеродных образцов, активированных при разных скоростях потока газа (CO_2).

Для более точного понимания изменение структуры углеродных материалов, полученных при разных режимах пропитки, были рассчитаны распределение пор по методу NLDFT. Видно, что пропитка при температуре 85°C не приводит к изменению общего объема пор, она меняет только распределение пор по размеру, смещая его в сторону больших значений (рис. 4.2.10).

Из рисунка видно, что для образцов, пропитанного в кислоте при комнатной температуре, в основном, образуются микропоры с размером 1-2 нм, а при пропитке образцов в водяной бане при температуре 85°C, образуются поры размером 1,5-2,5 нм.

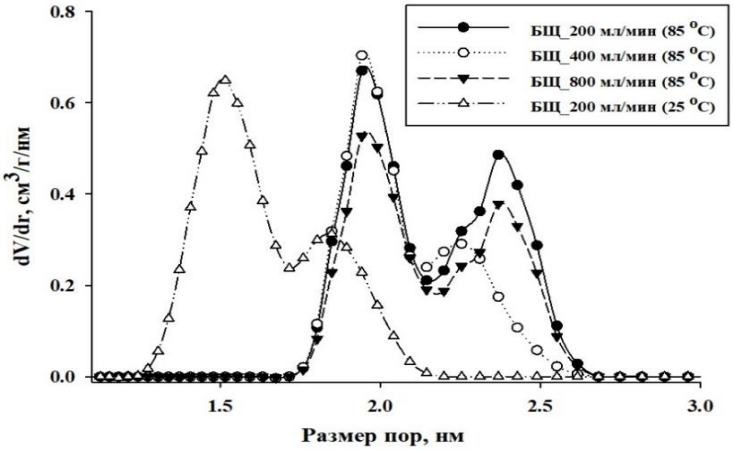
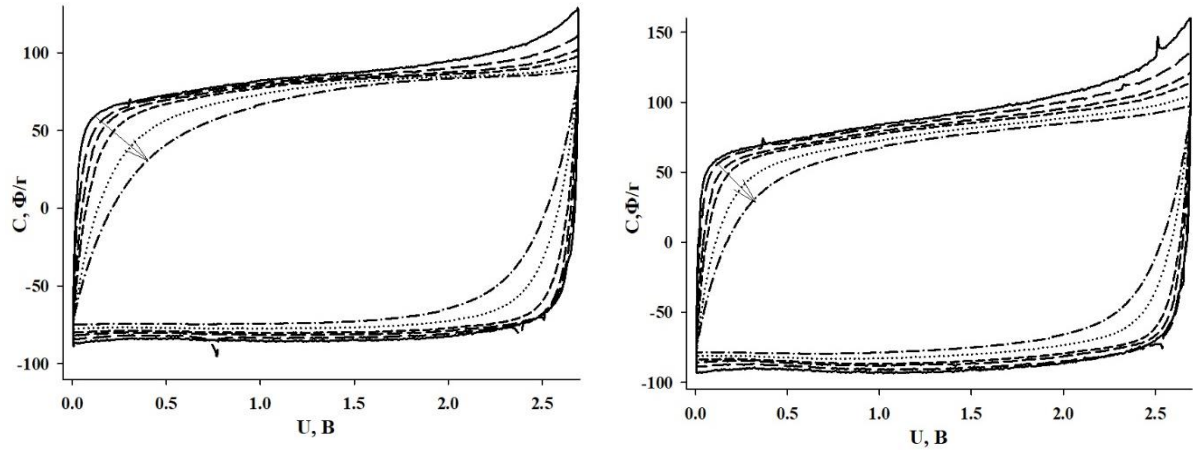


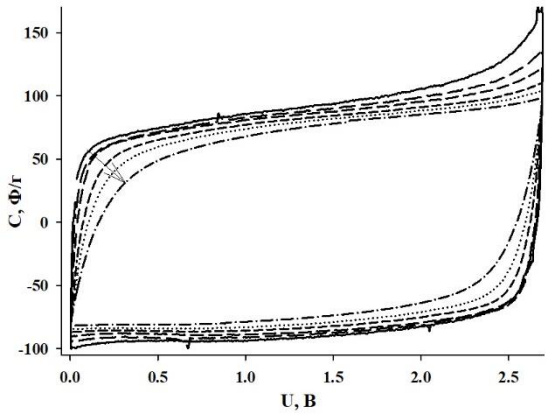
Рис. 4.2.10. Распределение пор по размерам по методу NLDFT для, образцов, активированных при разных скоростях потока газа (CO_2) и температуры пропитки исходного сырья.

Параллельно изотермам адсорбции, были исследованы адсорбционные емкости образцов по метилену голубому. Данные по адсорбции показывают, что для всех образцов величины их адсорбционной емкости составляют примерно ~370 мг/г.

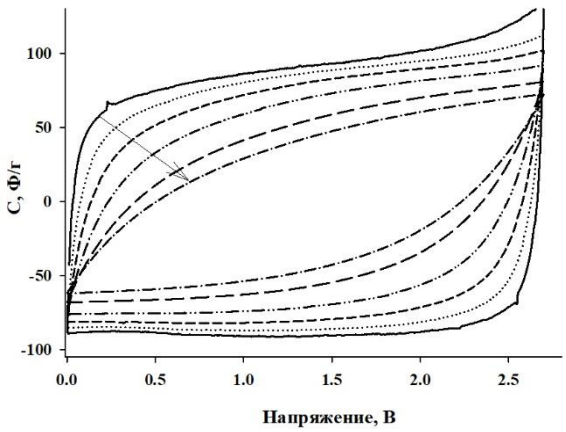
Электрохимические характеристики образцов из этих материалов также подтверждают наличие большого количества мезопор. Анализ кривых циклической вольтамперометрии показывает, что даже при очень больших скоростях развертки (200 мВ/с) форма кривых для образцов БЩ_(85°С)_5%_200 мл/мин, БЩ_(85°С)_5%_400 мл/мин и БЩ_(85°С)_5%_800 мл/мин практически остается прямоугольной (рис.4.2.11а, б, в). Это еще раз подтверждает, что большая часть пор лежит за приделами микропор. Для образца БЩ_(25°С)_5%_200 мл/мин форма кривой ЦВА искажается (рис.4.2.11 г).



а б



в



г

Рис.4.2.11. Циклическая вольтамперометрия при скоростях развертки 20, 60, 120 и 200 мВ/с, углеродных материалов, где стрелки указывает на направление увеличения скорости развертки: (а, б, в)- образцы БЩ_(85°С)_5%_200 мл/мин, БЩ_(85°С)_5%_400 мл/мин и БЩ_(85°С)_5%_800 мл/мин; (г)- БЩ_(25°С)_5%_200 мл/мин.

По данным значений электрической емкости у образцов БЩ_(85°С)_5%_200 мл/мин, БЩ_(85°С)_5%_400 мл/мин и БЩ_(85°С)_5%_400 мл/мин при малых значениях плотности тока значение емкости практически одинаковые (таблица 4.2.4).

Таблица 4.2.4. Величины электрохимической емкости (Ф/г) образцов при разных плотностях тока.

I_g, А/г	БЩ_(85°С)_5% 200 мл/мин	БЩ_(85°С)_5% 400 мл/мин	БЩ_(85°С)_5% 800 мл/мин
0,1	93	91	87
0,5	89	88	80
1,0	84	83	75

По мере увеличения плотности тока, значение удельной емкости у образца БЩ_(85°С)_5%_800 мл/мин падает. Это связано с большим внутренним сопротивлением, которое определяется из-за скачка потенциала, называемая *IR*-падением (рис.4.2.12). Наиболее симметричной формой обладает образец БЩ_(85°С)_5%_200 мл/мин.

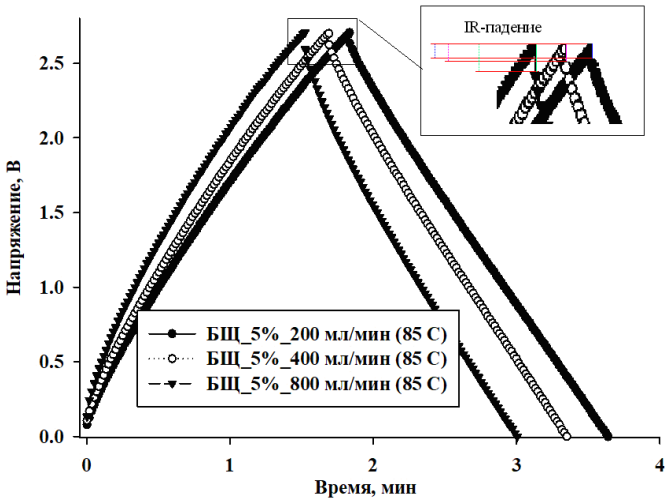


Рис.4.2.12. Гальваностатический заряд-разряд ячеек с электродами на основе углеродных образцов, активированных при разных скоростях потока газа (CO_2)

На рисунке 4.2.13., представлен ход изменения емкости ячеек образцов БЩ_(85°С)_5%_200 мл/мин БЩ_(85°С)_5% 400 мл/мин и БЩ_(85°С)_5%_800 мл/мин от числа циклов заряда-разряда при плотности тока 1 А/г. По этим данным можно судить о достаточно стабильной работе СК на протяжении тысячи циклов заряда-разряда с заметной тенденцией к дальнейшей стабилизации.

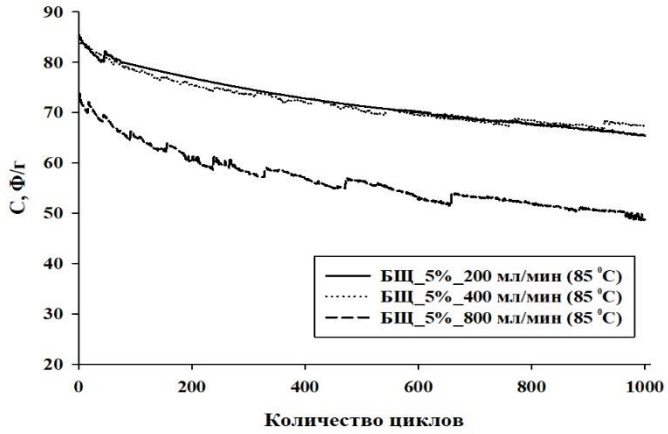


Рис. 4.2.13. Кривые изменения удельной емкости от количества циклов заряда-разряда. Плотность тока 1 А/г.

Другой способ получение углеродного материала с большой удельной поверхностью, это активация частично карбонизированного углеродного материала щелочью при температурах 700, 800 и 900 °С, методика приготовления которого описано выше. Активация гидроксидом калия не только увеличивает удельную поверхность образцов, но и также приводит к увеличению общего объема пор.

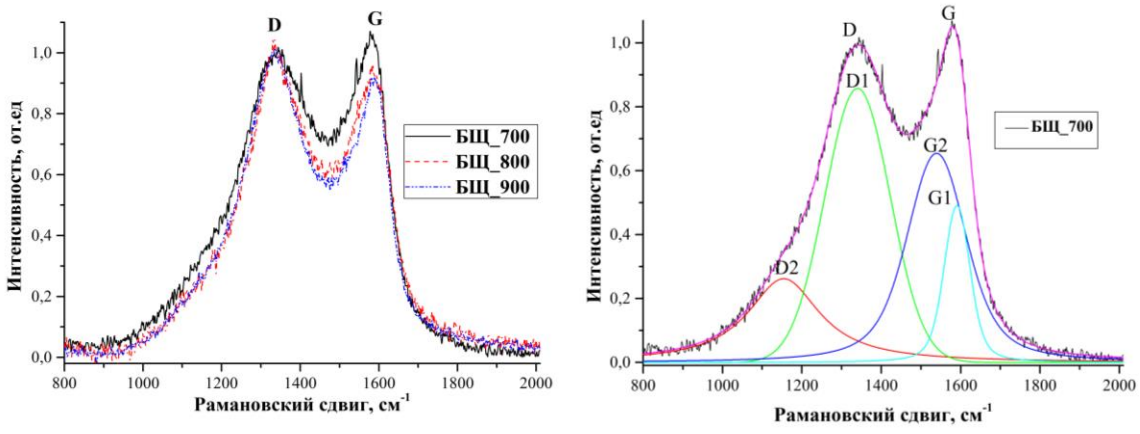
На рисунке 4.2.14., представлены спектры комбинационного рассеяния углеродных материалов, активированных при температурах 700, 800 и 900 °С. Отчетливо видны две характерные пики D и G полосы в районе ~1330 и ~1590 см$^{-1}$. Также после разложения кривых появляется четыре составляющих пика в центрах ~1200, ~1330 (D1 и D2 - полоса), ~1590 (G1 - полоса), и ~1530 см$^{-1}$ (G2 - полоса), соответственно. Видно, что интенсивность G –пика с повышением температуры активации падает, соответственно, растет количество sp^3-кластеров [107, 112].

В таблице 4.2.5, приведены значения относительной площади полос A_{D1}/I_{G1}, A_{D2}/A_{G2} и A_{G2}/A_{G1}. Увеличение температуры активации с 700 до 800 °С степень упорядоченности структуры возрастает, затем активация при 900°С снижает упорядоченность структуры. Отношение A_{D2}/A_{G2} пропорционально отношению sp^2/sp^3 кластеров, а отношение A_{G2}/A_{G1} показывает относительное содержание беспорядка к порядку угла связи. Как было показано выше, отношение D полосы к G полосе коррелирует с величиной размеров кристаллитов вдоль базальной плоскости ($1/L_a$). Данные значения размеров кристаллитов (L_a) приведены в таблице.

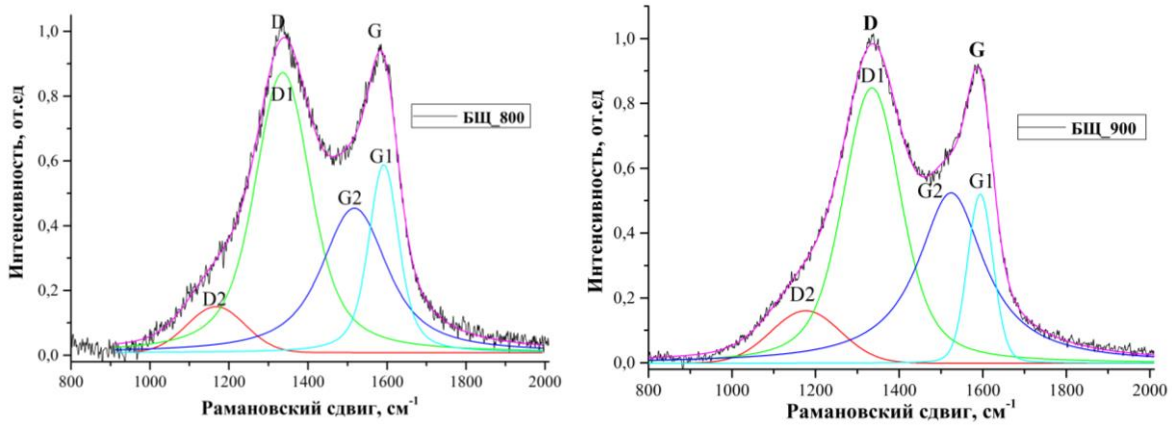
Таблица. 4.2.5. Характеристика структуры образцов после аппроксимации интегральных кривых Рамановского спектра.

