

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



АРХИПОВА ЕКАТЕРИНА АНАТОЛЬЕВНА

**Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая характеристика,
применение в суперконденсаторах с неводными электролитами**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре физической химии в лаборатории катализа и газовой электрохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, а также в лаборатории сверхкритических флюидных технологий ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова.

Научные руководители: *Иванов Антон Сергеевич*

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Савилов Сергей Вячеславович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: *Зайцев Николай Конкордиевич*

доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок, ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет"

Тамеев Алексей Раисович

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов»

Защита состоится «03» июня 2021 года в 11.00 на заседании Диссертационного Совета ИОНХ.02.00.04 при ИОНХ РАН по адресу 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и на сайте <http://www.igic.ras.ru>.

Автореферат разослан «26» апреля 2021 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
ИОНХ.02.00.04, кандидат химических наук



М.А. Рюмин

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современные темпы развития мировой экономики приводят к стремительному росту потребляемой энергии. Ограниченность запасов энергоресурсов обуславливает необходимость разработки новых устройств хранения и преобразования энергии. Существующие тенденции, направленные на миниатюризацию электроники, предполагают уменьшение габаритов таких устройств наряду с повышением их ёмкостных характеристик. Электрохимические суперконденсаторы (СК) на сегодняшний день актуальны для рекуперации энергии в электромобилях, использования в солнечной энергетике, устройствах связи и импульсной технике благодаря быстрым процессам заряда/разряда, высокой удельной мощности, стабильности и безопасности. В отличие от водных систем, потенциал которых ограничен разложением воды, использование неводных электролитов, в частности, высоковольтных ионных жидкостей (ИЖ) и их растворов, позволяет значительно расширить возможности практического применения СК.

Углеродные наноструктуры (УНС) благодаря развитой поверхности, химической инертности, термостойкости, высокой электропроводности активно применяют при создании электродов СК. Одним из приоритетных направлений химии УНС является разработка и модификация методов, позволяющих контролировать их структурные и морфологические особенности, а также состав и свойства поверхности. Существуют два основных подхода, позволяющих изменять физико-химические свойства материала: 1) окислительная функционализация поверхности, 2) введение в структуру гетероатомов (азота, бора и др.). Поверхностные группы регулируют гидрофобные и гидрофильные свойства УНС, в то время как введение азота приводит к изменению распределения электронной плотности и позволяет повысить значения удельной ёмкости материала. Таким образом, изучение влияния параметров синтеза и условий химической модификации на физико-химические характеристики УНС, выявление корреляции между их структурными особенностями, химией поверхности, пористостью позволит оптимизировать методики синтеза и получить материалы, эффективно работающие в составе устройств хранения и преобразования энергии.

Целью диссертационной работы является синтез и комплексная физико-химическая характеристика 1D и 2D анизотропных углеродных наноструктур, в т.ч. азотзамещённых, а также их изучение в качестве электродов суперконденсаторов на основе высоковольтных ионных жидкостей.

Задачи исследования

1. Определение влияния параметров синтеза (температуры, типа прекурсора, продолжительности) на морфологию, химический состав и пористые характеристики малослойных графитовых фрагментов (МГФ), многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) и их азотзамещённых аналогов (N-МГФ и N-УНТ);
2. Окислительная модификация структуры, пористости, состава функциональных групп гетерозамещённых УНС. Выявление механизма термической деградации азотсодержащих фрагментов;
3. Определение зависимости транспортных свойств ионных жидкостей и их растворов в ацетонитриле от температуры, их концентрации и структуры катиона, оптимизация состава электролитов;
4. Определение ёмкостных свойств электродных материалов на основе УНТ, N-УНТ, МГФ и N-МГФ по отношению к смешанным неводным электролитам. Выявление факторов, влияющих на энергетические и эксплуатационные характеристики СК.

Объектом исследования являются анизотропные углеродные наноструктуры – малослойные графитовые фрагменты (2D-УНС), многослойные углеродные нанотрубки (1D-УНС) и их азотзамещённые аналоги, а также ионные жидкости и их растворы в ацетонитриле.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Варьирование состава прекурсорной смеси, температуры и продолжительности реакции позволяет получать углеродный материал с заданными морфологическими характеристиками и степенью гетерозамещения.
2. Функционализация N-УНС концентрированным раствором HNO_3 представляет собой совокупность последовательных процессов окисления N-содержащих фрагментов. Пиридоновые формы являются промежуточным продуктом окисления замещающего и пиридинового типов азота и образуются в начале окислительной обработки, увеличение длительности которой приводит к их необратимой деструкции.

3. Термическая деструкция допированных азотом структур сопровождается разложением пиридоновых форм азота (до 700°C) с образованием пиридиновых и пиррольных фрагментов, трансформация которых в более стабильные замещающие конфигурации происходит при дальнейшем повышении температуры.
4. Транспортные свойства электролитов определяются геометрическими параметрами ионов, увеличение размера которых приводит к снижению электропроводности и росту энергии активации электропроводности.
5. Применение в качестве электролитов растворов $N^+Et_4TFSI^-$ и EMIMTFSI в CH_3CN в комбинации с 2D-УНС с высокой удельной площадью поверхности, развитой мезопористостью и наибольшим содержанием азота обеспечивает высокие энергетические характеристики и стабильную работу СК при длительном циклировании.

Научная новизна результатов исследования

1. Получен новый углеродный материал, представляющий собой малослойные графитовые фрагменты с высокой площадью поверхности (до 1720 м²/г) и развитой мезопористостью, которая улучшает доступность внутренней поверхности пор ионам электролита и повышает плотность заряда.
2. Установлено влияние окислительной модификации гетерозамещенных УНС на их морфологические особенности, пористые характеристики, дефектность и состав функциональных групп.
3. Впервые определены механизмы процессов деградации азотсодержащих групп в структуре N-УНС. Показано, что термическая стабильность азотных форм увеличивается в ряду: пиридоновый N < пиридиновый N, пиррольный N < замещающий N.
4. Впервые определены транспортные свойства ионных жидкостей на основе тетраалкиламмонийных и имидазолиевых катионов ($N^+Me_4TFSI^-$, $N^+Et_4TFSI^-$, $N^+Bu_4TFSI^-$ и EMIMTFSI, BMIMTFSI) и их растворов в ацетонитриле. Предложен оптимальный состав электролитов для тестирования электродных материалов в составе СК.
5. Установлено, что степень гетерозамещения и мезопористость материала оказывают определяющее влияние на его ёмкостные характеристики в составе СК. Использование N-УНС с наибольшей удельной площадью поверхности и

содержанием азота (10.9 ат. %) обеспечивает достижение высоких значений удельной ёмкости (193 Ф/г) и удельной энергии СК (57.1 Вт·ч/кг).

Теоретическая и практическая значимость работы заключаются в расширении существующих представлений о физических и химических свойствах 1D и 2D УНС, их применении в составе СК с неводными электролитами. Результаты испытаний УНС в качестве электродных материалов показали высокие значения удельной ёмкости (до ~ 200 Ф/г) и стабильность в процессе длительного циклирования. Выявлено влияние окислительной обработки на структуру, морфологию поверхности, дефектность и состав функциональных групп N-УНС. Установлен механизм термической деградации азотсодержащих групп, который включает трансформацию пиридоновых форм в пиррольные и пиридиновые фрагменты и сопровождается выделением ряда газообразных продуктов (HCN, HCNO, NO, CO, N₂). Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты могут быть использованы при подготовке учебных курсов в рамках физической химии, электрохимии, материаловедения, а также физических методов исследования. Предложенный метод синтеза УНС представляет интерес для малых и средних предприятий, производящих углеродные материалы для устройств хранения и преобразования энергии.

