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

На правах рукописи

МАЛЬЦЕВ АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ

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

Специальность 02.00.04 - физическая химия

**Диссертация**

На соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: Кандидат физико-математических наук Бибиков Сергей Борисович

Москва 2019

**Оглавление**

[Введение 4](#bookmark2)

Глава 1. Обзор литературы: применение современных углеродных материалов в накопителях энергии 12

1. [Принцип работы суперконденсатора 12](#bookmark9)
2. [Удельная энергия и удельная мощность накопителей энергии, диаграммы Рагоне 13](#bookmark12)
3. [Влияние размера частиц электролита и распределения пор в электроде на характеристики](#bookmark15)

суперконденсатора 17

1. [Удельная поверхность и пористость электрода суперконденсатора: метод БЭТ и метод](#bookmark18)

адсорбции Метиленового голубого 18

1. [Электролиты в электрохимических накопителях энергии 24](#bookmark22)
2. [Водные электролиты 25](#bookmark24)
3. [Неводные электролиты 27](#bookmark26)
4. [Ионные жидкости 30](#bookmark28)
5. [Наноструктурированные углеродные материалы, полученные различными методами 33](#bookmark31)
6. [Механохимически расщепленный графит 33](#bookmark34)
7. [Материалы, полученные осаждением из газовой фазы 38](#bookmark36)
8. [Оксид графита и восстановленный оксид графита 39](#bookmark38)
9. [Активированные угли и терморасширенные графиты 43](#bookmark41)
10. [Продукты карбонизации полимеров и продукты пиролиза растительного сырья 44](#bookmark43)
11. [Композиционные материалы на основе сшитых углеродных структур 45](#bookmark46)
12. [Химически функционализированные углеродные материалы 46](#bookmark48)
13. [Моделирование и измерение параметров суперконденсаторов 48](#bookmark50)

[Глава 2. Материалы и методы 53](#bookmark51)

1. [Материалы на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи 53](#bookmark54)
2. [Синтез оксида графита по модифицированному методу Хаммерса 54](#bookmark56)
3. [Восстановление оксида графита и свойства восстановленного оксида графита 55](#bookmark58)
4. [Синтез композиционных материалов на основе комбинации восстановленного оксида](#bookmark60)

графита со сверхсшитым полистиролом 56

1. [Методика изготовления и испытания электродов суперконденсаторов 57](#bookmark63)
2. [Методы оптической спектроскопии в исследовании углеродных материалов 58](#bookmark65)
3. [Внутренние стандарты и образцы, принятые в данной работе 59](#bookmark68)
4. [Суперконденсаторы с неводными электролитами 60](#bookmark69)
5. [Суперконденсаторы с водными электролитами 60](#bookmark72)

[Глава 3. C/S модель электрода симметричного суперконденсатора 61](#bookmark76)

1. [Усовершенствованная методика определения удельной адсорбционной поверхности](#bookmark77)

слабофункционализированных углеродных материалов, основанная на адсорбции красителя Метиленового голубого из водных растворов 61

1. [Оценка среднего размера и геометрических параметров пор в углеродных материалах 69](#bookmark85)
2. [Модель прямоугольной щелевой поры в электроде симметричного суперконденсатора и](#bookmark87)

расчет её геометрических параметров 73

1. [Оценка удельной емкости суперконденсатора на основании данных об удельной поверхности](#bookmark89)

по Метиленовому голубому и среднему размеру пор по BJH 75

1. [Проверка C/S модели: продукты пиролиза рисовой шелухи в сравнении с графитоподобными](#bookmark92)

слоистыми структурами 81

[Глава 4. Разработка и создание новых углеродных материалов с повышенными](#bookmark94) [эксплуатационными свойствами по параметрам проницаемости для электролита,](#bookmark94)

электропроводности и гидрофильности 87

1. [Композиционные материалы на основе восстановленного оксида графита и сверхсшитого](#bookmark97)

полистирола с повышенным водопоглощением 87

1. [Нанокомпозиты пироуглерод-железо(0): новые материалы с повышенной](#bookmark102)

[электропроводностью 95](#bookmark104)

1. [Озонированные углеродные материалы с повышенной смачиваемостью электролитом 102](#bookmark106)

[Основные результаты и выводы 113](#bookmark112)

Публикации 114

[Список сокращений 116](#bookmark114)

[Список литературы 117](#bookmark116)

**Введение**

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

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

*рЛ = Рргр*, (1)

где *Рз* и *Рр -* средние значения мощностей зарядного и разрядного процессов соответственно; *їз* и ґр- время заряда и разряда накопителя; *ц -* коэффициент полезного действия (КПД) накопителя.