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

Видно, что активация при 900 °С приводит к уменьшению размера кристаллита, тем самым показывая уменьшение упорядоченности структуры.



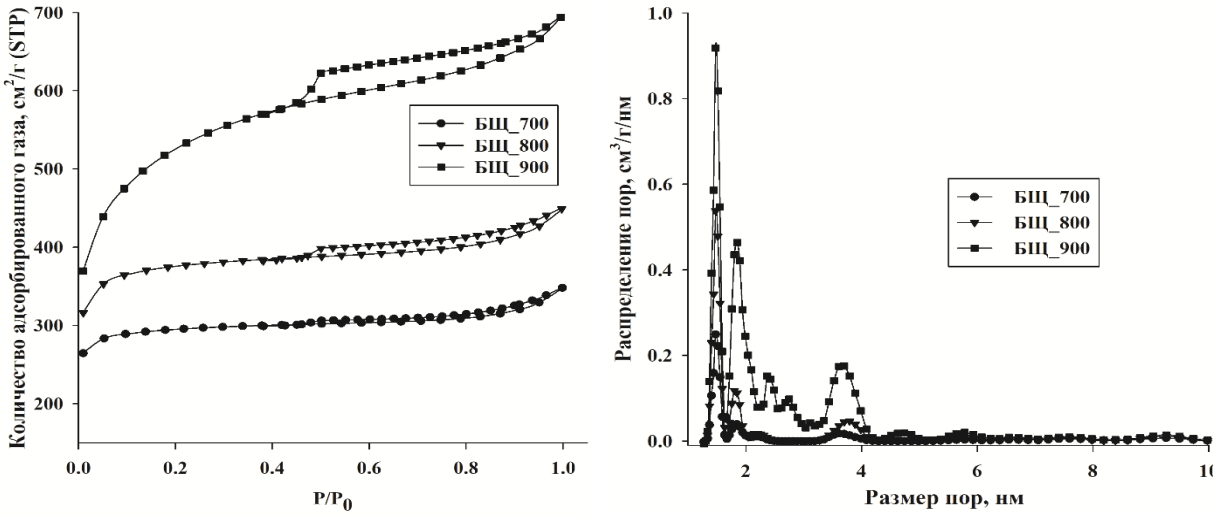
а б



в г

Рис. 4.2.14. Рамановский спектр образцов углеродных материалов из борщевика, активированных при разных температурах. а) интегральный спектр всех образцов; б-г) разложение кривых на четыре отдельных составляющих пика.

Ниже на рисунке 4.2.15., приведены кривые изотерм адсорбции и десорбции образцов, активированных гидроксидом калия. Кривые изотерм показывают, что форма этих кривых соответствует изотермам I(b)-типа классификации IUPAC, а петля гистерезиса соответствует типу H4 [98] (рис.4.2.13а).



а б

Рис.4.2.15. Кривые изотерм адсорбция и десорбция азота при температуре 77 K (а), и распределения пор по размерам (б) полученных по методу NLDFT для образцов, активированных гидроксидом калия.

Такой тип изотерм соответствует материалам, имеющим широкое распределение микропор с размером менее 2,5 нм и узким распределением мезопор. По данным распределения пор по размерам, полученными методом NLDFT видно, что образец, активированный при 700°C, дает ярко выраженный пик в районе 1,5 нм и два маленьких

пика в районе 1,8 нм и 3,8 нм (рис.4.2.15б). Активация образцов при температурах 800°С и 900°С приводит к увеличению высоты и ширины пиков в районе 1,5 нм, 1,8 нм, и 3,8 нм, что указывает на рост доли мезопор в этих образцах.

Различия в структуре пор и их распределение по размерам, влияющее на электрохимические свойства в основном связано с температурой активации образцов. При температуре 700 °С KOH полностью расходуется, превращаясь в K_2CO_3, который потом разлагается на CO_2 и K_2O при температуре выше 700°С. В диапазоне температур 700-800°С, реакция K_2CO_3 с углеродной поверхностью способствует дальнейшему развитию микропор. При температуре 800°С K_2CO_3 практически полностью расходуется. Образующийся при разложении K_2CO_3 углекислый газ в области более высоких температур, взаимодействуя с углеродом и восстанавливается до CO.

При температурах 800°С и 900°С соединения K_2O и K_2CO_3 также могут быть восстановлены углеродом до металлического калия, который во время активации достаточно эффективно интеркалирует в межатомные плоскости графитовых структур. Этот процесс приводит к расширению и расщеплению плоскостей, давая дополнительную поверхность и изменяя пористость углеродного материала [113-115]. Это можно обнаружит по уменьшению размера кристаллитов в структуре (см. таблицу 4.2.5)

Ниже на рисунке 4.1.16 представлено распределение пор по размерам, полученных из кривой десорбции по методу BJH, на которых отчетливые видны пики, соответствующие порам размером 4 нм. Как было сказано выше эти пики предполагают присутствие в структуре пор, напоминающая форму чернильницы с размером головки менее 5 нм [99-101]. С увеличением температуры активации доля таких пор увеличивается.

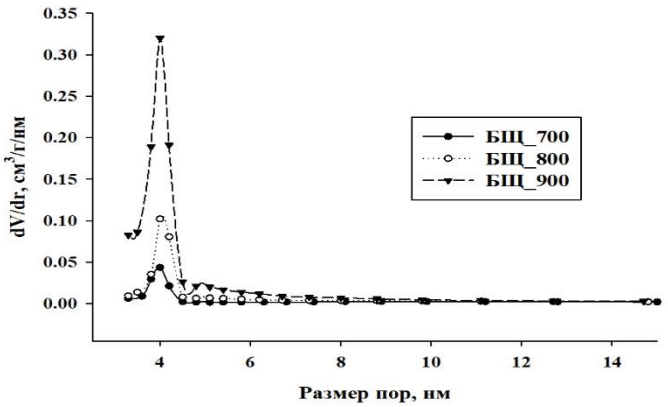


Рис.4.2.16. Распределение пор по размерам для образцов БЩ_700, БЩ_800 и БЩ_900 полученных по BJH методу.

В таблице 4.2.6., приведены параметры адсорбционных характеристик углеродных материалов, активированных гидроксидом калия. Как видно из таблицы, образцы имеют разную структуру пор; по мере увеличения температуры активации удельная поверхность образцов растет, также увеличивается объем мезопор, а доля объема микропор относительно общего объема пор снижается.

Таблица 4.2.6. Удельные характеристики поверхности образцов, активированных гидроксидом калия.

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

На рисунке 4.2.17., представлены графики циклической вольтамперометрии при разных скоростях развертки напряжения, а также гальваностатического заряда-разряда образцов, активированных гидроксидом калия. Видно, что для образца БЩ_700 наблюдается несимметричная кривая ЦВА, которая в районе больших напряжений сужается. Такое поведения может быть обусловлено насыщением поверхности углеродного материала ионами электролита [62]. С увеличением скорости развертки напряжения наблюдается сильное падения емкости для образца БЩ_700, что связано с присутствием малого количества мезопор на поверхности образца. При увеличении температуры активации, которая приводит к возрастанию доли мезопор, скорость развертки напряжения практически мало влияет на емкость образцов, что связано с большим содержанием мезопор, доступных для ионов. Характер изменения удельной емкости образцов при разных плотностях тока, также показывает хорошую мобильность ионов электролита при плотности тока для образцов БЩ_800 и БЩ_900 (рис. 4.2.17).

Из графика гальваностатического заряда-разряда видно, что образцы, активированные при 800 и 900 °С имеют более симметричные кривые, в которых напряжения растет линейно по времени. Для образца, активированного при 700 °С наблюдается нелинейный характер изменения напряжения от времени.

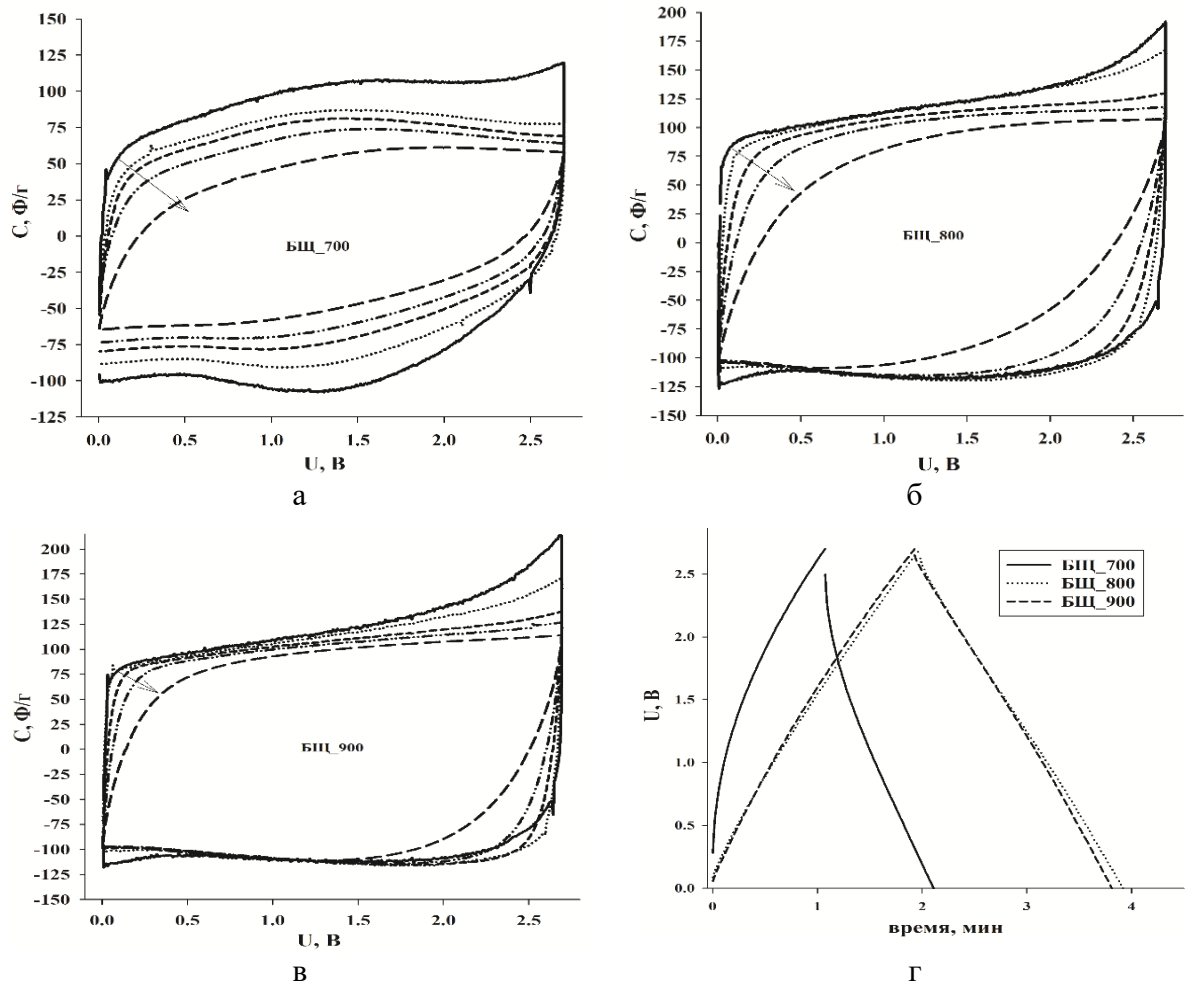


Рис. 4.2.17. Циклическая вольтамперометрия (а, б, в) при скоростях развертки 20, 60, 120 и 300 мВ/с, а также гальваностатический заряд-разряд (г) образцов БЩ_700 БЩ_800 и БЩ_900, где стрелки указывает на направление увеличения скорости развертки

Из рисунка 4.2.18, видно, что емкость образца БЩ_900 ниже значения емкости образца, активированного при 800 °С, хотя удельная поверхность у первого практически на 70% больше по сравнению с образцом БЩ_800. Основной вклад в емкость вносит не поверхность как таковая, а соотношение объема доли микропор и мезопор в углеродном материале.

Как видно, увеличение объема мезопор до 35% у образца БЩ_800 приводит к увеличению удельной емкости, а дальнейшее увеличение доли объема мезопор, которая для образца БЩ_900 составляет 70% от общего удельного объема пор, не приводит к возрастанию удельной емкости.

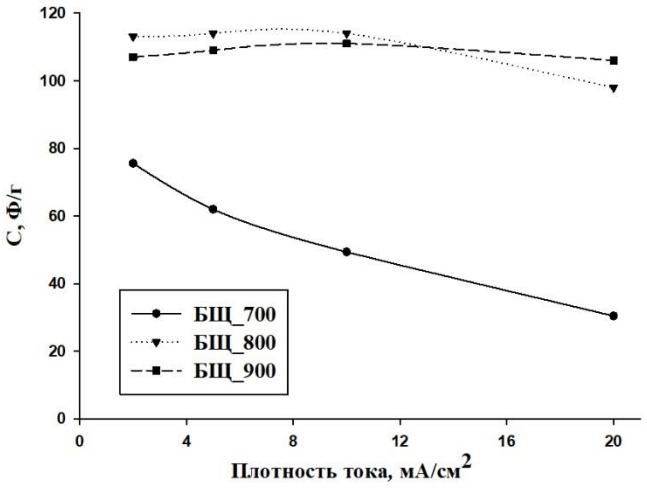


Рис.4.2.18. Изменение удельной емкости образцов БЩ_700, БЩ_800 и БЩ_900 в зависимости от плотности тока.

На рисунке 4.2.19., показаны кривые Найквиста в зависимости от частоты для образцов БЩ_700, БЩ_800, БЩ_900. Из приведенных данных видно, что по мере увеличения температуры активации наблюдается уменьшения внутреннего сопротивления (ESR). Такое поведение обусловлено тем, что проводимость между активным слоем и токосъемником увеличивается при повышении температуры активации, так как при высоких температурах степень графитизации углеродного материала повышается.