Достоверность полученных результатов обеспечивается согласованностью данных, полученных независимыми методами исследования с использованием современных инструментальных подходов: просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, низкотемпературной азотной порометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии импеданса, циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда.

Личный вклад автора состоит в подготовке и проведении синтеза N-МГФ, МГФ, N-УНТ и УНТ, их окислительной функционализации, интерпретации, обработке и обсуждении данных физико-химических методов анализа, изучении транспортных свойств ионных жидкостей, подборе оптимальных концентраций электролита, изготовлении электродов на основе УНС и их тестировании в составе СК, сопоставлении и анализе полученных результатов с литературными данными.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы представлены в виде докладов и обсуждены на следующих российских и международных конференциях: 22nd International Conference on Materials and Technologies (Порторож, Словения, 2014 г.); 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (Сегед, Венгрия, 2016 г.); 13th International Conference on Materials Chemistry (Ливерпуль, Великобритания, 2017г.); 6th Advanced Functional Materials and Devices (AFMD-2017) (Москва, 2017 г.); XXV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2018» (Москва, 2018 г.); 8th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (Сегед, Венгрия, 2018 г.); II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Москва, Троицк, 2019 г.); 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (Констанца, Румыния, 2019 г.); X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2020 г.).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 19 научных работах, в том числе 10 публикаций – в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете ИОНХ по специальности 02.00.04.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов (глава 4) и списка использованной литературы (глава 5). Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включает 16 таблиц, 64 рисунка и 244 наименования литературных источников.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цели и основные задачи исследования, выделены положения, выносимые на защиту, представлены элементы научной новизны, а также определена практическая и теоретическая значимость полученных в ходе выполнения работы результатов.

В **первой главе** проанализирована научно-техническая литература по теме диссертационного исследования. В разделах 1.1, 1.2 рассмотрен принцип работы и основные характеристики суперконденсаторов, а также физико-химические свойства азотдопированных углеродных наноматериалов, используемых при создании

электродов. Показано, что наибольшие мощностные и энергетические характеристики СК достигаются путем увеличения рабочего напряжения и снижения общего сопротивления. В разделах 1.3 – 1.5 проведён анализ методов синтеза углеродных структур и факторов, определяющих их морфологические особенности, тип функциональных групп, степень гетерозамещения и пористость, подробно рассмотрены современные физико-химические методы характеристики УНС. Установлено, что оптимизация условий синтеза электродного материала (температуры, продолжительности, состава прекурсорной смеси, типа катализатора/темплата) представляет важную задачу, направленную на получение УНС с заданными свойствами поверхности и распределением функциональных групп. Раздел 1.6 посвящён изучению систем хранения энергии на основе УНС и их азотзамещённых аналогов. Отдельное внимание уделено рассмотрению основных типов электролитов, применяемых в СК. Показано, что использование ионных жидкостей позволяет значительно расширить рабочий интервал напряжений.

Во второй главе диссертации представлены объекты исследования, реагенты и оборудование, описаны пути и параметры синтеза изучаемых материалов, методы их характеристики.

Синтез УНС проводили пиролизическим разложением прекурсоров из газовой фазы в присутствии темплата MgO (МГФ, N-МГФ), а также катализатора Co,Mo/MgO (УНТ, N-УНТ). С целью изучения основных факторов, влияющих на физико-химические характеристики электродного материала, получение УНС осуществляли, варьируя основные параметры синтеза (продолжительность, температуру, долю и тип прекурсора в реакционной смеси). Очистку УНС от катализатора/темплата проводили путём кипячения в 10 масс.% HCl с последующим фильтрованием и промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод. Окислительную функционализацию проводили путём обработки N-УНС 65 масс.% раствором азотной кислоты при кипячении.

Морфологию полученных материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, микроструктуру образцов – методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 2100 F UHR/Cs. Удельную площадь поверхности, распределение пор по размерам

определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе поверхности «Autosorb-1C/MS/TPR» («Quantachrome Inc.»). Перед измерением проводили дегазацию образцов при 250 °С в течение 3 часов. Значения удельной площади поверхности рассчитывали согласно модели BET, распределение пор по размерам – BJH и DFT. Поверхностный состав, тип и содержание функциональных групп изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Регистрацию спектров РФЭС проводили на спектрометре «Axis Ultra DLD» («Kratos Analytical Ltd.»), используя монохроматическое рентгеновское излучение Al K α (1486.6 эВ). Обзорный спектр получали в режиме постоянной энергии пропускания 160 эВ и шагом 1 эВ, в то время как спектры высокого разрешения регистрировали с энергией 20 эВ (шаг 0.05 эВ). Метод комбинационного рассеяния (КР) использовали для характеристики дефектности материалов. Спектры регистрировали при комнатной температуре на микроскопе “LABRAM HR 800 UV”, снабженном монохроматором. С целью изучения структурных особенностей полученных материалов проводили математический анализ КР-спектров в области волновых чисел 800 – 2000 см⁻¹ с использованием четырёхкомпонентной модели [S.A. Chernyak et al. // Appl. Surf. Sci. – 2019. – V.488. – P. 51–60] для характеристики МГФ и N-МГФ и пятикомпонентной [S.A. Chernyak et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – V. 19. – P. 2276–2285] – для УНТ и N-УНТ.

Рассматриваемые в данной работе ионные жидкости (Рисунок 1) при комнатной температуре представляют собой твёрдые порошки (N⁺Me₄TFSI⁻, N⁺Et₄TFSI⁻, N⁺Bu₄TFSI⁻) и вязкие жидкости (EMIMTFSI⁻, BMIMTFSI⁻). Для повышения электропроводности электролитов использовали их растворы в ацетонитриле.

Измерение удельной электропроводности ИЖ и их растворов в CH₃CN проводили в стеклянной ячейке с двумя платиновыми электродами методом спектроскопии импеданса в интервале частот 0.01 – 200 кГц с

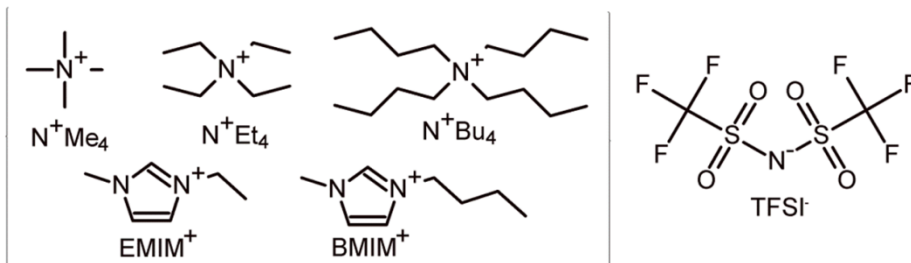


Рисунок 1 – Структуры ионных жидкостей.

амплитудой 10 мВ. Значение удельной электропроводности ИЖ рассчитывали как $\sigma = \sigma_{\text{ЭКС}} \cdot k$, где $k = 0.5 \text{ см}^{-1}$ – константа ячейки, а $\sigma_{\text{ЭКС}}$ – усреднённое значение электропроводности, полученное в результате трёх измерений.