Накопители энергии характеризуются следующими основными техническими показателями:

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

В настоящее время наиболее распространенными химическими накопителями электроэнергии являются аккумуляторы, преобразующие энергию окислительно-восстановительных реакций в электрическую. Также в определенных областях техники применяются ионисторы (суперконденсаторы, СК) - устройства, запасающие энергию в виде энергии разделения зарядов в двойном электрическом слое (ДЭС) [1, 2].

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

* высокая удельная электропроводность (углеродные нанотрубки);
* большая удельная адсорбционная поверхность по отношению к используемому электролиту (активированные угли);
* высокая пористость, причем средний размер пор не должен превышать размера сольватированных ионов электролита;
* хорошая смачиваемость электрода используемым электролитом (различные материалы для водных и органических электролитов);
* отсутствие паразитных электрохимических реакций материала электрода с используемым электролитом (терморасширенный графит);
* доступность и низкая стоимость исходного сырья (актуально для серийно производимых суперконденсаторов).

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

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

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

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

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

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

**Научная новизна работы.**

1. Предложена физическая модель плоских щелевых пор, отражающая связь между удельной поверхностью материала электрода и удельной емкостью суперконденсатора на основе данного материала.
2. Разработан оригинальный композиционный материал на основе восстановленного оксида графита с добавкой сверхсшитого полистирола. Новый материал позволяет достичь больших величин удельной емкости, по сравнению с исходным восстановленным оксидом графита.
3. Впервые получены композиты на основе пироуглерода с внедренными кластерами нульвалентного железа. Данные композиты имеют меньшее удельное сопротивление по сравнению с традиционными углеродными материалами. На основе данных композитов созданы опытные образцы суперконденсаторов с повышенной удельной мощностью.
4. Разработан метод озонирования углеродных материалов в токе газов в кипящем слое. Данные метод позволяет достичь большего вклада окислительно-восстановительных реакций на поверхности углеродного материала по сравнению с исходным материалом, и как следствие, - увеличение удельной емкости суперконденсатора.

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

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

Важным аспектом, рассмотренным в работе, является достижение значительного запаса по количеству циклов заряда-разряда (103 и более циклов) при больших плотностях тока (более ~1 А/г), что является весьма актуальным для систем накопления энергии электрохимического типа.

Результаты исследований и полученные практические результаты могут быть востребованы в транспортной отрасли, включая наземный транспорт (электромобили, гибридные системы, электрический транспорт с системой рекуперации энергии), в электротехнике и радиоэлектронике при необходимости обеспечения автономных малогабаритных источников энергии с высокими пиковыми значениями отдаваемой мощности, в авиационной и космической технике - в схемах силового электропитания различных узлов и агрегатов, в беспилотных летательных аппаратах - в качестве самостоятельного источника питания. Результаты работы могут быть использованы в ведущих научно­исследовательских центрах, производственных предприятиях и конструкторских бюро, в частности, в ИФХЭ РАН, ИХФ РАН, ООО «Конгран», НИТУ МАИ и т.д.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

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

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

**Личный вклад автора.** Автору принадлежит значительная роль в выборе направлений исследований, разработке экспериментальных методов, в частности, предложена идея модифицирования метода Метиленового голубого. Автор принимал непосредственное участие в проведении исследований, в том числе при получении материалов на основе ВОГ, при изготовлении электрохимических ячеек для исследования параметров и свойств материалов, в исследовании материалов спектрофотометрическими, электрофизическими, оптическими методами и в интерпретации полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XIV Ежегодная молодежная конференция «ИБХФ РАН - ВУЗы», 28-30 октября 2014 г.; 12th International conference “Advanced carbon nanostructures”, June 29 - July 03, 2015 St. Petersburg, Russia; XV Ежегодная молодежная конференция «ИБХФ РАН - ВУЗы», 23-25 ноября 2015 г. X Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов

ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2015», Москва, 1-3 декабря 2015 г.; Первая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ». 8-12 сентября 2015 г., Новосибирск; XVII Ежегодная научная конференция Отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН «Полимеры 2016», Москва, 2016 г; 13th International conference “Advanced carbon nanostructures. July 3 -7, 2017, St. Petersburg, Russia; XVII Ежегодная молодежная конференция с международным участием «ИБХФ РАН - ВУЗы», 13 - 15 ноября 2017 г.