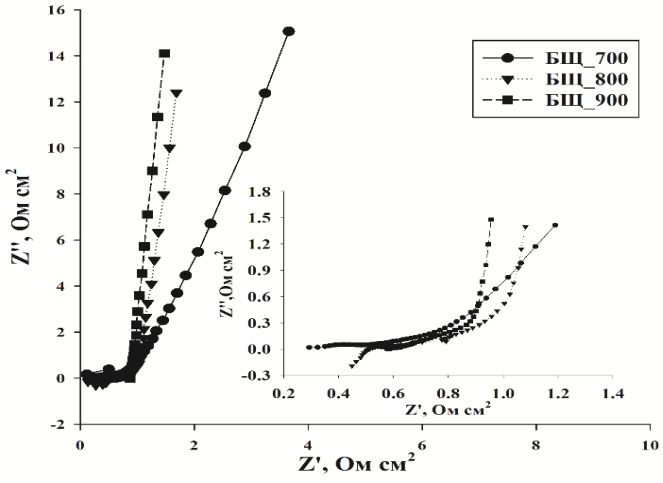
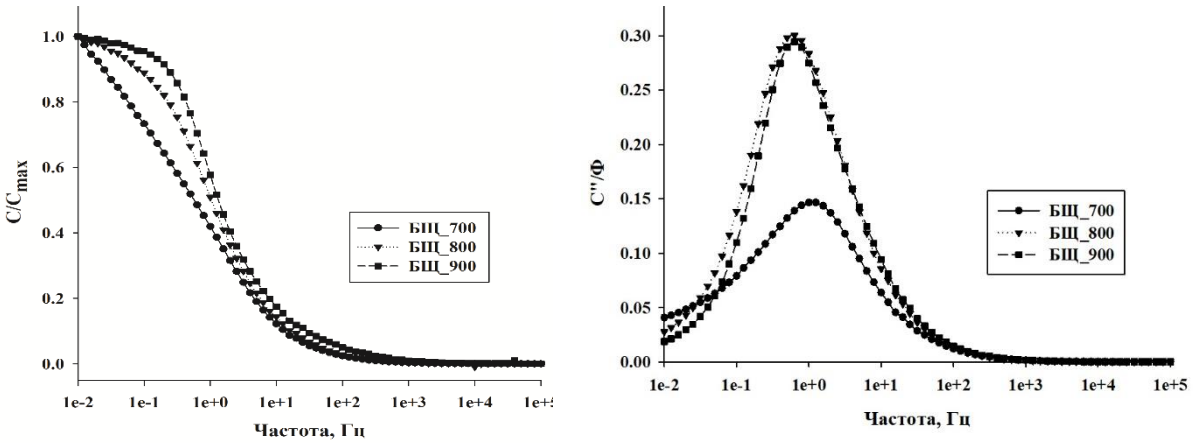


Рис. 4.2.19. График Найквиста для образцов БЩ_700, БЩ_800 и БЩ_900 как функция частоты при диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц.

Ветвь, отвечающая (в ставке на рисунке 4.2.19) за транспорт ионов электролита внутри пор, так называемая линия Варбурга показывает, что угол наклона кривой по мере

возрастания температуры активации увеличивается, что свидетельствует об увеличении подвижности ионов внутри пор. В области малых частот для образцов БЩ_800 и БЩ_900 наблюдается почти вертикальная линия относительно мнимой части импеданса, что объясняется большой доступности пор для ионов электролита из-за высокого содержания доли мезопор.

График изменения мнимой и действительной части емкости в зависимости от частоты приведен на рисунке 4.2.20.



а б

Рис.4.2.20. Изменение мнимой (а) и действительной (б) части емкости образцов БЩ_700, БЩ_800 и БЩ_900, при частотах переменного тока от 100 кГц до 10 мГц.

В случае образцов БЩ_800 и БЩ_900 наблюдается идеальное поведение конденсатора, а у образца БЩ_700 емкость растет линейно с уменьшением частоты (рис. 4.2.20а). Также кривые мнимой части емкости показывают, что наиболее симметричные пики наблюдается для образцов БЩ_800 и БЩ_900 (рис.4.2.20б).

Кривые зависимости стабильности емкости образцов от количества циклов гальваностатического заряда-разряда при комнатной температуре приведены на рисунке 4.2.21. Из рисунка видно, что на протяжении 2500 циклов образцы, активированные при температурах 800 и 900°С, их удельная емкость, практически не изменяется. У образца БЩ_700 наблюдается очевидный спад емкости уже при начальных циклах заряда-разряда и продолжает падать на протяжении всего времени наблюдения. Причины спада емкости вероятно связано с «tripping» эффектом, то есть захватом (попадание в ловушку) ионов электролита (в основном, катионов) в поры. Это приводит к тому, что по мере продолжительности цикла заряда-разряда поры постепенно блокируются катионами. Для того чтобы освободить поры от катионов нужно приложить высокое напряжение того же

знака. Для мезопористых образцов, в которых ионы электролита очень подвижны, такой эффект не наблюдается.

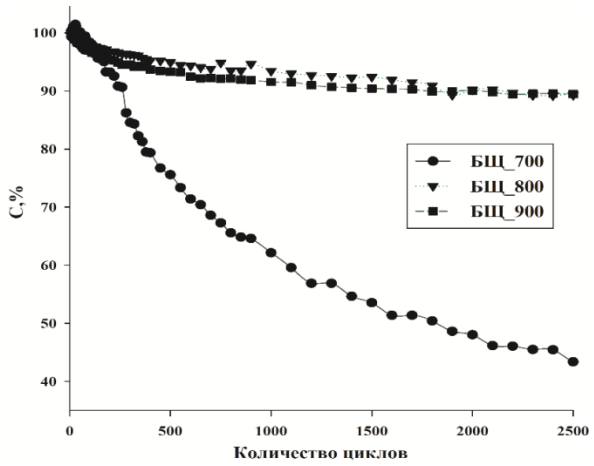
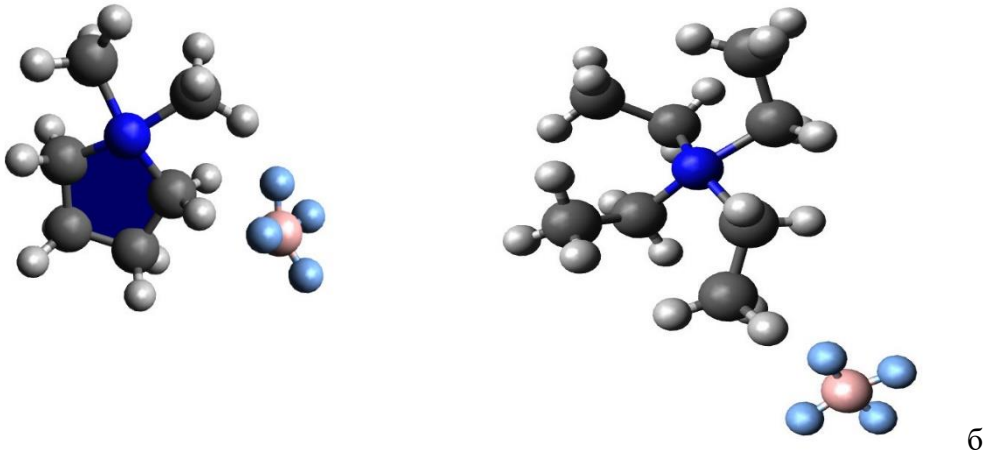


Рис. 4.2.21. Кривые изменения удельной емкости от количества циклов заряда-разряда при плотности тока 1 А/г.

Чтобы понять и подтвердить вышесказанное предположение, были проведены аналогичные измерения электрохимических свойств при использовании электролита на основе 1М раствора соли TEMA BF_4 в ацетонитриле. В этом случае менялся только катион электролита, размер которого немного больше предыдущего. Для сравнения, размер (диаметр) катиона $TEMA^+$ без сольватной оболочки равна 0,75 нм, а для катиона DMP^+ он равен 0,608 нм [116]. Ниже на рисунке 4.2.22., представлены трехмерные структуры ионов электролита DMP BF_4 и TEMA BF_4.



а б

Рис.4.2.22. Трехмерная структура ионов солей DMP BF_4 (а), TEMA BF_4 (б).

На рисунке 4.2.23., представлены графики циклической вольтамперометрии при разных скоростях развертки напряжения, а также гальваностатического заряда-разряда этих образцов.

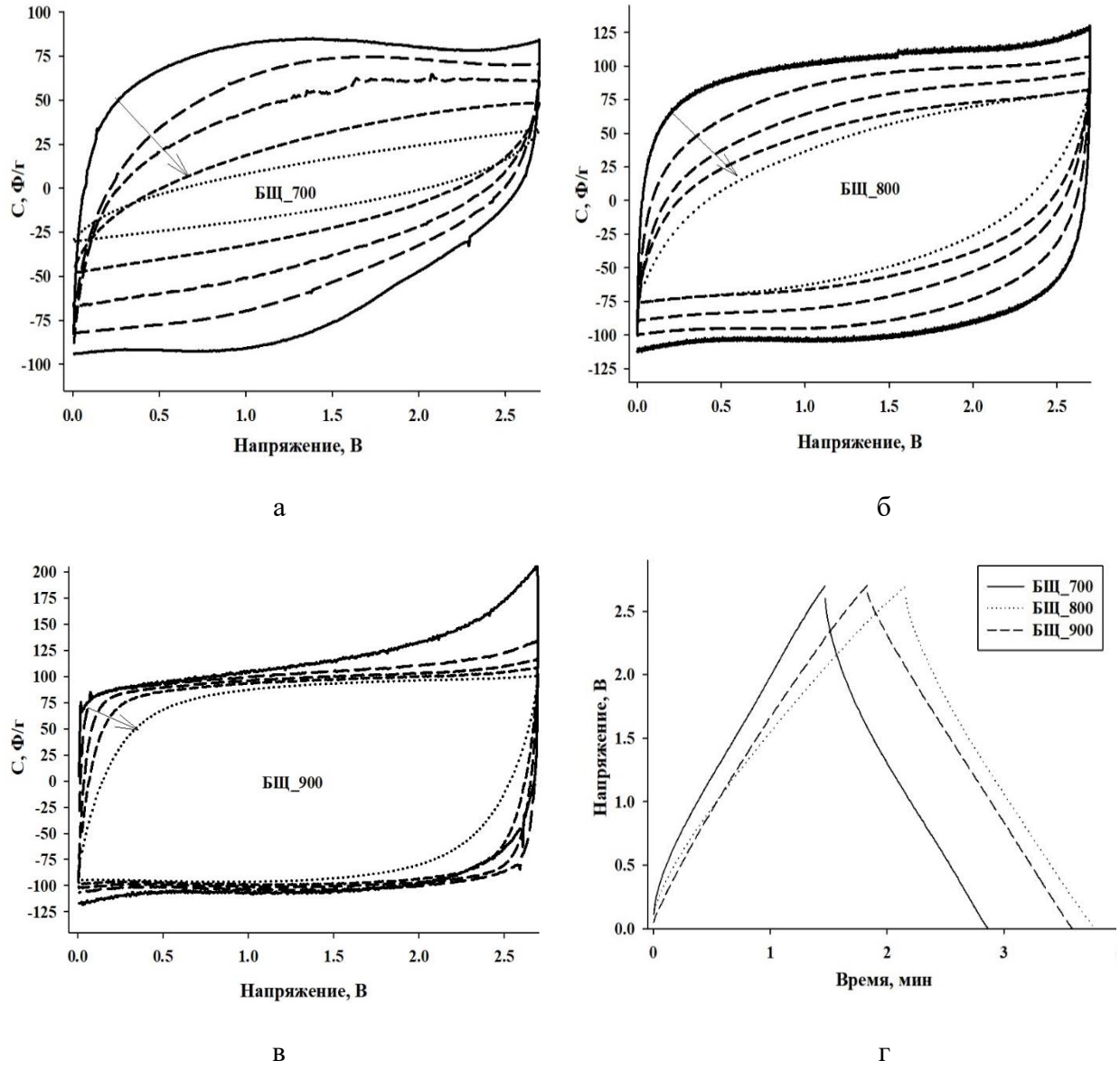


Рис. 4.2.23. Циклические вольтамперометрии (а, б, в) при скоростях развертки 20, 60, 120 и 300 мВ/с, а также гальваностатический заряд-разряд (г) образцов стрелки (а, б, в) указывает на направление увеличения скорости развертки.

Здесь также видно, что для образца БЩ_700 наблюдается несимметричная кривая ЦВА, которая в районе больших напряжений сужается. При замене электролита насыщение поверхности происходит за счет более крупных катионов ($TEMA^+$), чем для случая электролита на основе соли DMP BF_4. С увеличением скорости развертки напряжения, также наблюдается более сильное падения емкости, что связано с большим размером катиона $TEMA^+$, который ограничивает его подвижность в маленьких порах углеродного материала. Увеличение размера микропор при увеличении температуры активации, приводит к тому, что подвижность ионов в порах увеличивается.

Хотя образец БЩ_800 показывает хорошую прямоугольную кривую ЦВА при малых скорости развертки напряжения, но при увеличении скорости развертки форма кривой искажается. При замене катиона $TEMA^+$ на катион DMP^+, форма кривой ЦВА практически оставалось неизмененной. Это может быть связано с размером и геометрией катиона, которая при больших скоростях развертки не успевает диффундировать в поры. Наиболее прямоугольную форму ЦВА при малых и больших скоростях развертки имеет образец БЩ_900, что обусловлено большой долей мезопор. Также график гальваностатического заряда-разряда, показывает, что образцы БЩ_900 показывают более симметричные кривые, с наименьшим омическим скачком потенциала.

При использовании электролита TEMA BF_4 кривые Найквиста в зависимости от частоты от напряжения переменного тока 10 мВ для образцов БЩ_700, БЩ_800, БЩ_900 ведут себя по-разному (рис.4.2.24). Видно, что внутреннее сопротивление (ESR) образцов становиться больше, чем при использовании электролита на основе DMP BF_4.