Монтаж и тестирование суперконденсаторных сборок. Электродную пасту, полученную перемешиванием в N-метилпирролидоне (NMP) УНС, связующего PVDF и токопроводящей сажи, взятых в массовом соотношении 8:1:1, наносили на никелевую пену ($d = 1 \text{ см}$, $h = 0.2 \text{ мм}$) и сушили при $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы для удаления NMP и примесей воды. Для уменьшения контактного сопротивления после сушки электроды прокатывали в вальцах (Shandong GELON LIB Co., LTD). Монтаж сборок осуществляли в перчаточном боксе СПЕКС ГБ-02М (ЗАО "Спектроскопические системы") в атмосфере аргона по технологии «coin cell»: симметричные электроды пропитывали раствором электролита – ИЖ в ацетонитриле, концентрация которого соответствовала наибольшей электропроводности, разделяли сепаратором GF/F Whatman и запечатывали в ячейке CR2032 с использованием гидравлического пресса MSK110 (MTI). Характеризацию СК проводили с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), гальваностатического заряд – разряда (ГЗР), а также спектроскопии импеданса. Удельную ёмкость определяли путём интегрирования кривой ЦВА как $C_{\text{ЦВА}} = \frac{2 \int_{U_1}^{U_2} I(U) dU}{(U_2 - U_1)vm}$, где m – масса активного вещества на двух электродах, v – скорость развёртки ($v = 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 \text{ мВ/с}$), $\Delta U = U_2 - U_1$ – разность потенциалов (В) ($\Delta U = 3\text{В}$). Заряд –

разрядные кривые регистрировали при плотности тока $i = 0.5, 1, 2, 5, 7$ и 10 А/г . Ёмкость электрода определяли через наклон кривой разряда как $C_{\text{ГЗР}} = \frac{4I}{m dV/dt}$. Удельная энергия E (Втч/кг) и мощность P (кВт/кг) СК рассчитаны согласно формулам: $E = \frac{C_{\text{CD}} \times \Delta V^2}{8 \times 3.6}$, $P = \frac{E}{t/3.6}$.

В третьей главе представлено обсуждение полученных результатов.

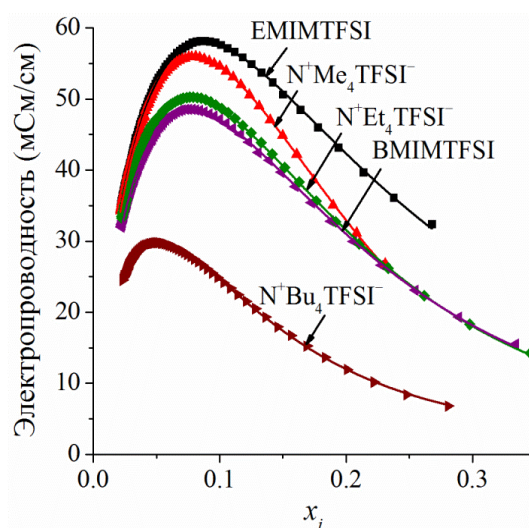


Рисунок 2 – Удельная электропроводность растворов ИЖ в ацетонитриле.

Раздел 3.1 посвящен изучению транспортных свойств ионных жидкостей тетраалкиламмонийного и имидазолиевого ряда. Анализ концентрационных зависимостей электропроводности ИЖ в ацетонитриле (Рисунок 2) проводили с использованием уравнения Кастеля-Амиса [J.F. Casteel // J. Chem. Eng. Data. – 1972. – V. 17. – P. 55–59]. Установлено, что использование ацетонитрила значительно повышает электропроводность рассматриваемых электролитных систем. Наибольшее значение электропроводности 55.9 См/см, 50.2 См/см, 29.8 См/см и 57.9 См/см, 48.4 См/см получено при мольных долях ИЖ 0.080 ($N^+Me_4TFSI^-$), 0.077 ($N^+Et_4TFSI^-$), 0.051 ($N^+Bu_4TFSI^-$) и 0.087 (EMIMTFSI), 0.077 (BMIMTFSI) соответственно. Наличие максимума на экспериментальных кривых обусловлено влиянием двух факторов. В области низких концентраций рост удельной электропроводности связан с увеличением числа носителей заряда. Напротив, в области высоких концентраций начинают преобладать процессы, связанные с усилением кулоновских взаимодействий между ионами, в результате чего происходит образование ассоциатов, которые повышают вязкость и снижают скорость переноса носителей заряда. Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение длины алкильной цепи в структуре катиона приводит к снижению удельной электропроводности ацетонитрильных растворов ИЖ и смещению максимума электропроводности в сторону меньших значений их мольных долей вследствие уменьшения подвижности ионов.

Изучение температурной зависимости электропроводности ИЖ и их растворов проводили с использованием моделей на основе уравнений Аррениуса, Литовица и Вогеля-Фулчера-Таммана (ВФТ) (Таблица 1). Установлено, что зависимость электропроводности чистых ИЖ от температуры, определённая в координатах $\ln\sigma - 1/T$, носит нелинейный характер, в то время как уравнение Аррениуса достаточно хорошо описывает электропроводность растворов. Отклонение от аррениусовской прямой в случае чистых ИЖ связано с сильным ион-ионным взаимодействием, приводящим к ассоциации. В случае бинарных систем добавление ацетонитрила приводит к росту мобильности ионов ИЖ и, следовательно, повышению электропроводности. Согласно теории свободного объёма, энергия, которая требуется для осуществления прыжка, рассматривается как сумма энергий, необходимых для создания вакансии и преодоления сил при перемещении диффундируемой молекулы

в образовавшуюся вакансию. В случае бинарных систем энергия, требуемая для разрыва ион – дипольных взаимодействий, существующих в растворах ИЖ, значительно ниже энергии, необходимой для преодоления ион – ионных взаимодействий в чистых ИЖ. В отличие от уравнения Аррениуса, уравнение Литовица основано на допущении, что энергия активации представляет собой функцию сильного ван-дер-ваальсового взаимодействия в жидкости и зависит от температуры как $E_a^L = B_L/T^2$, где B_L соответствует константе, эквивалентной энергии активации. Установлено, что значения параметра B_L ниже в растворах, в отличие от чистых ИЖ, при этом уравнение Литовица с высокой точностью описывает как чистые ИЖ, так и их растворы в CH_3CN . Согласно эмпирическому уравнению ВФТ, величина B_{VFT} (в К) связана с энергией активации как $E_a^{VFT} = B_{VFT}R$ (кДж/моль). «Температура Вогеля» T_0 соответствует температуре, при которой прекращается любое движение ионов. Установлено, что рассчитанная по уравнению ВФТ энергия активации увеличивается с ростом длины алкильной цепи, коррелируя с данными, полученными на основе уравнений Аррениуса и Литовица (Таблица 1). Добавление ацетонитрила к чистым ИЖ (EMIMTFSI, BMIMTFSI) приводит к снижению значений B_{VFT} и увеличению электропроводности данных систем, что обусловлено снижением числа ион-ионных взаимодействий при разбавлении.

Таблица 1 – Параметры аппроксимации температурной зависимости электропроводности ИЖ и их растворов в ацетонитриле.