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

**Реализация.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ по конкурсу «офи\_м» номер [16-29-06201.](https://kias.rfbr.ru/index.php) Полученные автором научные результаты, использованные при составлении научных отчетов по теме проекта, подтвердили увеличение запасаемой энергии в ДЭС за счёт расширения окна напряжений и количества циклов заряда-разряда при высоких удельных плотностях тока.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 134 страницах, содержит 40 рисунков, 1 0 таблиц и 25 формул. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения (выводов) и списка литературы, включающего 161 наименование.

**Основные результаты и выводы**

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

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

**Основные выводы по работе:**

1. Разработан усовершенствованный метод определения удельной адсорбционной поверхности мезопористых углеродных материалов, основанный на адсорбции красителя Метиленового голубого из водного раствора.
2. Предложена физическая модель, отражающая связь удельной емкости, удельной поверхности и среднего размера мезопор в электроде суперконденсатора *(«C/S* модель»). Модель позволяет по данным о размере пор и данным измерения удельной поверхности методом адсорбции Метиленового голубого оценить удельную емкость мезопористого углеродного материала с относительной погрешностью не более 15%.
3. Показано, что введение в объем электродного материала на основе ВОГ сверхсшитого полистирола (5-7% по массе) позволяет увеличить удельную емкость суперконденсатора более, чем на 20% в водных электролитах.
4. Установлено, что пиролитические углеродные материалы (производные ферроцензамещенных фторполимеров), содержащие кластер нульвалентного железа, обеспечивают большую удельную мощность тока в цепи симметричного суперконденсатора; данные материалы имеют повышенные удельные значения емкости и мощности, отнесенные к единице объема материала (1.28 Ф/см3 и 0.1 Вт/см3 для железосодержащих композитов против 0.41 Ф/см3 и 0.02 Вт/см3 для ВОГ в измерительных ячейках одинаковых типов).
5. Установлено, что обработка восстановленного оксида графита током озона в псевдокипящем слое позволяет более чем на 50% увеличить удельную емкость электродов как в симметричной ячейке, так и в гибридной ячейке типа «озонированный ВОГ/литий». Гибридные суперконденсаторы на основе данного материала обеспечивают удельный запас энергии до 8 Втч/кг и показывают деградацию не более, чем 25% на 1000 циклов работы в процессе многократной зарядки/разрядки.

Публикации

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

1. Бибиков С.Б. Особенности и применение ионисторов в электротехнике / С.Б. Бибиков, А.А. Мальцев, Б.В. Кошелев и др. // Практическая силовая электроника. - 2016. - Т. 3 (63). - C. 44 - 55. (ВАК)
2. Бибиков С.Б. Перспективные накопители энергии типа суперконденсаторов: принципы работы и применение в авиации и космической технике. / С.Б. Бибиков, А.А. Мальцев, Б.В. Кошелев и др. // Вестник МАИ. - 2016. - Т. 23. - Вып. 2. - C. 185 - 194. (ВАК)
3. Maltsev A.A. An improved adsorption method for the characterization of water- based supercapacitor electrodes / A.A. Maltsev, S.B. Bibikov, V.N. Kalinichenko // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. - Vol. 7. - No. 1. - P. 175-179. (ВАК)
4. Мальцев А.А. Определение удельной поверхности углеродных электродных материалов для электродов суперконденсаторов методом адсорбции красителя Метиленового синего /Мальцев А.А., С.Б. Бибиков, В.Н. Калиниченко и др. // Журнал физической химии. - 2018. - Т. 92. - Вып. 4. - С. 645-650. (Scopus)
5. Варфоломеев С.Д. Высокопотенциальные электролиты для суперконденсаторов. Полиаспартат лития. / С.Д. Варфоломеев, В.М. Гольдберг, С.Б. Бибиков и др. // Доклады Академии наук, Физическая химия. - 2017. -Т. 475. Вып. 6. - С. 652-654. (Scopus)
6. Варфоломеев С.Д. Катодные материалы для гибридных суперконденсаторов на основе озонированной восстановленной окиси графена / С.Д. Варфоломеев, В.Н. Калиниченко, С.П. Червонобродов и др. // Доклады Академии наук. Физическая химия. - 2018. Т. 478. Вып. 5. - С. 539-542. (Scopus)