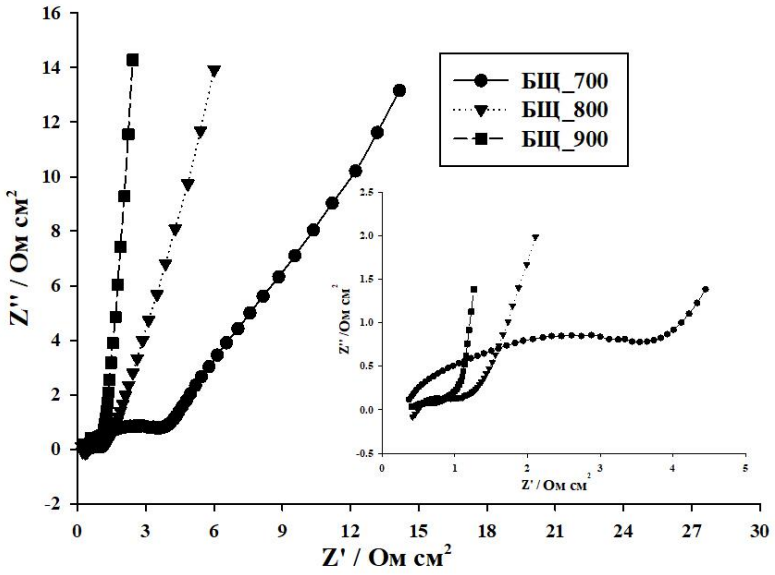
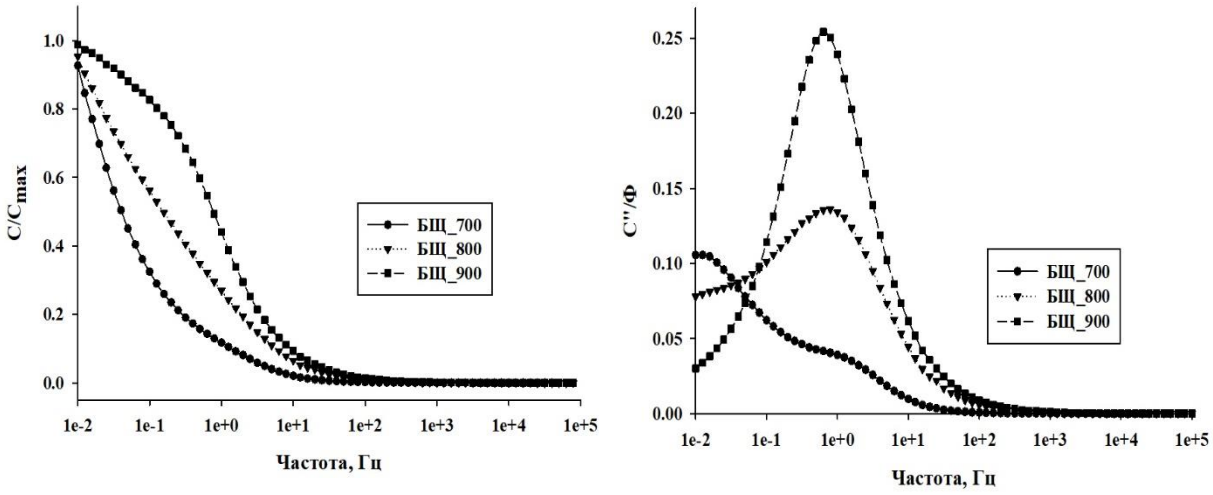


Рис. 4.2.24. График Найквиста для образцов БЩ_700, БЩ_800 и БЩ_900, как функция частоты в диапазоне частот т 100 кГц до 10 мГц.

Угол линии Варбурга показывает, что максимальный угол наклона кривой наблюдается только для образца с набольшим содержанием мезопор, то есть БЩ_900, для этого образца она почти вертикальна относительно мнимой части импеданса

График изменения мнимой и действительной части емкости в зависимости от частоты показывает, что только у образца БЩ_900 наблюдается идеальное поведение, характерное для двойного электрического слоя (рис.4.2.25).



а б

Рис.4.2.25. Изменение мнимой (а) и действительной (б) части емкости образцов БЩ_700, БЩ_800 и БЩ_900, при частотах переменного тока от 100 кГц до 10 мГц

На рисунке 4.2.26., приведены кривые стабильности емкости образцов в зависимости от количества циклов гальваностатического заряда-разряда при комнатной температуре.

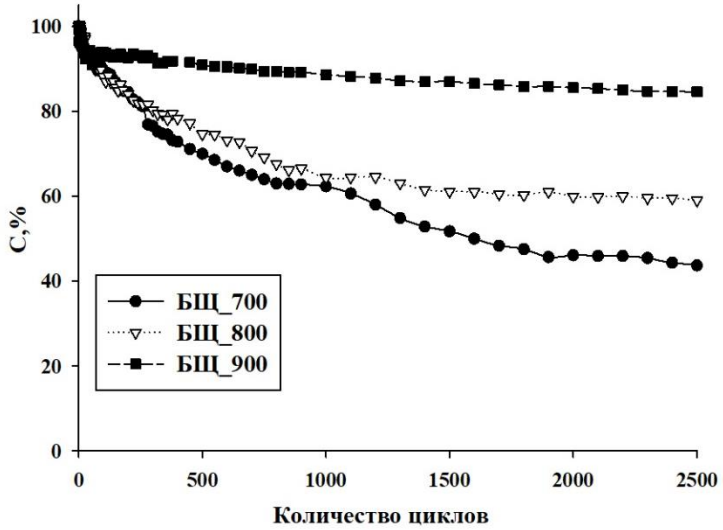


Рис. 4.2.26. Кривые изменения удельной емкости от количества циклов заряда-разряда при плотности тока 1 А/г.

Только для образцов, активированного при температуре 900°С значение емкости на протяжении 2500 циклов не изменяется. В то время как для образцов БЩ_700 и БЩ_800 падение емкости наблюдается уже при начальных циклах заряда-разряда и продолжает падать на протяжении всего времени измерения. Падение емкости обусловлено «tripping» эффектом, который характерен и для образца БЩ_800. Напомним, что при использовании электролита на основе DMP BF_4 емкость на образце БЩ_700 стремительно падала, такое

поведение аналогично падению емкости на образце БЩ_800 при использовании электролита на основе ТЕМА BF_4.

Таким образом, разработана методика получения углеродного материала из растительного сырья для электродов суперконденсаторов. В зависимости от метода карбонизации и активации получаются углеродные материалы с разной структурой пор.

Было показано, что предварительная пропитка исходного сырья в ортофосфорной кислоте при температуре 80 °С приводит к увеличению доли мезопор в образцах.

Активация при температурах 700, 800 и 900 °С в присутствие щелочи приводит к увеличению удельной поверхности от 900 до 1900 $м^2/г$ и возрастанию количества мезопор в материале от 30 до 70%.

Зависимость удельной электрической емкости от удельной площади образцов имеет нелинейный характер. Увеличение площади поверхности и доли мезопор не приводит к увеличению удельной электрической емкости.

Показано, что размер катиона электролита сильно влияет на электрическую емкость образцов, а также кинетику переноса заряда. Использование катиона разного размера при использовании одноного и того же электродного материала, дает разные значения электрической емкости.

4.3. Применение углеродных нановолокон для создания электродов суперконденсаторов.

На рисунке 4.3.1., представлены спектры комбинационного рассеяния образцов из УНВ не активированных и активированных при температурах 700, 800 °С. В отличии от активированных углеродных материалов характерные D и G полосы для УНВ имеют более узкие полосы в районе ~1330 и ~1590 $см^{-1}$. При активации УНВ интенсивность G и D –полос сначала растет, потом падает. Разложения кривых дает четыре составляющих пика в центрах ~1200, ~1330 (D1 и D2 - полоса), ~1590 (G1 - полоса), и ~1530 $см^{-1}$ (G2 - полоса), соответственно.

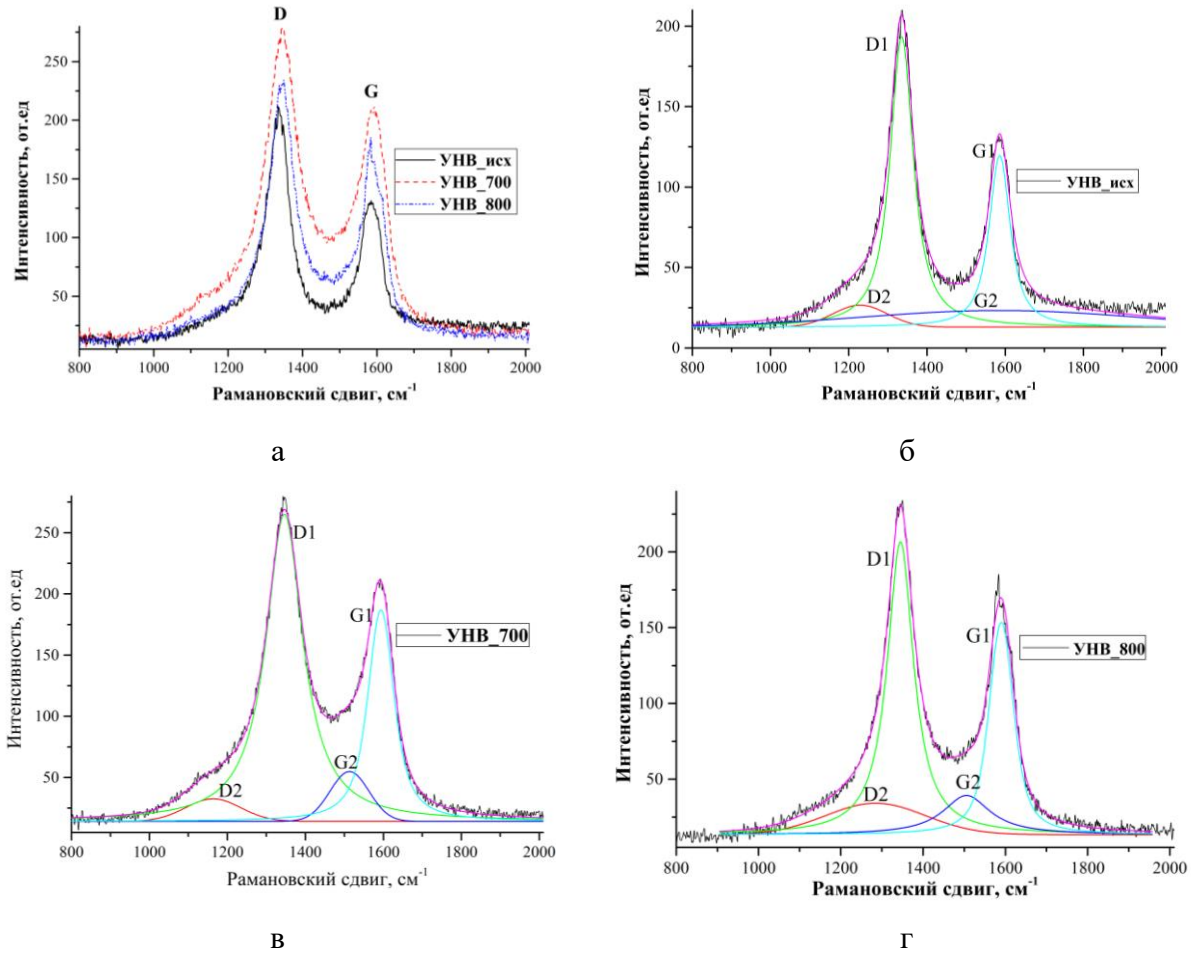


Рис. 4.3.1. Рамановский спектр образцов углеродных нановолокон; а) интегральный спектр всех образцов; б-г) разложение кривых на четыре отдельных составляющих пиков.

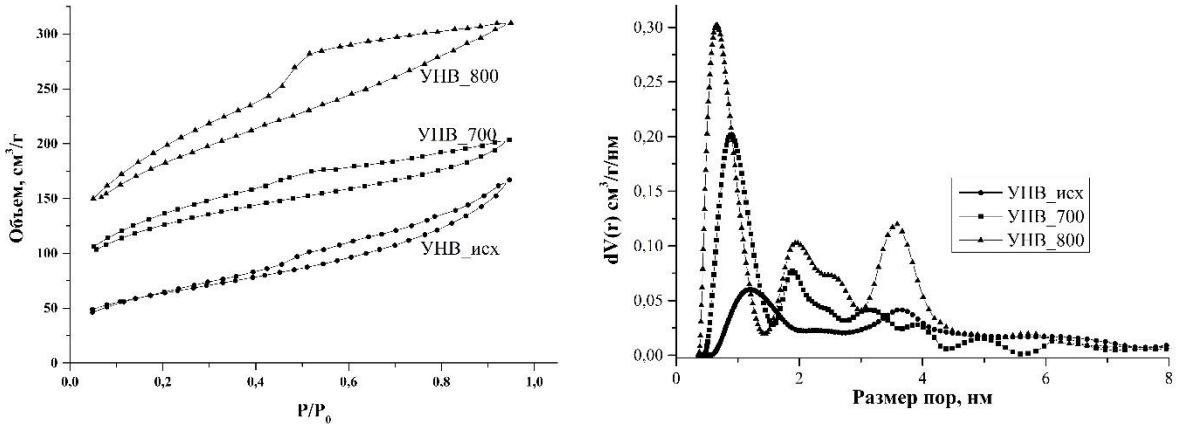
В таблице 4.3.1, приведены значения относительной площади полос A_{D1}/I_{G1}, A_{D2}/A_{G2} и A_{G2}/A_{G1}, также приведены значения размеров кристаллитов (L_a). Из таблицы видно, что активация УНВ при 700 °С уменьшает упорядоченность структуры, а активация при 800°С, наоборот, степень упорядоченности системы возрастает, и она больше, чем у не активированного УНВ.

Таблица 4.3.1. Данные после аппроксимации Рамановских спектров.

Образцы	**От. Площади полос**			**L_a, нм**
	A_{D1}/A_{G1}	**A_{D2}/A_{G2}**	**A_{G2}/A_{G1}**	
УНВ_исх	1.90	0.26	0.88	2,6
УНВ_700	2.28	0.64	0.25	2,2
УНВ_800	1.71	1.10	0.41	2,8

На рис. 4.3.2а., показаны изотермы адсорбции и десорбции азота на поверхности активированных и не активированных образцов из углеродных нановолокон. Почти все кривые изотерм образцов соответствуют I(b) типу согласно классификации IUPAC, а петли гистерезиса соответствуют H4-типу в обновленной классификации IUPAC. С

увеличением температуры активации от 700 до 800 °С, доля фракций микропор и мезопор в образцах увеличивается. Для УНВ_800 наблюдается большая петля гистерезиса, обусловленная высоким содержанием мезопор. На Рисунке 4.3.2б., представлены кривые распределения размеров пор, полученные методом NLDFT. Из рисунка видно, что большая доля мезопор находится в пределах 2-10 нм. Очень высокий и узкий пик в диапазоне 3,6 нм для образца УНВ_800 подтверждает большое содержание мезопор. Однако для УНВ_700 наблюдается низкий пик в этой области, меньше, чем для исходного УНВ.



а б

Рис.4.3.2. Кривые адсорбция и десорбция азота при 77 К (а) и распределение размера пор по NDFT методу для не активированных и активированных УНВ

В таблице 4.3.2, приведены данные адсорбционных характеристик образцов из УНВ. Из таблицы видно, что по мере увеличения температуры активации удельная поверхность образцов растет, увеличивается также и объем мезопор.

Таблица 4.3.2. Характеристики удельной поверхности образцов из УНВ

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

На рисунке 4.3.3., приведены данные по распределению пор по размерам, полученные по методу BJH. Напомним, что метод BJH оценивает размер пор, превышающий 2 нм, то есть мезопор. Для этих образцов наблюдаются пики в районе 4 нм.