ИЖ	Уравнение Аррениуса $\sigma(T) = A_\sigma^A \exp^{-E_a^A/RT}$		Уравнение Литовица $\sigma(T) = A_\sigma^L \exp^{-B_L/RT^3}$		Уравнение ВФТ $\sigma(T) = A_\sigma^{VFT} \exp^{-B_{VFT}/(T-T_0)}$		
	A_σ^A , мСм/см	E_a^A , кДж/моль	A_σ^L , мСм/см	B_L , МДж·К ² /моль	A_σ^{VFT} , мСм/см	E_a^{VFT} , кДж/моль	T_0 , К
EMIMTFSI	13740 ± 1440	18.2 ± 0.3	187 ± 1	689 ± 1	583 ± 27	4.7 ± 0.1	165 ± 2
BMIMTFSI	23360 ± 2860	21.7 ± 0.4	140 ± 1	832 ± 2	563 ± 31	5.8 ± 0.2	164 ± 2
ИЖ в CH_3CN							
EMIMTFSI	795 ± 8	6.9 ± 0.1	145 ± 2	238 ± 3	548 ± 52	4.4 ± 0.4	70 ± 17
BMIMTFSI	805 ± 11	7.3 ± 0.1	131 ± 1	254 ± 3	411 ± 29	5.0 ± 0.3	80 ± 8
$\text{N}^+\text{Me}_4\text{TFSI}^-$	882 ± 25	7.1 ± 0.1	145 ± 3	245 ± 5	552 ± 26	4.1 ± 0.4	76 ± 14
$\text{N}^+\text{Et}_4\text{TFSI}^-$	840 ± 12	7.5 ± 0.1	139 ± 2	259 ± 3	482 ± 47	4.6 ± 0.4	70 ± 11
$\text{N}^+\text{Bu}_4\text{TFSI}^-$	639 ± 10	8.1 ± 0.1	87 ± 1	280 ± 3	315 ± 41	4.7 ± 0.5	76 ± 14

Раздел 3.2 посвящён изучению влияния пористости на ёмкостные характеристики электродных материалов в составе СК сборок. В качестве объектов

исследования рассмотрены МГФ, полученные пиролизом гексана (Рисунок 3). Варьирование пористых характеристик осуществляли путём изменения длительности синтеза. Шифр полученных материалов: МГФ- t - τ , где t – температура синтеза ($^{\circ}\text{C}$) и τ – продолжительность пиролиза (15, 30, 60 и 90 минут). Установлено, что МГФ повторяют форму темплата MgO и представляют собой стопку, состоящую из нескольких графеновых слоёв, изогнутых по краям. Наличие таких дефектов позволяет снизить агломерацию частиц МГФ и повысить доступную поверхность для накопления заряда. Установлено, что толщина МГФ растёт с увеличением времени синтеза и составляет 2.0 ± 0.2 нм (МГФ-800-15), 2.3 ± 0.2 нм (МГФ-800-30), 2.5 ± 0.3 нм (МГФ-800-60) и 3.6 ± 0.3 нм (МГФ-800-90), что указывает на увеличение в этом ряду числа графеновых слоёв.

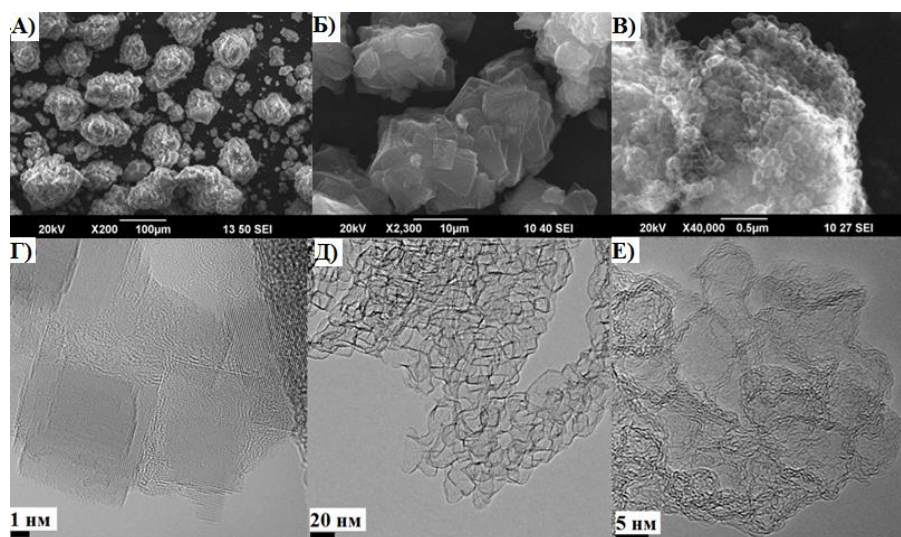


Рисунок 3 – Микрофотографии СЭМ темплата MgO (а) и МГФ-800-15 (б, в). Микрофотографии ПЭМ темплата MgO (г), МГФ-800-15 (д, е).

Анализ структурных дефектов УНС проводили методом КР-спектроскопии (Рисунок 4). Установлено, что отношение линий S_{D1}/S_G растёт с увеличением времени синтеза вследствие повышения разупорядоченности (Таблица 2). По-видимому, формирование каждого графенового слоя МГФ сопровождается появлением дефектов углеродной плоскости, что приводит к появлению большего числа дефектов в последующих последовательно осаждаемых

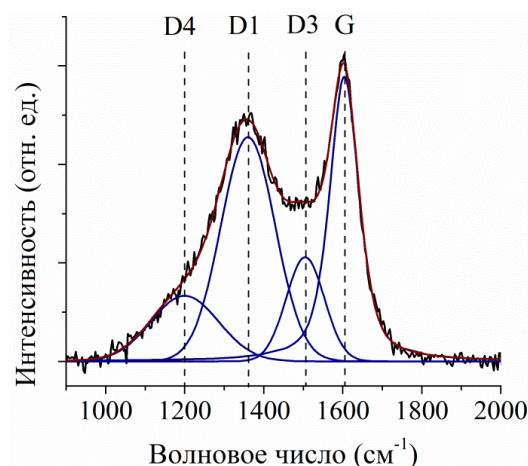


Рисунок 4 – Деконволюция КР-спектра МГФ-800-15

плоскостях. Уменьшение отношения S_{D3}/S_G с ростом времени синтеза указывает на снижение турбостратного характера упаковки графеновых плоскостей. Напротив, отношение S_{D4}/S_G , которое характеризует наличие полиеновых фрагментов, практически не меняется вследствие того, что при высокой температуре вновь образующие неструктурированные формы углерода графитизируются в процессе синтеза. Повышение температуры синтеза с 800 °С до 900 °С позволяет получать менее дефектные структуры.

Таблица 2 – Характеризация МГФ, полученных пиролизом гексана.

УНС	О _{РФЭС} , ат, %	S _{ВЕТ} , м ² /г	S _{D1} /S _G	S _{D3} /S _G	S _{D4} /S _G
МГФ-800-15	2.1	1720	1.10 ± 0.13	0.45 ± 0.10	0.24 ± 0.03
МГФ-800-30	1.3	1230	1.11 ± 0.15	0.44 ± 0.07	0.24 ± 0.03
МГФ-800-60	1.6	900	1.20 ± 0.09	0.34 ± 0.09	0.22 ± 0.02
МГФ-800-90	1.0	660	1.22 ± 0.10	0.33 ± 0.07	0.25 ± 0.03
МГФ-900-15	1.6	590	1.06 ± 0.03	0.42 ± 0.06	0.37 ± 0.09

Форма вольтамперных кривых СК на основе МГФ и 1.2 М N⁺Et₄TFSI (Рисунок 5) приближена к прямоугольной форме, типичной для СК, в которых механизм накопления заряда реализуется за счёт образования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела электрод/электролит. Наибольшее значение удельной ёмкости 112 Ф/г, рассчитанное путём интегрирования кривой ЦВА ($v = 5$ мВ/с), получено при использовании в составе электродного материала МГФ-800-15, в то время как соответствующие значения удельной ёмкости МГФ-800-30, МГФ-800-60, МГФ-800-90 и МГФ-900-15 не превышали 98 Ф/г, 72 Ф/г, 46 Ф/г и 41 Ф/г соответственно (Рисунок 5, б). Напротив, при высоких скоростях циклирования (>1000 мВ/с) значения удельной ёмкости МГФ-800-15 и МГФ-800-30 практически равны. Согласно данным низкотемпературной азотной порометрии (Рисунок 6), ветвь десорбции МГФ-800-15 содержит резкий скачок интервале $p/p^0 = 0.4-0.5$, указывающий на присутствие пор типа «бутылочное горлышко» с узким диаметром, то есть таких пор, доступ в которые осуществляется через поры меньшего размера. Поры данного типа могут создавать диффузионные ограничения при миграции ионов ИЖ в пористой структуре электрода в процессе заряда, которые становятся наиболее заметными при высоких скоростях циклирования. Удельная ёмкость, рассчитанная по методу ГЗР, согласуется с данными ЦВА. При 0.5 А/г соответствующие значения ёмкости, определённые по наклону кривой разряда, составили 105 Ф/г (МГФ-800-15), 88 Ф/г (МГФ-800-30), 64 Ф/г (МГФ-800-60), 37 Ф/г (МГФ-800-90) и 36 Ф/г (МГФ-

900-15). Установлено, что рассчитанные значения ёмкости нелинейно коррелируют со значениями удельной площади поверхности МГФ (Рисунок 5, в) вследствие особенностей пористой системы материала, в частности, наличия в структуре микропор и пор сложной морфологии, которые могут повышать омическое сопротивление и ограничивать доступную поверхность для адсорбции ионов электролита. На Рисунке 5, г показаны энергетические характеристики СК. В ряду изученных МГФ удельная энергия наибольшая для СК на основе МГФ-800-15, соответствующее значение которой при плотности тока составляет 32.8 Вт·ч/кг, в то время как для СК на основе МГФ-800-30, МГФ-800-60, МГФ-800-90 и МГФ-900-15 она не превышает 27.3 Вт·ч/кг, 19.9 Вт·ч/кг, 11.4 Вт·ч/кг и 11.1 Вт·ч/кг.

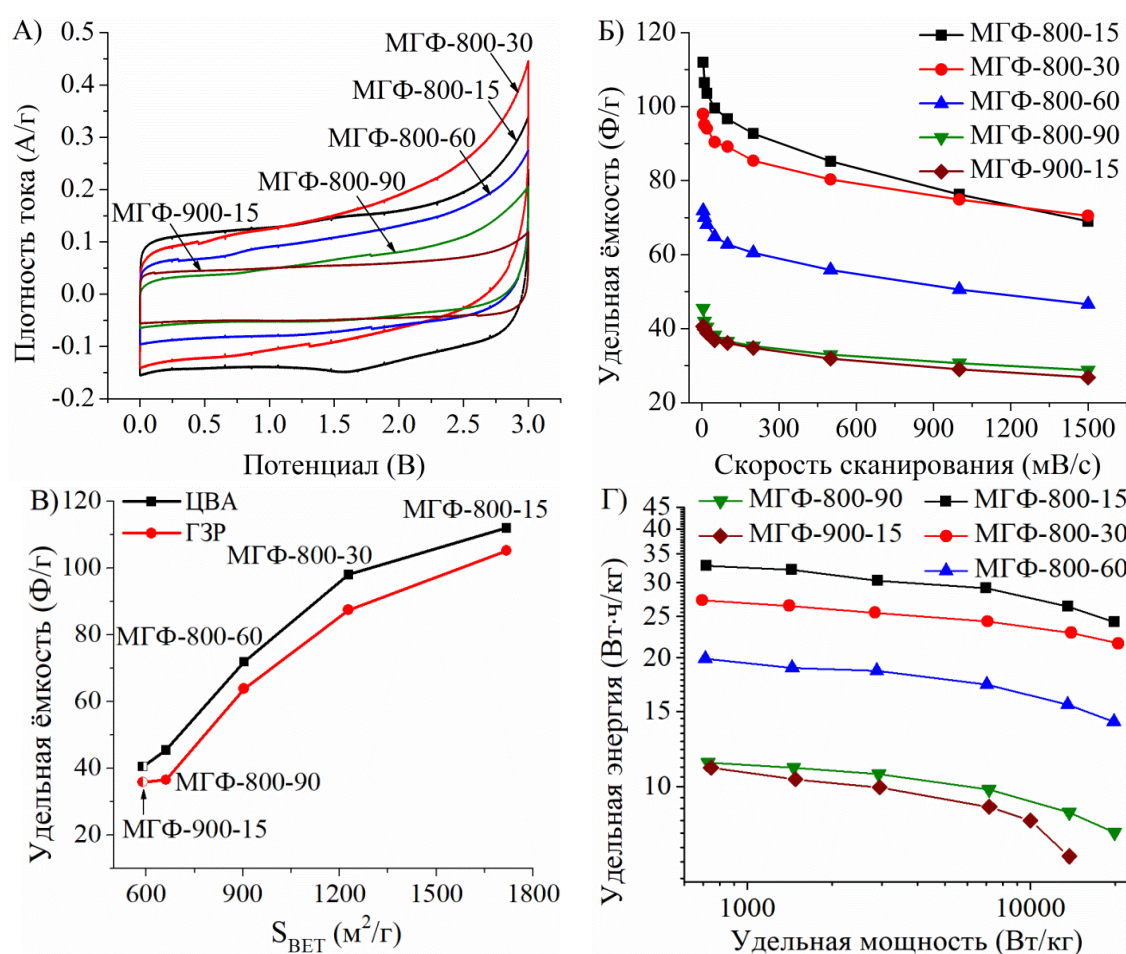


Рисунок 5 – Кривые ЦВА, зарегистрированные при скорости циклирования 5 мВ/с (а). Удельная ёмкость МГФ от скорости циклирования (б). Удельная ёмкость МГФ от удельной площади поверхности (в). Диаграмма Рагона (г).

В разделе 3.3 рассмотрено влияние степени гетерозамещения, а также морфологических особенностей УНС на ёмкостные и энергетические характеристики СК-сборок. Синтез N-МГФ проводили, варьируя объёмную долю N-прекурсора в реакционной смеси – $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{H}_6 = 1:9$ (N-МГФ-0.1), 1:1 (N-МГФ-0.5) и 1:0 (N-

МГФ-1.0). N-УНТ с различным содержанием азота в структуре получены путём контроля температуры синтеза: 650 °С (N-УНТ-650), 750 °С (N-УНТ-750) и 850 °С (N-УНТ-850). Общее содержание азота и типы функциональных групп определены методом РФЭС (Таблица 3). Установлено, что введение азота приводит к увеличению S_{D1}/S_G в спектрах КР и уменьшению $S_{ВЕТ}$ в ряду N-МГФ.

Показано, что общее содержание азота в N-УНТ падает при увеличении температуры синтеза (Таблица 3). Для определения механизма термической деградации изучен процесс дефункционализации поверхности образца N-УНТ-750, предварительно обработанного концентрированным раствором HNO_3 в течение 0.5 ч с целью повышения концентрации пиридоновых фрагментов (N-УНТ-750-ох-0.5).