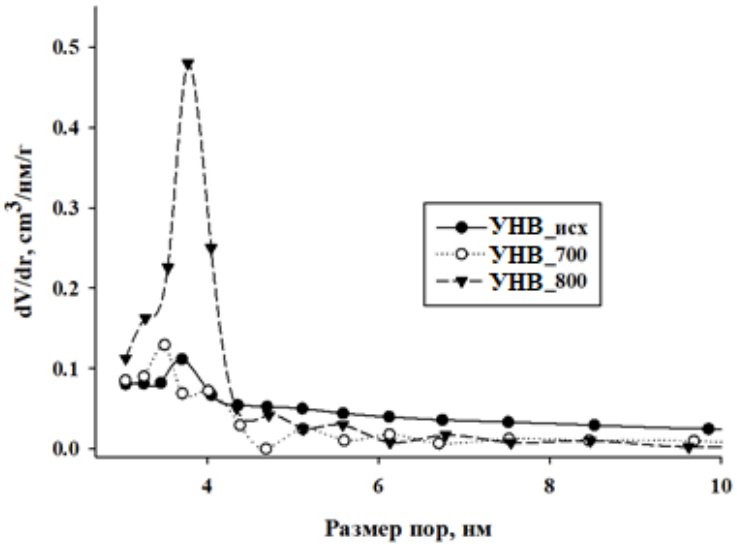


Рис.4.3.3. Распределение пор по размерам для образцов углеродных УНВ_исх, УНВ_700 и УНВ_800 полученное по BJH методу.

На рисунке 4.3.4, представлены кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) образцов при скоростях развертки напряжения 20-60-120-300 мВ/с, а также кривые гальваностатического заряда-разряда. Можно видеть, что для образцов УНВ_исх и УНВ_800 форма кривых ЦВА практически не изменяется, и электрическая емкость остается постоянной (рис. 4.3.4а, в). Такое поведение образцов связано с большим содержанием мезопор, легко доступных для ионов электролита. В случае образца УНВ_700 наблюдается обратное явление, связанное, вероятно, с присутствием определенной доли микропор, практически недоступных для ионов электролита (рис. 4.3.4 б). Видно, что при увеличении скорости развертки напряжения емкость образца УНВ_700 падает. По-видимому, это падение обусловлено недостаточной скоростью движения ионов электролита при быстрой зарядке электродов, и свидетельствует, что при больших скоростях зарядки электродов, ионы не успевают проникать в микропоры. На рисунке 4.3.4г, приведен график гальваностатического заряда-разряда, из которого видно, что образец УНВ_700 имеет очень большой омический скачок напряжения. Несмотря на то, что исходный образец имеет низкую удельную поверхность, его высокая электропроводность позволяет стабильно работать при высоких скоростях развертки. Удельную емкость электродов определяли с использованием данных гальваностатического заряда-разряда при разных плотностях тока.

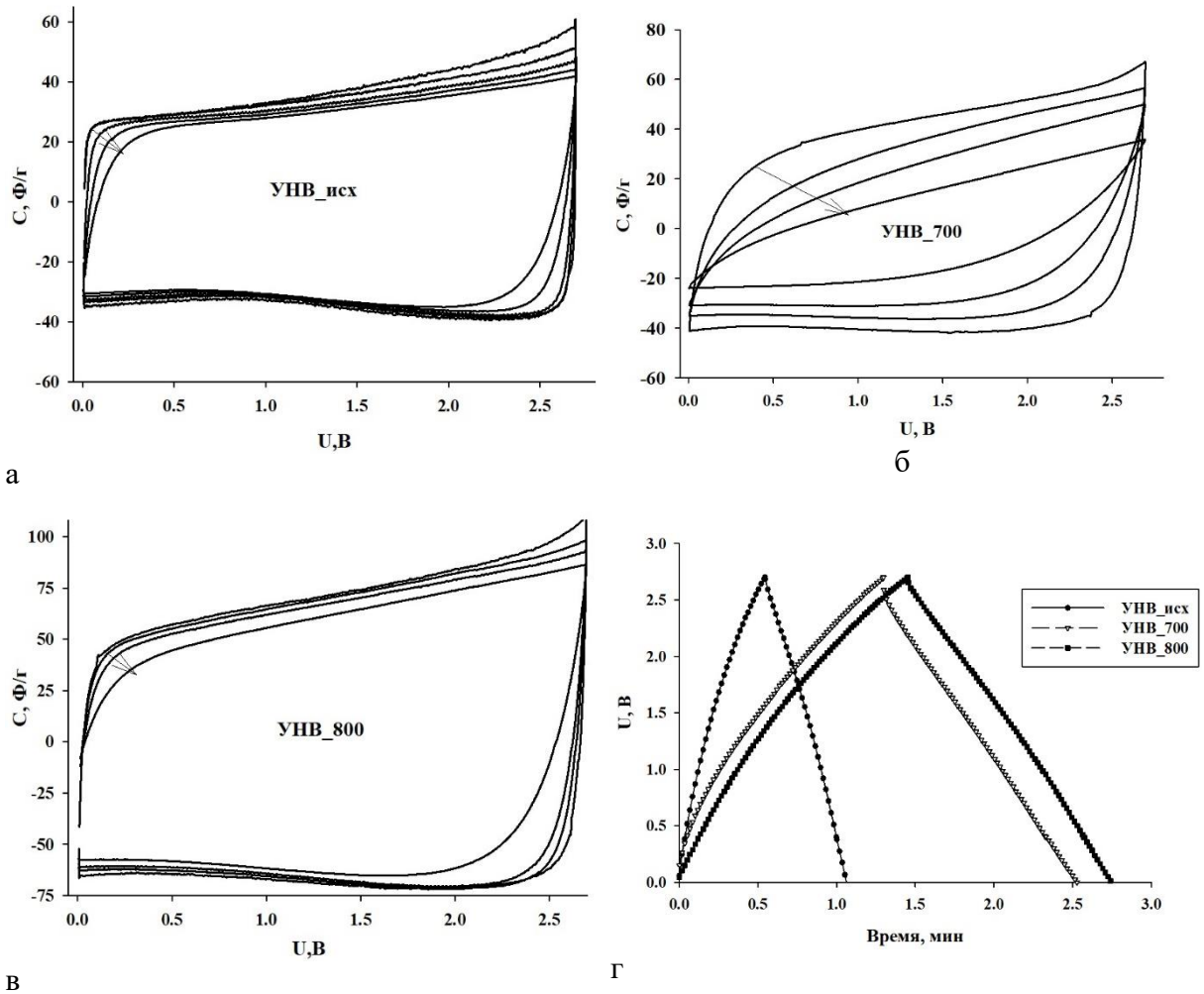


Рис 4.3.4. Циклическая вольтамперометрия СК (а, б, в) при скоростях развертки 20, 60, 120 и 300 мВ/с, а также гальваностатический заряд-разряд (г) образцов УНВ, где стрелки указывает (а, б, в) на направление увеличения скорости развертки.

Для анализа электрохимических свойств, были также сняты спектры импеданса (EIS) образцов в диапазоне частот от 10 кГц до 10 мГц с амплитудой напряжения переменного тока 10 мВ. На рисунке 4.3.5., показаны кривые Найквиста для образцов УНВ_исх, УНВ_700 и УНВ_800. Из приведенных данных видно, что для образца УНВ_исх наблюдается наименьшее внутреннее сопротивление (ESR), что обусловлено хорошей проводимостью между токосъемником и электродным материалом. Активация образцов при 700°C привела к существенному увеличению внутреннего сопротивления, о чем свидетельствует увеличение радиуса полукруга в области больших частот (вставка на рис.4.3.5){Taberna, 2003 #1202}. Образец активированный при 800°C имеет значение ESR между УНВ_исх и УНВ_700.

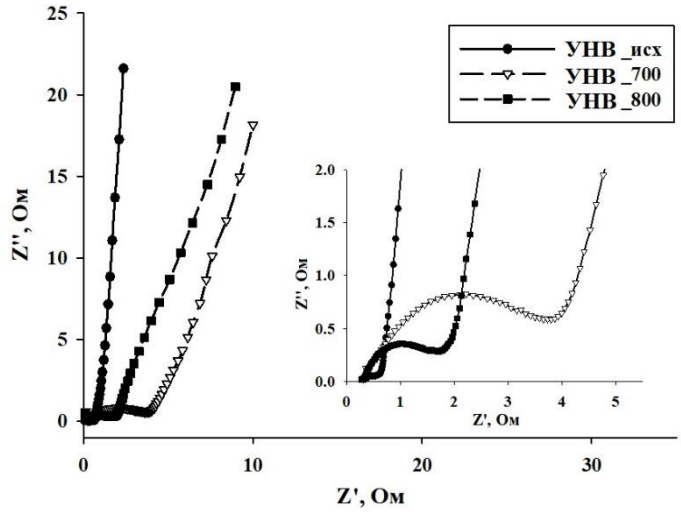
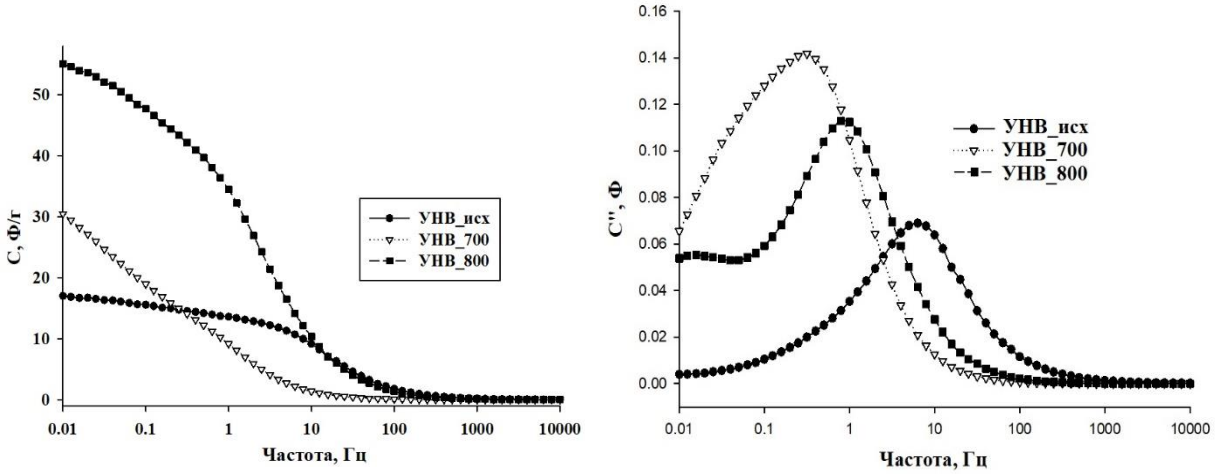


Рис.4.3.5. График Найквиста для образцов из УНВ как функция частоты при диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц

Увеличение температуры активации приводит к уменьшению ESR, но оно остается больше, чем у исходного образца. Ветвь Варбурга показывает, что угол наклона кривой по мере возрастания температуры активации увеличивается, что свидетельствует об улучшении подвижности ионов внутри пор. В области малых частот наблюдается почти вертикальная линия относительно мнимой части импеданса. Такое поведение весьма характерно для емкости, обусловленной двойным электрическим слоем.

На рисунке 4.3.6 представлен ход изменения приведенной емкости, а также изменения мнимой емкости в зависимости от частоты. Графики показывают переходы между областями, когда ячейка ведет себя как резистор (область низких частот), или как конденсатор (область высоких частот). Образец $УНВ_{исх}$ ведет себя как идеальный конденсатор, а у образцов УНВ_700 и УНВ_800 емкость растет с уменьшением частоты.

Из рисунка 4.3.6б., видно, что при активации образцов максимумы кривых смещены в сторону малых частот, и наибольшее смещение наблюдается у образца УНВ_700, а активация при 800 °С приводит к смещению в сторону больших частот. Наиболее симметричной кривой и минимальной постоянной времени τ при частоте перехода обладает образец УНВ_исх, что объясняется быстрой обратимостью заряда и разряда этого образца [1].



а б

Рис.4.3.6. Ход изменения действительной (а) и мнимой части емкостей (б) образцов, как функция частоты при диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц.

Анализ данных циклической стабильности емкости образцов, полученных при длительном гальваностатическом заряде-разряде, показывает, что для исходного образца и образца, активированного при температуре 800 °С наблюдается постоянство емкости. Для образца УНВ_700 можно видеть явное падение емкости уже в самом начале процесса циклирования (рис. 4.3.7).

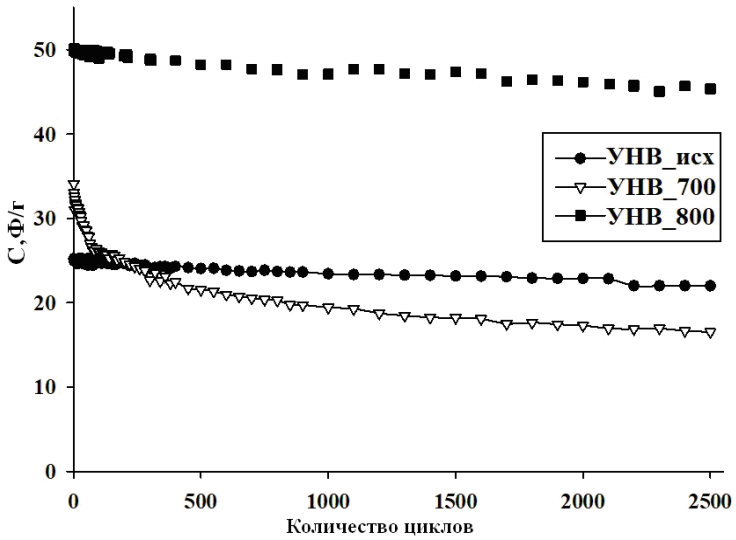
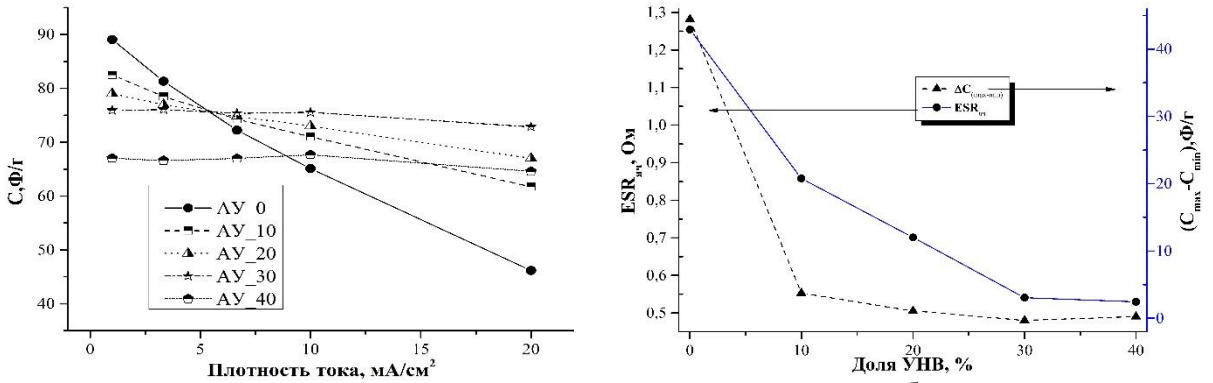


Рис.4.3.7. Кривые изменения удельной емкости от количества циклов заряда-разряда при плотности тока 1 А/г

Как известно, использование электропроводящего компонента связано с неоднородной структурой и высокоразвитой удельной поверхностью активированных углеродных материалов, что обусловливает снижение их электропроводности. Для

повышения электропроводности электродов, создаваемых из активированного углерода, в его состав вводят в небольших количествах различного рода добавки, которые влияют, главным образом, на снижение внутреннего сопротивления. На электропроводность электродов оказывают влияние также размеры частиц активированного углерода и плотность активного слоя электрода. Снижение внутреннего сопротивления электродов приводит к уменьшению потери энергии при передаче заряда, и увеличивает скорость передачи последнего.