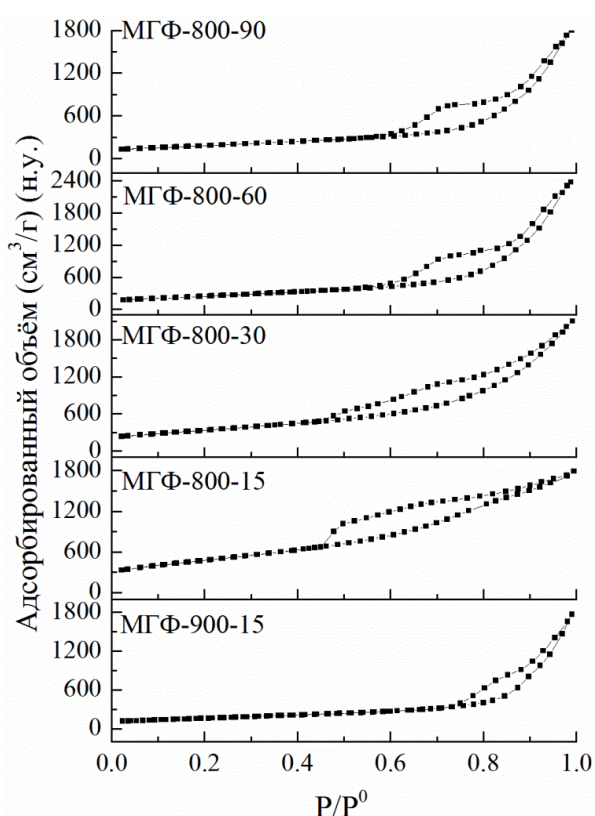


Рисунок 6 – Изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота для МГФ.

Таблица 3 – Содержание азотных групп и удельная площадь поверхности N-УНС (N6, N5, N-P и N-G – азот пиридинового, пиррольного, пиридинового и замещающего типов соответственно).

УНС	Элементный состав, ат. %			Содержание азотных групп, ат. %					$S_{\text{микро}}$, $\text{м}^2/\text{г}^*$	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
	С	О	N	N6	N5	N-P	N-G	Оксиды N6		
N-МГФ-0.1	92.2	2.8	5.0	1.1	0.6	0.5	1.6	0.4	50	1070
N-МГФ-0.5	89.5	2.7	7.8	2.0	1.1	0.8	2.3	0.5	40	930
N-МГФ-1.0	86.4	2.9	10.7	2.8	1.6	1.2	3.2	0.6	30	730
N-УНТ-650	95.5	1.5	3.0	0.9	0.3	0.1	0.9	0.2	0	180
N-УНТ-750	95.5	1.7	2.8	0.8	0.2	0.1	1.1	0.2	0	160
N-УНТ-850	96.0	1.8	2.2	0.6	0.1	0	1.2	0.1	0	120

* Удельная поверхность микропор ($S_{\text{микро}}$) рассчитана согласно методу t-plot.

Для того чтобы проанализировать процессы образования и удаления CO, NO, HCN и HCNO с поверхности N-УНТ-750-ох-0.5, проведена математическая деконволюция кривых десорбции $m/z = 27, 28, 30, 43$ (Рисунок 7) с выделением

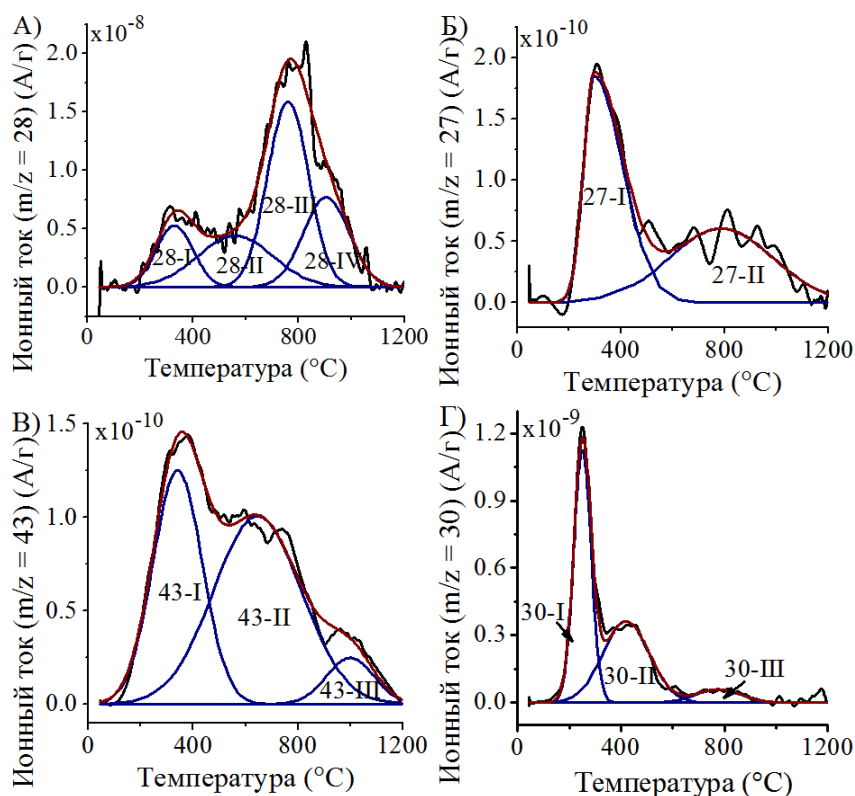


Рисунок 7 – Математическое разложение кривых десорбции $m/z = 28$ (а), 27 (б), 43 (в) и 30 (г).

пиррольных и пиридиновых форм, а также CO (28-I), HCN (27-I) и HCNO (43-I). Термическая деградация пиридинового азота происходит при нагревании выше 500 °C и сопровождается выделением HCN (27-II). Разложение пиррольных форм азота протекает при температурах > 700 °C, при этом образуются HCN (27-II) и N₂ (28-III). Кроме того, в области температур выше 500 °C происходит перегруппировка азотных групп N5 и N6 в более стабильные замещающие формы, соответствующие структуре индолизина и хинолизина (Рисунок 8). Низкотемпературный пик выделения NO (30-I) может быть обусловлен разложением нитритных эфиров, которые образуются в результате перегруппировки NO₂ – ONO, в то время как редокс-процессы, протекающие между NO₂- и α-функциональными группами, приводят к формированию нитрозо-производных (30-II). Образование NO в области высоких температур (30-III) связано с деструкцией NO₂-групп, которые принимают участие в окислении бензольных колец до феноксид-радикалов.

Наибольшее значение удельной ёмкости 167 Ф/г получено при использовании N-МГФ-1.0 в составе СК, в то время как для N-МГФ-0.5 и N-МГФ-0.1 наибольшие значения ниже и равны 140 и 119 Ф/г соответственно. В разделе 3.2 показано, что увеличение удельной поверхности электродных материалов, не содержащих

компонент, отнесение которых осуществляли на основании анализа литературы и данных РФЭС, полученных для образца N-УНТ-750-ох-0.5, отожжённого при 150 °C, 350 °C, 500 °C, 700 °C, 850 °C, 1000 °C и 1200 °C в течение 2 часов в атмосфере Ar. Установлено, что азот пиридинового типа полностью разлагается до 700 °C с образованием

гетероатомов, приводит к росту соответствующих значений удельной ёмкости. Напротив, удельная ёмкость N-МГФ падает с ростом $S_{\text{вет}}$ (Таблица 3). Наблюдаемая зависимость может быть обусловлена изменением электронной структуры материала в результате гетерозамещения. В этом случае ёмкостные характеристики электрода

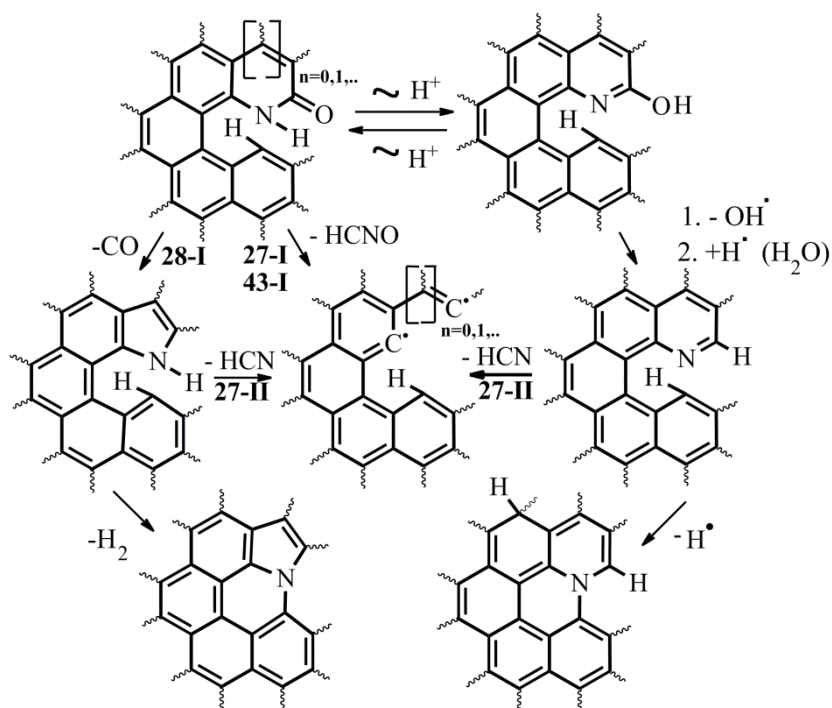


Рисунок 8 – Механизм термической дефункционализации азотсодержащих групп.

определяются в большей степени не значением площади поверхности, а вкладом каждого типа атомов азота, входящего в структуру материала. Согласно РФЭС, содержание пиррольного N5 и пиридинового N6 типов азота наибольшее в N-МГФ-1.0. Такие группы обеспечивают введение псевдоёмкости [D. Hulicova-Jurcakova et al.// Adv. Funct. Mater. – 2009. – V. 19. – P. 438–447] и, соответственно, повышают ёмкостные характеристики электродных материалов СК. В отличие от N-МГФ, удельная ёмкость трубок ниже и не превышает 18 Ф/г (УНТ-750), 21 Ф/г (N-УНТ-850), 32 Ф/г (N-УНТ-750) и 38 Ф/г (N-УНТ-650). Пониженная ёмкость трубок по сравнению с МГФ в основном обусловлена значительно меньшей удельной поверхностью трубок, доступной для формирования ДЭС. Энергетические характеристики СК на основе N-УНС представлены на Рисунке 9. Показано, что введение азота существенно повышает значения удельной энергии СК, которая достигает 36.1 Вт·ч/кг (N-МГФ-0.1), 40.9 Вт·ч/кг (N-МГФ-0.5), 46.3 Вт·ч/кг (N-МГФ-1.0) и превосходит значения, определённые для недопированных структур, а также СК на основе нанотрубок.

Анализ полученных данных показал, что ёмкостные характеристики N-УНС определяются влиянием двух факторов: степенью гетерозамещения и пористостью. Введение азотных групп приводит к формированию на углеродной поверхности N-

центров, которые, с одной стороны, вносят вклад в формирование псевдоёмкости, а с другой стороны, улучшают адсорбцию электролита и снижают сопротивление переноса заряда. В отличие от УНТ, обладающих высокой долей макропор, мезопористая структура N-МГФ обеспечивает лучший перенос ионов электролита за счёт сокращения путей их миграции к внутренней поверхности пор, повышая скорость накопления заряда.

Раздел 3.4 посвящён комплексному изучению факторов, влияющих на степень гетерозамещения и пористые характеристики N-МГФ, путём варьирования типа N-прекурсора, температуры (800 °С и 900 °С) и продолжительности синтеза (15, 30, 60 и 90 минут). Шифр образцов: N-МГФ-р-т-τ, где р – тип N-прекурсора (А – ацетонитрил, Б – н-бутиламин, П – пиридин), t – температура синтеза, τ – продолжительность пиролиза.

Методом ПЭМ показано, что морфология N-МГФ не зависит от типа используемого прекурсора, а определяется формой темплата MgO, что согласуется с ранее полученными результатами для недопированных МГФ (глава 3.2) и N-МГФ с варьируемым содержанием азота в структуре (глава 3.3). При этом увеличение температуры и продолжительности синтеза приводит к утолщению частиц получаемого материала вследствие нарастания графеновых слоёв. Показано, что использование ацетонитрила в сочетании с коротким временем пиролиза позволяет получать N-МГФ с наибольшей степенью допирования ([N]=10.9 ат. %) (Таблица 4). Напротив, при увеличении температуры и продолжительности синтеза общее содержание азота в материале падает в результате термической деструкции и перегруппировки одних азотных форм в другие. Изотермы адсорбции-десорбции N-МГФ практически одинаковы для всех образцов и соответствуют комбинации изотерм IV и II типов, характеризующих мезо- и макропористые материалы

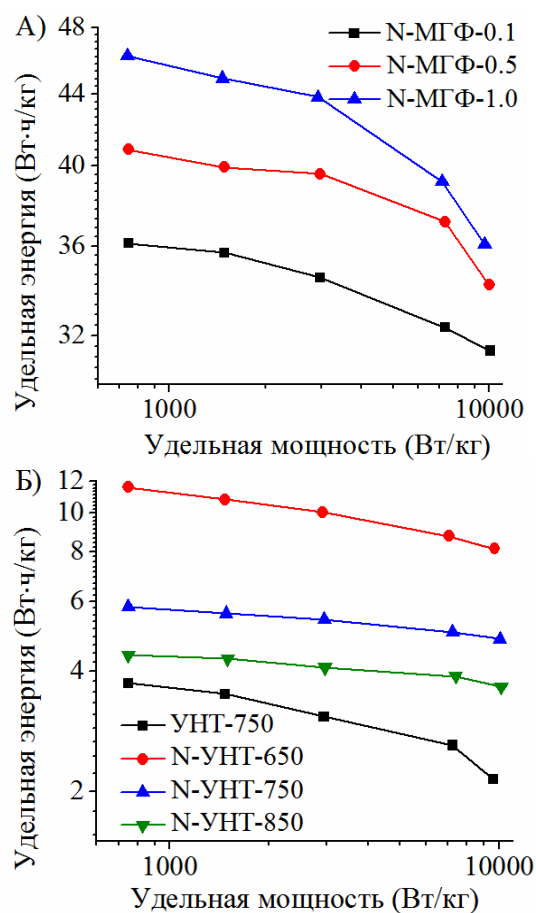


Рисунок 9 – Диаграммы Рагона N-МГФ (а) и N-УНТ (б).

соответственно. При этом увеличение температуры и продолжительности синтеза приводит к снижению значений удельной площади поверхности и сдвигу распределения пор в сторону больших размеров (Таблица 4).

Таблица 4 – Состав N-МГФ, определённый методом РФЭС, и значения удельной площади поверхности.