Ниже на рисунке 4.3.8, представлен характер изменения электрохимических параметров электродов при использовании УНВ в качестве электропроводящего компонента. Как видно из рисунка 4.3.8а, для исходного образца наблюдается тенденция к снижению емкости по мере возрастания плотности тока. Они имеют наибольшее внутреннее сопротивление (рис.4.3.8б). Увеличение содержания УНВ в активной массе электродов приводит к тому, что интервал значений емкостей при наименьшей и наибольшей плотностях тока уменьшается. Образцы, содержащие 30 и 40% УНВ в активной массе, имеет наименьшую разность емкостей в зависимости от плотности тока. Дальнейшее увеличение количества УВН приводит к снижению удельной емкости.



а б

Рис.4.3.8. Изменение удельной емкости как функция плотности тока (а), и зависимость внутреннего последовательного сопротивления (ESR), а также разность удельных емкостей от доли УНВ (б).

Дальнейшее увеличение содержания УНВ в активном слое электрода (выше 30 масс. %) приводит к возрастанию общего сопротивления и тем самым снижает удельную емкость. Такое поведение может быть обусловлено несколькими факторами. Это уменьшение общей удельной поверхности за счет увеличении доли УНВ в активном слое, так как удельная поверхность УНВ почти в семь раз меньше чем у активного углеродного материала (АС). На рисунке 4.3.9, представлена схема наполнения УНВ в активной массе электродного материала. Видно, что большое содержание УНВ в активном слое приводит к большому перекрытию пор между частицами углеродного материала (рис. 4.3.9г).

Отсутствие же УНВ (рис.4.3.9а) уменьшает площадь контакта между частицами углеродного материала, что приводит к снижению электропроводности последнего.

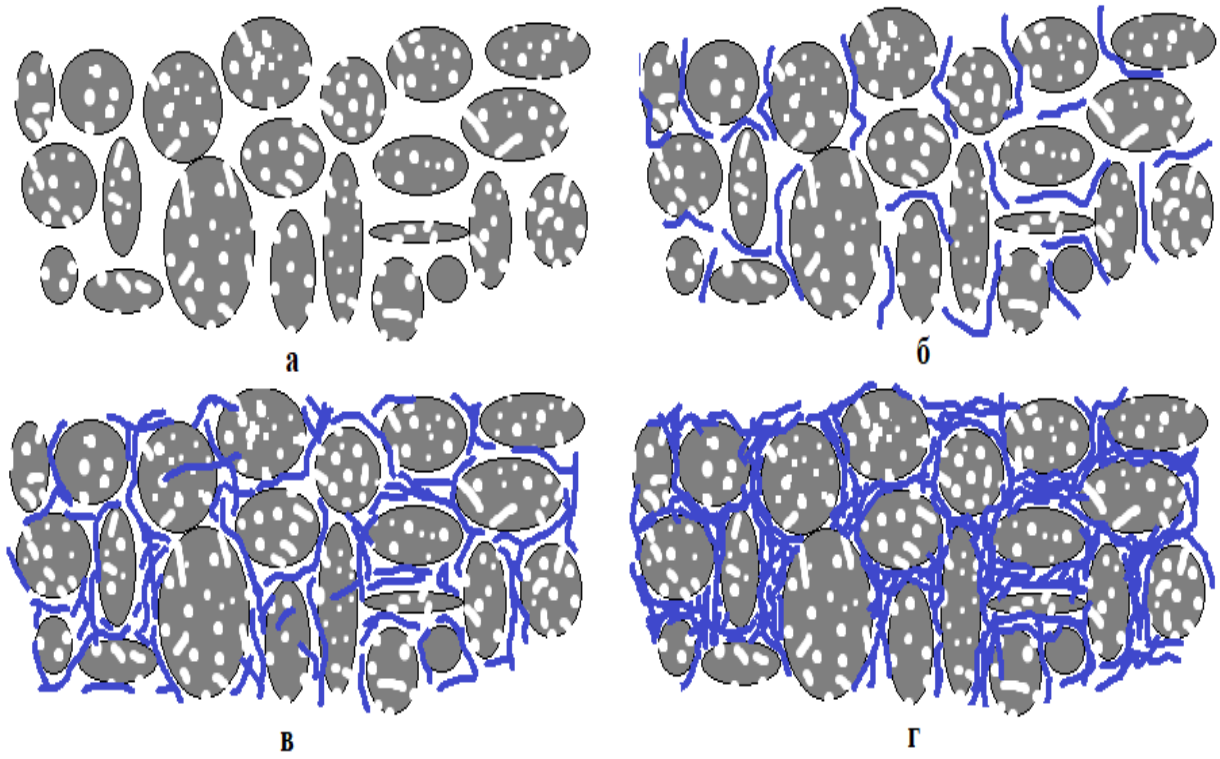


Рис. 4.3.9. Схема иллюстрации наполнения УНВ между частицами углеродного материала: (а) –без УНВ; (б)-оптимальная доля УНВ; (в)-избыток УНВ.

Неоднократно было установлено, что макропоры образующийся в результате соприкосновения частиц активированного углерода имеют особую роль в электрохимических и диффузионных процессах Эти поры обеспечивают проникновение электролита во внутренние части электродного слоя [41, 117, 118].

Известно, что импедансная спектроскопия одна из мощных инструментов для анализа поведения ионов внутри пор электродных материалов. Наглядная схема эквивалентного контура пористого электрода представлено на рисунке 4.3.10.

Для оценки ряда электрохимических параметров в суперконденсаторах используют разные импедансные модели, которые в той или иной степени могут давать ценную информацию. Одна из известных моделей является однопористая импедансная модель пористой структурой, и описывается следующим уравнением [119].

$$Z_{пор} = \sqrt{\frac{R_{el}}{i\omega C_{dl}}} \times \coth \sqrt{i\omega C_{dl} R_{el}} \qquad (4.3.1)$$

где R_{el} – сопротивление электролита, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя.

Недостаток этой модели заключается, в том, что она недостаточно хорошо аппроксимирует действительную часть импеданса при низких частотах.

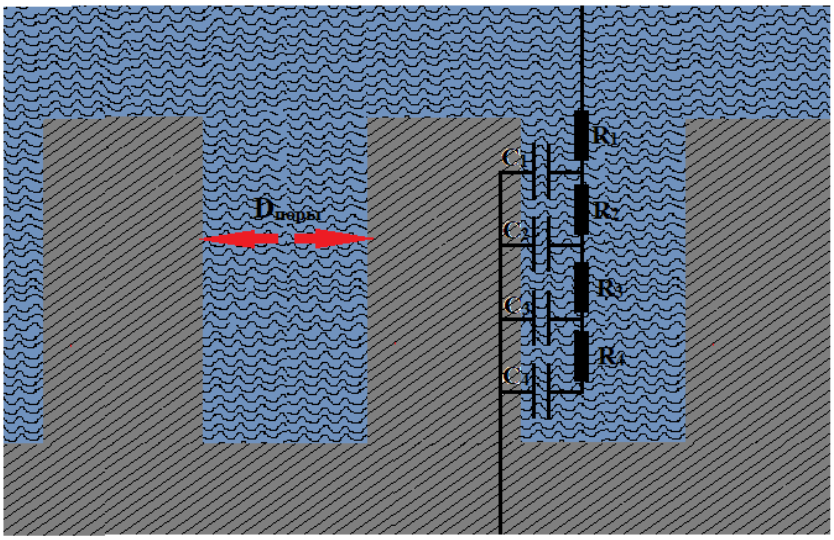


Рис. 4.3.10. Иллюстрация эквивалентной схемы распределенного сопротивления и емкости внутри поры.

Усовершенствованные модели дают хорошую аппроксимацию с экспериментальными данными [119-121]. Одна из этих моделей является обобщённая модель импедансной поры [122]:

$$Z_{пор} = R_s + i\omega L_s + \sqrt{\frac{R_{el}}{(i\omega)^{\gamma}\ A_{dl}}} \times \coth\sqrt{(i\omega)^{\gamma}\ A_{dl}R_{el}} \qquad (4.3.2)$$

где R_s – последовательное сопротивление электрода и токосъемника;
$A_{дэс}$ - характеристика постоянного фазового элемента (CPE). L_s – индуктивная составляющая сопротивления; γ - фактор, характеризующий распределения размеров пор в электроде.

Численные значения C_{dl} и A_{dl} практически идентичны. Единицей $A_{дэс}$ - формально является $[A_{dl}] = c^{\gamma}\ \Omega^{-1} = Ф\ c^{\gamma-1}$. Коэффициент γ может принимать значения от 0 до 1, значение его равное единице соответствует высокой дисперсии по размеру пор, а ноль соответствует идеальному электроду с одним размером пор.

Для низких частот, при аппроксимации экспериментальных данных индуктивной составляющей (L_s) можно пренебречь, предполагая, что при низких частотах оно мало влияет на общее сопротивление. Используя эту модель, можно детально исследовать электрохимические параметры композитов на основе УНВ. Ниже на рисунке 4.3.11, приведены графики зависимости действительной части импеданса от частоты, а также аппроксимация кривых по формуле 4.3.2, для образцов АУ_0, АУ_10, АУ_30 и АУ_40.

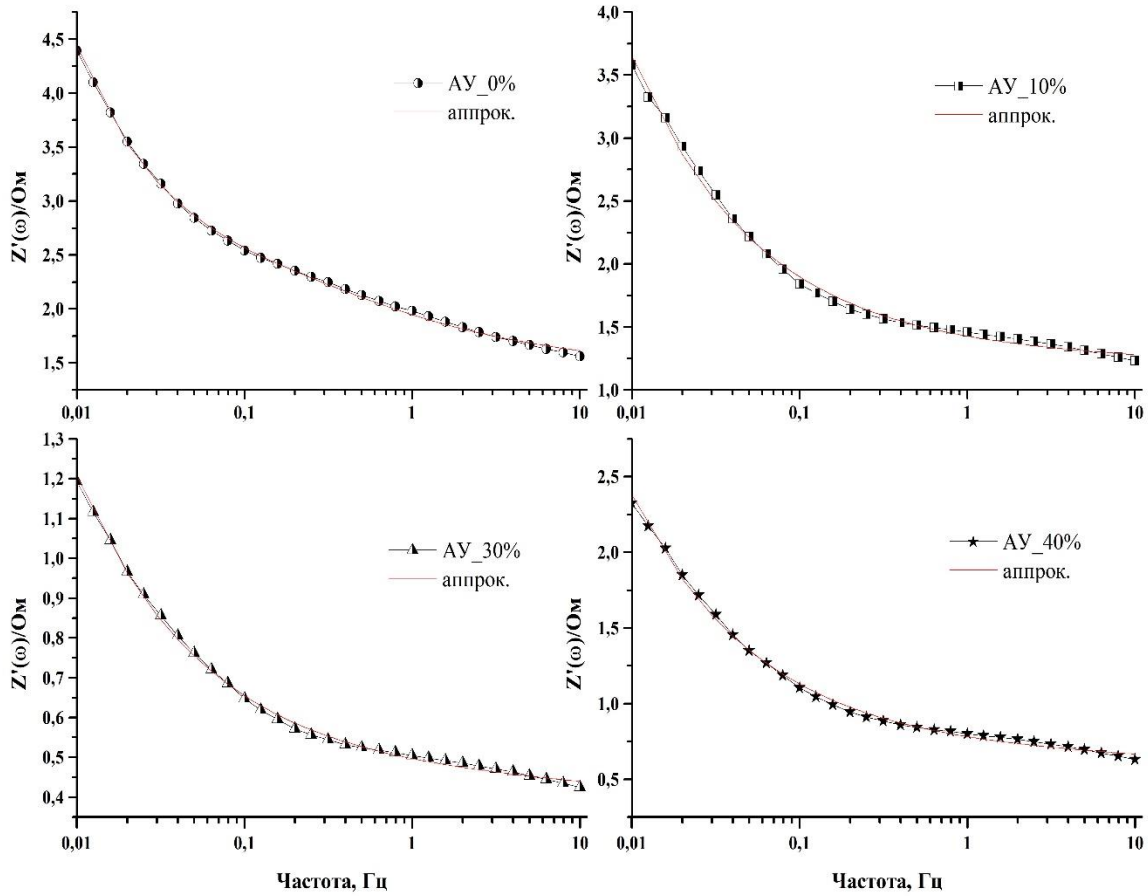


Рис. 4.3.11. Кривые действительной части импеданса от частоты (значки), а также аппроксимация этих кривых (непрерывная красная линия

В таблице 4.3.5 приведены данные, полученные после аппроксимации кривых импеданса. Из графиков и таблицы видно, что сходимость экспериментальных данных с теоретической линией, полученной путем аппроксимации, очень хорошая.

Таблица 4.3.5. Данные параметров импеданса полученные при аппроксимации кривых.

	R_s, Ом	$R_{эл}$, Ом	γ	$A_{дэс}$, Ф $с^{γ-1}$
АУ_0	1,37±0,014	2,66±0,083	0,75±0,028	1,38±0,041
АУ_10	1,12±0,090	0,43±0,414	0,57±0,030	1,27±0,049
АУ_30	0,37±0,013	0,21±0,078	0,55±0,022	3,02±0,130
АУ_40	0,53±0,047	0,38±0,230	0,56±0,026	1,75±0,064

По данным таблицы видно, что добавление УНВ в активную массу электрода снижает контактное последовательное сопротивление, и приводит к увеличению электропроводности в системе электрод/электролит.

Получены углеродные нановолокна из газовой смеси пропана, изобутана, бутана и азота в соотношении 31:23:18:28 %, соответственно. Установлено, что объем пор и удельная площадь поверхности углеродных нановолокон увеличиваются с ростом температуры активации от 700 до 800°С, а максимальные значения объема пор и удельной поверхности составляют соответственно 0,439 см3 /г и 586 м2/г.

Показано, что форма кривых циклической вольтамперометрии не активированных образцов и образцов, активированных при 800 °С, практически не зависит от скорости развертки напряжения в отличие от образцов, активированных при 700 °С, у которых форма кривых изменяется с изменением скорости развертки напряжения. Согласно данным спектроскопии импеданса не активированные углеродные нановолокна и углеродные нановолокна активированные при 800^0 С имеют более низкое внутреннее сопротивление по сравнению с образцами, активированными при 700^0 С. Данные о циклической устойчивости емкости показали, что после 2500 циклов заряда-разряда емкость не активированных образцов и образцов, активированных при 800 °С, практически не изменяется. Напротив, образцы, активированные при 700 °С, в процессе циклирования показывают постепенное снижение емкости.

Установлено, что добавление УНВ в количестве от 10 до 30% приводит к уменьшению внутреннего сопротивления электродов.

Увеличение массовой доли УНВ выше 30% в активной массе электродного материала, не приводит к росту электропроводности электродов. Наоборот, при таких соотношениях плотность электрода растет, уменьшается его смачиваемость электролитом, что приводит к падению электрической емкости.

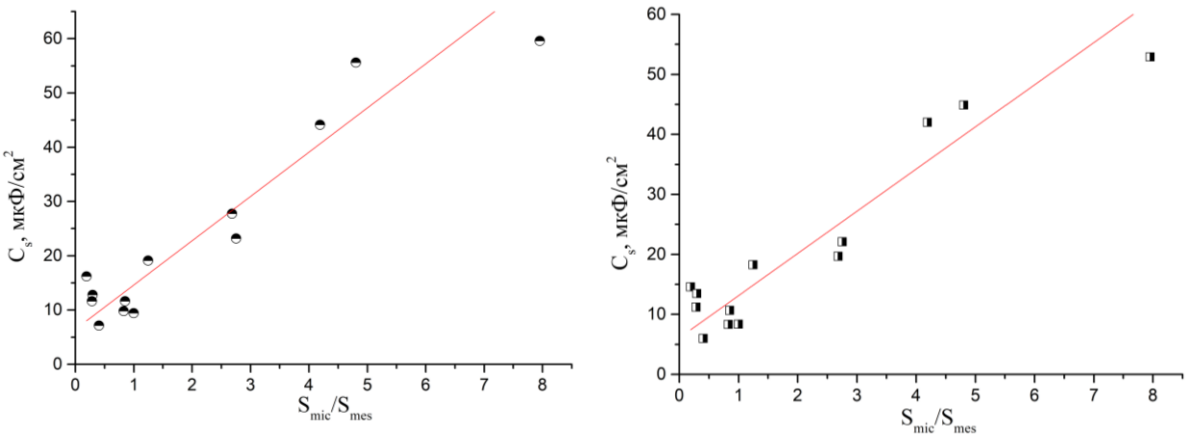
4.4. Теоретический расчет зависимости удельных емкостей образцов от размера пор.

Из характера зависимости удельной емкости от размера пор, а также от отношения площадей микро и мезопор были вычислены следующие важные величины, такие как диэлектрическая проницаемость электролита внутри пор, размер катиона электролита, а также удельные емкости, приходящие на поверхности микро и мезопор.

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

$$C_g = C^{мик} \cdot S^{мик} + C^{мезо} \cdot S^{мезо}$$
$$C_g / S^{мезо} = C^{мик} \cdot \frac{S^{мик}}{S^{мезо}} + C^{мезо} \qquad (4.4.1)$$

Зная значения удельной емкости образцов (C_g) и отношения площадей микропор и мезопор можно из последнего выражения (1) определить удельные емкости приходящие на единицу площади микро и мезопор. Ниже на рисунке 4.4.1, представлены графики зависимости $C_g / S^{мезо}$ от $S^{мик} / S^{мезо}$ для образцов активированных углеродных материалов, полученных из растительного сырья.



а б

Рис.4.4.1. Зависимость удельной емкости $C_g / S^{мезо}$ от отношения $S^{мик} / S^{мезо}$. Электролит на основе соли $DMPBF_4$ (а), и $TEMA\ BF_4$. (б). точки на кривых — это экспериментальные значения, а непрерывная линия теоретический расчеты.

Вычисленные значения удельных емкостей приходящие на единицу площади поверхности микропор и мезопор определенные после подгонки представлены в таблице 4.4.1. Как видно, для электролита на основе соли $DMP\ BF_4$ эти значения выше, чем для электролита на основе соли $TEMA\ BF_4$.

Таблица 4.4.1. Значения удельных емкостей на единицу площади поверхности микропор и мезопор.

Электролит	**$C_{мик}$, μФ/см^2**	**$C_{мезо}$, μФ/см^2**
TEMA BF_4	7.03±0.93	6.09±2.78
DMP BF_4	8.154±1.07	6.45±3.21

Также из таблицы видно, что величины удельных емкостей приходящую на микропористую поверхность несколько выше емкостей приходящие на мезопористую поверхность.

Далее для оценки зависимости удельной емкости от величины радиуса пор, характера образования двойного электрического слоя были определены средние размеры пор всех образцов по формуле

$$D_{пор} = \frac{4V_{общ}}{S_{БЭТ}} \tag{4.4.2}$$

предполагая, что все поры имеют цилиндрическую форму, где $S_{БЭТ}$-общая удельная площадь поверхности, определенная по методу БЭТ, а $V_{общ}$- общий удельный объем пор. Емкость приходящего на единицу поверхности определяли по формуле:

$$C_s = \frac{C_g}{S_{БЭТ}}, \quad (\mu Ф / см^2) \tag{4.4.3}$$

где C_g –удельную емкость на единицу массы.

Как было указано в работах [123], емкость приходящее на единицу площади поверхности для мезопор с цилиндрической формой определяется по следующей формуле:

$$C/A = \varepsilon_r \varepsilon_0 / b \cdot \ln(b/(b-d)) \tag{4.4.4}$$

где ε_r - диэлектрическая проницаемость электролита в поре,

ε_0- диэлектрическая постоянная равная 8,85 10-12 Ф/м^2,

b - радиус пор,

d - расстояние от стенки пор до центра иона, прилегающего к этой стенке.

На рисунке 4.4.2., представлена модель образования ДЭС в цилиндрической мезопоре.

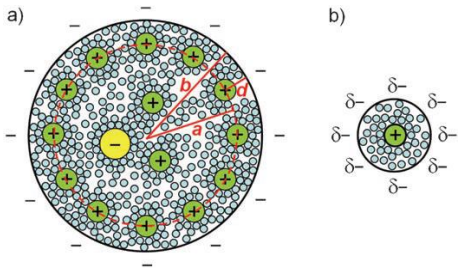


Рис.4.4.2. Модель образования ДЭС на поверхности поры цилиндрической формы [123].

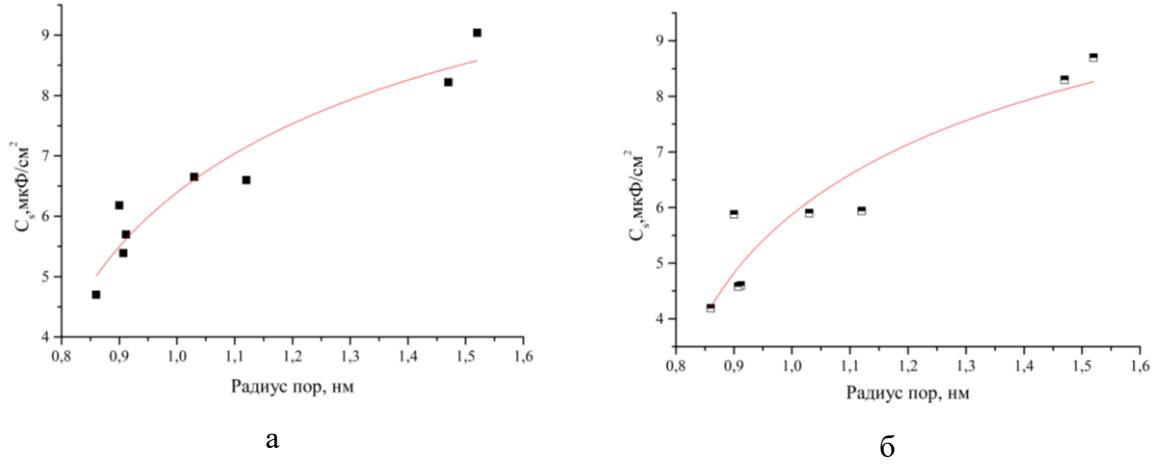
Для пор соответствующим размерам ионов (рис 4.4.2.б), выражение (1) принимает такой вид:

$$C/A = \varepsilon_r \varepsilon_0 / b \cdot \ln(b/a_0) \qquad (4.4.5)$$

где a_0 - радиус иона с сольватной оболочкой.

Таким образом, определяя средние размер пор, а также удельные емкости на единицу площади поверхности для активированных углеродных материалов, были получены зависимости удельной емкости от радиуса пор для двух разных электролитов.

На рисунке 4.4.3, представлены зависимость удельной емкости от радиуса пор, где точки — это данные, полученные экспериментальным путем, а непрерывная линия представляет собой теоретический расчет по формуле (4.4.4), с учетом, что большинство значений величин приходиться на мезопористую область.



а б

Рис. 4.4.3. Зависимость удельных емкостей образов от радиуса пор для двух электролитов. Электролит на основе соли $DMPBF_4$ (а), и TEMA BF_4: точки на кривых — это данные полученные экспериментальным путем, а непрерывная линия - теоретический расчет.

Значения диэлектрической проницаемости (ε_r) и среднего размера ионов (радиус) электролитов в поре, полученные после аппроксимации точек приведены в таблице 4.4.2.

Таблица 4.4.2. Значения величин диэлектрической проницаемости и среднего размера (радиус) ионов.

Электролит	***$\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$***	***$a_0 \pm \Delta a_0$ (нм)***
TEMA BF_4	10.5±0.9	0.79±0.03
DMP BF_4	10.0±0.7	0.75±0.02

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

ВЫВОДЫ

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

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

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

- Активация щелочью частично карбонизированного материала из растительного сырья приводит к увеличению удельной поверхности (от 913 до 1919 $м^2/г$) и возрастанию количества мезопор (от 27 до 66%) в материале. Увеличение доли мезопор сохраняет постоянство электрической емкости электродов, изготовленных из данного материала при больших плотностях тока.

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

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

Активация углеродных нановолокон, полученных из газовой смеси пропана, изобутана, бутана и азота в соотношении 31: 23: 18:28 % при температурах от 700 до 800 °С

приводит к существенному увеличению удельной площади с 198 до 586 $м^2/г$ и объема пор с 0,285 до 0,439 $см^3/г$.

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

[1] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, Electrochemistry : principles, methods, and applications, Oxford : Oxford university press1993.

[2] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, Electrochimica Acta, 45 (2000) 2483-2498.

[3] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, Carbon, 39 (2001) 937-950.

[4] H. H., Studien über electrische Grenzschichten, Annalen der Physik, 243 (1879) 337-382.

[5] D.L. Chapman, LI. A contribution to the theory of electrocapillarity, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 25 (1913) 475-481.

[6] S. Otto, ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 30 (1924) 508-516.

[7] M. Lu, F. Beguin, E. Frackowiak, Supercapacitors : Materials, Systems, and Applications, Wiley VCH, Weinheim, 2013.

[8] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods, Journal of Energy Engineering, 139 (2013) 72-79.

[9] J.R. Miller, P. Simon, Electrochemical Capacitors for Energy Management, Science, 321 (2008) 651-652.

[10] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, Journal of Power Sources, 157 (2006) 11-27.

[11] A. Burke, R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors, Electrochimica Acta, 53 (2007) 1083-1091.

[12] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, Chemical Society Reviews, 41 (2012) 797-828.

[13] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, Ionic liquids in supercapacitors, MRS Bulletin, 38 (2013) 554-559.

[14] N.A. Choudhury, S. Sampath, A.K. Shukla, Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: an overview, Energy & Environmental Science, 2 (2009) 55-67.

[15] C.A.C. Sequeira, D.M.F. Santos, 1 - Introduction to polymer electrolyte materials, in: C. Sequeira, D. Santos (Eds.) Polymer Electrolytes, Woodhead Publishing2010, pp. 3-61.

[16] C.A.C. Sequeira, D.M.F. Santos, J.S. Syzdek, A. Pawlicka, J.P. Donoso, F. Alloin, C. Iojoiu, V. de Zea Bermudez, M.M. Silva, V.D. Noto, E. Negro, S. Lavina, V. Di Noto, M. Vittadello, S. Abbrent, S. Greenbaum, D. Brandell, M.J.C. Plancha, J.N. de Freitas, J.E. Benedetti, F.S. Freitas, A.F. Nogueira, M.A. De Paoli, A.B. Samui, P. Sivaraman, X. Fu, T. Itoh, L. Ye, Z. Feng, F.L.

de Souza, E.R. Leite, Contributor contact details, in: C. Sequeira, D. Santos (Eds.) Polymer Electrolytes, Woodhead Publishing2010, pp. xi-xiv.
[17] M. Toupin, D. Bélanger, I.R. Hill, D. Quinn, Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors, Journal of Power Sources, 140 (2005) 203-210.
[18] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6V by using a neutral aqueous solution, Electrochemistry Communications, 12 (2010) 1275-1278.
[19] M.P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte, Carbon, 48 (2010) 4351-4361.
[20] Q.T. Qu, B. Wang, L.C. Yang, Y. Shi, S. Tian, Y.P. Wu, Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li2SO4, Na2SO4 and K2SO4 electrolytes, Electrochemistry Communications, 10 (2008) 1652-1655.
[21] P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J.P. Peres, C. Jehoulet, F. Béguin, Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte, Journal of Power Sources, 171 (2007) 1046-1053.
[22] M. Ue, K. Ida, S. Mori, Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors, Journal of The Electrochemical Society, 141 (1994) 2989-2996.
[23] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, Nature Materials, 8 (2009) 621.
[24] M. Freemantle, DESIGNER SOLVENTS, Chemical & Engineering News Archive, 76 (1998) 32-37.
[25] A. Jänes, H. Kurig, E. Lust, Characterisation of activated nanoporous carbon for supercapacitor electrode materials, Carbon, 45 (2007) 1226-1233.
[26] H. Yang, M. Yoshio, K. Isono, R. Kuramoto, Improvement of Commercial Activated Carbon and Its Application in Electric Double Layer Capacitors, Electrochemical and Solid-State Letters, 5 (2002) A141-A144.
[27] High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes, Applied Physics Letters, 70 (1997) 1480-1482.
[28] C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, Influence of carbon nanotubes addition on carbon–carbon supercapacitor performances in organic electrolyte, Journal of Power Sources, 139 (2005) 371-378.
[29] S.W. Lee, N. Yabuuchi, B.M. Gallant, S. Chen, B.-S. Kim, P.T. Hammond, Y. Shao-Horn, High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes, Nature Nanotechnology, 5 (2010) 531.

[30] E. Frackowiak, S. Delpeux, K. Jurewicz, K. Szostak, D. Cazorla-Amoros, F. Béguin, Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation, Chemical Physics Letters, 361 (2002) 35-41.
[31] H.M. Jeong, J.W. Lee, W.H. Shin, Y.J. Choi, H.J. Shin, J.K. Kang, J.W. Choi, Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes, Nano Letters, 11 (2011) 2472-2477.
[32] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors, Nano Letters, 8 (2008) 3498-3502.
[33] M.M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz, Partially reduced graphite oxide for supercapacitor electrodes: Effect of graphene layer spacing and huge specific capacitance, Electrochemistry Communications, 13 (2011) 90-92.
[34] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, Science, 313 (2006) 1760-1763.
[35] G. Yushin, R. Dash, J. Jagiello, J.E. Fischer, Y. Gogotsi, Carbide-Derived Carbons: Effect of Pore Size on Hydrogen Uptake and Heat of Adsorption, Advanced Functional Materials, 16 (2006) 2288-2293.
[36] A.E. Kravchik, J.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, G.F. Tereshchenko, Structure of nanoporous carbon produced from boron carbide, Carbon, 44 (2006) 3263-3268.
[37] J. Torop, M. Arulepp, T. Sugino, K. Asaka, A. Jänes, E. Lust, A. Aabloo, Microporous and Mesoporous Carbide-Derived Carbons for Strain Modification of Electromechanical Actuators, Langmuir, 30 (2014) 2583-2587.
[38] C. Portet, Z. Yang, Y. Korenblit, Y. Gogotsi, R. Mokaya, G. Yushin, Electrical Double-Layer Capacitance of Zeolite-Templated Carbon in Organic Electrolyte, Journal of The Electrochemical Society, 156 (2009) A1-A6.
[39] H. Wang, Q. Gao, J. Hu, Preparation of porous doped carbons and the high performance in electrochemical capacitors, Microporous and Mesoporous Materials, 131 (2010) 89-96.
[40] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels, Chemistry of Materials, 9 (1997) 609-615.
[41] C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors, Carbon, 45 (2007) 2511-2518.
[42] K.L. Van Aken, K. Maleski, T.S. Mathis, J.P. Breslin, Y. Gogotsi, Processing of Onion-like Carbon for Electrochemical Capacitors, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 6 (2017) M3103-M3108.

[43] G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak, Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications, Energy & Environmental Science, 4 (2011) 1592-1605.
[44] Y. Wang, Q. He, H. Qu, X. Zhang, J. Guo, J. Zhu, G. Zhao, H.A. Colorado, J. Yu, L. Sun, S. Bhana, M.A. Khan, X. Huang, D.P. Young, H. Wang, X. Wang, S. Wei, Z. Guo, Magnetic graphene oxide nanocomposites: nanoparticles growth mechanism and property analysis, Journal of Materials Chemistry C, 2 (2014) 9478-9488.
[45] H. Jiang, P.S. Lee, C. Li, 3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors, Energy & Environmental Science, 6 (2013) 41-53.
[46] X. Gao, W. Xing, J. Zhou, G. Wang, S. Zhuo, Z. Liu, Q. Xue, Z. Yan, Superior capacitive performance of active carbons derived from Enteromorpha prolifera, Electrochimica Acta, 133 (2014) 459-466.
[47] A. Jain, S.K. Tripathi, Almond shell-based activated nanoporous carbon electrode for EDLCs, Ionics, 21 (2015) 1391-1398.
[48] Y. Cao, K. Wang, X. Wang, Z. Gu, Q. Fan, W. Gibbons, J.D. Hoefelmeyer, P.R. Kharel, M. Shrestha, Hierarchical porous activated carbon for supercapacitor derived from corn stalk core by potassium hydroxide activation, Electrochimica Acta, 212 (2016) 839-847.
[49] X. Chen, K. Wu, B. Gao, Q. Xiao, J. Kong, Q. Xiong, X. Peng, X. Zhang, J. Fu, Three-Dimensional Activated Carbon Recycled from Rotten Potatoes for High-performance Supercapacitors, Waste and Biomass Valorization, 7 (2016) 551-557.
[50] C. Ramirez-Castro, C. Schütter, S. Passerini, A. Balducci, Microporous carbonaceous materials prepared from biowaste for supercapacitor application, Electrochimica Acta, 206 (2016) 452-457.
[51] K.S. Sulaiman, A. Mat, A.K. Arof, Activated carbon from coconut leaves for electrical double-layer capacitor, Ionics, 22 (2016) 911-918.
[52] J.P. Tey, M.A. Careem, M.A. Yarmo, A.K. Arof, Durian shell-based activated carbon electrode for EDLCs, Ionics, 22 (2016) 1209-1216.
[53] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach, Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions, Journal of The Electrochemical Society, 147 (2000) 2486-2493.
[54] H. Shi, Activated carbons and double layer capacitance, Electrochimica Acta, 41 (1996) 1633-1639.
[55] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Shiraishi, H. Kurihara, A. Oya, Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte, Carbon, 41 (2003) 1765-1775.

[56] D. Qu, H. Shi, Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, Journal of Power Sources, 74 (1998) 99-107.
[57] S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, S.M. Oh, Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon, Journal of The Electrochemical Society, 147 (2000) 2507-2512.
[58] G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, E. Frackowiak, Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, Electrochimica Acta, 50 (2005) 1197-1206.
[59] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, Carbon, 44 (2006) 2498-2507.
[60] J. Chmiola, C. Largeot, P.L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory, Angewandte Chemie (International ed. in English), 47 (2008) 3392-3395.
[61] D. Aurbach, M.D. Levi, G. Salitra, N. Levy, E. Pollak, J. Muthu, Cation Trapping in Highly Porous Carbon Electrodes for EDLC Cells, Journal of The Electrochemical Society, 155 (2008) A745-A753.
[62] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, J. Pernak, F. Béguin, Confinement of Symmetric Tetraalkylammonium Ions in Nanoporous Carbon Electrodes of Electric Double-Layer Capacitors, The Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 13443-13449.
[63] W.G. Pell, B.E. Conway, N. Marincic, Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations, Journal of Electroanalytical Chemistry, 491 (2000) 9-21.
[64] J.P. Zheng, T.R. Jow, The Effect of Salt Concentration in Electrolytes on the Maximum Energy Storage for Double Layer Capacitors, Journal of The Electrochemical Society, 144 (1997) 2417-2420.
[65] M. Deschamps, E. Gilbert, P. Azais, E. Raymundo-Piñero, M.R. Ammar, P. Simon, D. Massiot, F. Béguin, Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR, Nature Materials, 12 (2013) 351.
[66] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance, Journal of Power Sources, 158 (2006) 765-772.
[67] G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak, F. Stoeckli, Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors, Electrochimica Acta, 53 (2008) 2210-2216.

[68] J.A. Fernández, M. Arulepp, J. Leis, F. Stoeckli, T.A. Centeno, EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes, Electrochimica Acta, 53 (2008) 7111-7116.

[69] L. Xing, J. Vatamanu, O. Borodin, D. Bedrov, On the Atomistic Nature of Capacitance Enhancement Generated by Ionic Liquid Electrolyte Confined in Subnanometer Pores, The Journal of Physical Chemistry Letters, 4 (2013) 132-140.

[70] J. Koresh, A. Soffer, Stereoselectivity in ion electroadsorption and in double-layer charging of molecular sieve carbon electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 147 (1983) 223-234.

[71] H. Oda, A. Yamashita, S. Minoura, M. Okamoto, T. Morimoto, Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor, Journal of Power Sources, 158 (2006) 1510-1516.

[72] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, Carbon, 46 (2008) 1475-1488.

[73] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, Combined Effect of Nitrogen-and Oxygen-Containing Functional Groups of Microporous Activated Carbon on its Electrochemical Performance in Supercapacitors, Advanced Functional Materials, 19 (2009) 438-447.

[74] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, Analysis of the Relationship between H2S Removal Capacity and Surface Properties of Unimpregnated Activated Carbons, Environmental Science & Technology, 34 (2000) 686-692.

[75] Y.-R. Nian, H. Teng, Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance, Journal of The Electrochemical Society, 149 (2002) A1008-A1014.

[76] H.A. Andreas, B.E. Conway, Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs, Electrochimica Acta, 51 (2006) 6510-6520.

[77] H. Zhou, Y. Peng, H.B. Wu, F. Sun, H. Yu, F. Liu, Q. Xu, Y. Lu, Fluorine-rich nanoporous carbon with enhanced surface affinity in organic electrolyte for high-performance supercapacitors, Nano Energy, 21 (2016) 80-89.

[78] A.-H. Lu, J.-T. Zheng, Study of Microstructure of High-Surface-Area Polyacrylonitrile Activated Carbon Fibers, Journal of Colloid and Interface Science, 236 (2001) 369-374.

[79] M. Kruk, B. Dufour, E.B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, Synthesis of Mesoporous Carbons Using Ordered and Disordered Mesoporous Silica Templates and

Polyacrylonitrile as Carbon Precursor, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 9216-9225.
[80] J.i. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A.P. Watkinson, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, Carbon, 38 (2000) 1873-1878.
[81] T.G. Rials, W.G. Glasser, Multiphase materials with lignin. IV. Blends of hydroxypropyl cellulose with lignin, Journal of Applied Polymer Science, 37 (1989) 2399-2415.
[82] S. Kubo, Y. Uraki, Y. Sano, Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping, Carbon, 36 (1998) 1119-1124.
[83] S. Sarkar, B. Adhikari, Synthesis and characterization of lignin–HTPB copolyurethane, European Polymer Journal, 37 (2001) 1391-1401.
[84] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl2, Applied Surface Science, 252 (2006) 5967-5971.
[85] Ç.d. Şentorun-Shalaby, M.G. Uçak-Astarlıogˇlu, L. Artok, Ç. Sarıcı, Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, Microporous and Mesoporous Materials, 88 (2006) 126-134.
[86] Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarıcı-Özdemir, Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, Journal of Hazardous Materials, 148 (2007) 727-734.
[87] M. Kazemipour, M. Ansari, S. Tajrobehkar, M. Majdzadeh, H.R. Kermani, Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone, Journal of Hazardous Materials, 150 (2008) 322-327.
[88] M. Soleimani, T. Kaghazchi, Activated Hard Shell of Apricot Stones: A Promising Adsorbent in Gold Recovery, Chinese Journal of Chemical Engineering, 16 (2008) 112-118.
[89] M. Fujishige, I. Yoshida, Y. Toya, Y. Banba, K.-i. Oshida, Y.-s. Tanaka, P. Dulyaseree, W. Wongwiriyapan, K. Takeuchi, Preparation of activated carbon from bamboo-cellulose fiber and its use for EDLC electrode material, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (2017) 1801-1808.
[90] K. Babel, K. Jurewicz, KOH activated carbon fabrics as supercapacitor material, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65 (2004) 275-280.
[91] C.-I. Su, C.-M. Wang, K.-W. Lu, W.-C. Shih, Evaluation of activated carbon fiber applied in supercapacitor electrodes, Fibers and Polymers, 15 (2014) 1708-1714.

[92] C.-I. Su, W.-C. Shih, C.-M. Wang, Y.-S. Liu, S.-P. Wu, Effect of high temperature treatment on electrochemical properties of activated carbon fabric in supercapacitor application, Fibers and Polymers, 14 (2013) 1808-1816.

[93] M.E. Ramos, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, Influence of thermal treatment conditions on porosity development and mechanical properties of activated carbon cloths from a novel nanofibre-made fabric, Materials Chemistry and Physics, 116 (2009) 310-314.

[94] F. Rodríguez-Reinoso, A.C. Pastor, H. Marsh, M.A. Martínez, Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes, Carbon, 38 (2000) 379-395.

[95] F. Rodríguez-Reinoso, A.C. Pastor, H. Marsh, A. Huidobro, Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon: Part III. Effect of carbonization on CO2 activation, Carbon, 38 (2000) 397-406.

[96] C. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes, Applied Physics Letters, 70 (1997) 1480-1482.

[97] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), Pure and Applied Chemistry, 1985, pp. 603.

[98] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 2015, pp. 1051.

[99] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, Experimental Confirmation of Different Mechanisms of Evaporation from Ink-Bottle Type Pores: Equilibrium, Pore Blocking, and Cavitation, Langmuir, 18 (2002) 9830-9837.

[100] M. Thommes, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, Chemie Ingenieur Technik, 82 (2010) 1059-1073.

[101] S. Hu, Y.-L. Hsieh, Lignin derived activated carbon particulates as an electric supercapacitor: carbonization and activation on porous structures and microstructures, RSC Advances, 7 (2017) 30459-30468.

[102] M.J. Antal Jr, BIOMASS PYROLYSIS: A REVIEW OF THE LITERATURE PART 2 - LIGNOCELLULOSE PYROLYSIS, 1985.

[103] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 (2007) 1966-2005.

[104] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón, Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties, Carbon, 40 (2002) 1493-1505.
[105] A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, C.A. Garcia, J.C.G. Moraes, E.M. Nogami, E. Lenzi, W.F. Costa, V.C. Almeida, Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (Delonix regia) pods, Journal of Environmental Management, 92 (2011) 178-184.
[106] T.-H. Liou, Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation, Chemical Engineering Journal, 158 (2010) 129-142.
[107] J. Dennison, M. Holtz, Raman spectroscopy of carbon materials, 1996.
[108] M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, S. Duber, Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information, Carbon, 84 (2015) 479-490.
[109] G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A reconsideration of the relationship between the crystallite size La of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, Carbon, 44 (2006) 3239-3246.
[110] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 554-556.
[111] T. Christen, M.W. Carlen, Theory of Ragone plots, Journal of Power Sources, 91 (2000) 210-216.
[112] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi, Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolitic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites, Vibrational Spectroscopy, 74 (2014) 57-63.
[113] H. Marsh, D.S. Yan, T.M. O'Grady, A. Wennerberg, Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide, Carbon, 22 (1984) 603-611.
[114] S.-H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, KOH activation of carbon nanofibers, Carbon, 42 (2004) 1723-1729.
[115] J. Wang, S. Kaskel, KOH activation of carbon-based materials for energy storage, Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 23710-23725.
[116] H.V.T. Nguyen, K. Kwak, K.-K. Lee, 1,1-Dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate as novel salt for high-voltage electric double-layer capacitors, Electrochimica Acta, 299 (2019) 98-106.
[117] L. Li, X.A. Sun, J. Zhang, J. Lu, Electrochemical Energy Storage and Conversion at EEST2016, ACS Energy Letters, 2 (2017) 151-153.

[118] W. Gu, G. Yushin, Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene, WENE Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, 3 (2014) 424-473.
[119] T. Pajkossy, Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions — Surface roughness, CPE and related issues, Solid State Ionics, 176 (2005) 1997-2003.
[120] B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices, The Journal of Physical Chemistry C, 122 (2018) 194-206.
[121] J. Kang, J. Wen, S.H. Jayaram, A. Yu, X. Wang, Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes, Electrochimica Acta, 115 (2014) 587-598.
[122] O. Bohlen, J. Kowal, D.U. Sauer, Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors: Part I. Experimental study and ageing model, Journal of Power Sources, 172 (2007) 468-475.
[123] J. Huang, B.G. Sumpter, V. Meunier, A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes, Chemistry – A European Journal, 14 (2008) 6614-6626.
[124] C. Zhong, W. Hu, Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors, 2016, pp. 31-254.