УНС	Элементный состав, ат. %			Содержание азотных групп, ат. %					$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}^*$	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$
	С	О	N	N6	N5	N-P	N-G	Оксиды N6		
N-МГФ-А-800-15	85.9	3.2	10.9	3.2	1.8	1.5	3.0	0.7	50	1000
N-МГФ-А-800-30	86.4	2.9	10.7	2.8	1.6	1.1	3.2	0.6	30	730
N-МГФ-А-800-60	89.8	1.2	9.0	1.9	1.0	0.1	4.2	0.8	70	590
N-МГФ-А-800-90	90.0	0.8	9.1	1.9	0.9	0.1	4.4	0.8	30	450
N-МГФ-А-900-15	88.4	1.6	10.0	2.8	1.6	0.1	3.9	0.9	0	820
N-МГФ-А-900-30	88.4	2.1	9.5	2.5	1.5	0.1	4.0	0.8	0	370
N-МГФ-А-900-60	88.7	2.4	8.9	2.3	1.3	0	4.1	0.7	0	230
N-МГФ-А-900-90	88.9	2.4	8.7	2.1	1.1	0	4.2	0.6	0	160
N-МГФ-Б-800-15	88.7	2.3	9.0	2.5	2.0	0	2.3	0.8	310	1170
N-МГФ-Б-800-30	91.0	1.2	7.8	1.7	1.0	0	3.3	0.7	50	1060
N-МГФ-Б-800-60	90.9	2.0	7.1	1.5	1.0	0	2.6	0.6	40	720
N-МГФ-Б-800-90	92.4	1.1	6.5	1.2	0.6	0	2.8	0.7	40	520
N-МГФ-Б-900-15	92.0	1.1	6.9	1.5	1.1	0	2.3	0.9	70	670
N-МГФ-Б-900-30	92.0	1.2	6.8	1.5	0.8	0	2.7	0.7	20	310
N-МГФ-Б-900-60	92.8	0.8	6.4	1.1	0.5	0	3.0	0.7	10	290
N-МГФ-Б-900-90	92.7	1.9	5.4	1.2	0.6	0	2.6	0.5	10	210
N-МГФ-П-800-15	89.0	2.2	8.8	2.0	1.2	0.2	3.3	0.7	160	1180
N-МГФ-П-800-30	89.9	1.4	8.7	2.1	1.2	0	3.4	0.6	50	980
N-МГФ-П-800-60	90.3	1.2	8.5	1.9	1.0	0	3.5	0.7	50	650
N-МГФ-П-800-90	91.0	0.7	8.3	1.7	0.8	0	3.9	0.8	20	550
N-МГФ-П-900-15	91.8	1.8	6.4	1.3	0.8	0	2.8	0.5	80	900
N-МГФ-П-900-30	92.2	1.2	6.6	1.2	0.8	0	2.9	0.6	60	700
N-МГФ-П-900-60	91.7	1.8	6.5	1.0	0.9	0	3.1	0.5	50	610
N-МГФ-П-900-90	92.0	1.8	6.2	1.0	0.8	0	3.2	0.5	50	480

* Удельная поверхность микропор ($S_{\text{микро}}$) рассчитана согласно методу t-plot.

Установлено, что наибольший вклад в общее значение удельной площади поверхности от микропор наблюдается в образцах, полученных пиролизом пиридина и н-бутиламина. Наличие большого числа микропор, особенно пор сложной морфологии, может снижать доступность внутренней поверхности электрода для ионов электролита при накоплении заряда. Напротив, макропористая структура, характерная для образцов, полученных длительным синтезом, может существенно

увеличить пути миграции носителей заряда в процессе формирования ДЭС. Таким образом, для проведения дальнейшего электрохимического исследования выбрана серия образцов N-МГФ, полученная пиролизом ацетонитрила при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, обладающая высокими значениями $S_{\text{ВЕТ}}$ и мезопористости, а также наибольшим содержанием азота, и изучена взаимосвязь пористых характеристик материала и геометрических параметров ионов ИЖ в составе СК на основе двух серий электролитов: 1.3 М $\text{N}^+\text{Me}_4\text{TFSI}^-$, 1.2 М $\text{N}^+\text{Et}_4\text{TFSI}^-$, 0.8 М $\text{N}^+\text{Bu}_4\text{TFSI}^-$ и 1.4 М EMIMTFSI , 1.2 М BMIMTFSI в CH_3CN .

Установлено, что удельная ёмкость N-МГФ-A-800 уменьшается при увеличении размера катиона, входящего в состав ИЖ. Наибольшие значения ёмкости в ряду изученных материалов получены при использовании N-МГФ-A-800-15 в составе СК. При скорости циклирования 5 мВ/с соответствующие значения ёмкости составили 201 Ф/г (1.3 М $\text{N}^+\text{Me}_4\text{TFSI}^-$), 193 Ф/г (1.2 М $\text{N}^+\text{Et}_4\text{TFSI}^-$), 162 Ф/г (0.8 М $\text{N}^+\text{Bu}_4\text{TFSI}^-$), 188 Ф/г (1.4 М EMIMTFSI) и 180 Ф/г (1.2 М BMIMTFSI). Высокие значения ёмкости, полученные при использовании 1.3 М $\text{N}^+\text{Me}_4\text{TFSI}^-$, обусловлены наименьшим размером иона N^+Me_4 , который обеспечивает наибольшую плотность заряда на поверхности электрода. Несмотря на различие в размере сольватированных ионов N^+Et_4 (1.30 нм) и EMIM^+ (1.77 нм) [J. Segalini et al. // *Electrochem. Commun.* – 2012. – V. 15. – P. 63–65], полученные значения удельной ёмкости близки. Одной из возможных причин является планарная структура ионов EMIM^+ , которая, в отличие от сферической формы N^+Et_4 , обеспечивает лучшую компактизацию ионов ИЖ в порах. Кроме того, вследствие делокализации заряда катионы EMIM^+ менее ассоциированы с противоионами TFSI^- по сравнению с N^+Et_4 , что может компенсировать разницу в мобильности EMIM^+ и N^+Et_4 в процессе заряда. Замена N-МГФ-A-800-15 на электродный материал, полученный при большем времени синтеза, приводит к заметному снижению ёмкостных характеристик. Так, удельная ёмкость N-МГФ-A-800-90, рассчитанная методом ЦВА, в составе СК сборки не превышает 92 Ф/г (1.3 М $\text{N}^+\text{Me}_4\text{TFSI}^-$), 62 Ф/г (1.2 М $\text{N}^+\text{Et}_4\text{TFSI}^-$), 54 Ф/г (0.8 М $\text{N}^+\text{Bu}_4\text{TFSI}^-$), 64 Ф/г (1.4 М EMIMTFSI) и 45 Ф/г (1.2 М BMIMTFSI). Наблюдаемое снижение ёмкости обусловлено меньшей удельной площадью поверхности и содержанием различных типов азота вследствие того, что увеличение времени синтеза приводит к термической деструкции пиридоновых форм и перегруппировке пиррольных и

пиридиновых групп, участвующих в формировании псевдоёмкости, в замещающий тип азота (Таблица 4).

Наибольшее значение удельной энергии СК (61.3 Вт·ч/кг при мощности 0.74 кВт/кг) достигается путём комбинации электродного материала наибольшей площади поверхности и высокой степени гетерозамещения (N-МГФ-А-800-15) с электролитом на основе ИЖ, в состав которой входит катион наименьшего размера ($N^+Me_4TFSI^-$). Даже при повышении удельной мощности до 14.2 кВт/кг удельная энергия остаётся высокой и равна 50.1 Вт·ч/кг. При увеличении размера катиона в составе ИЖ наибольшие значения удельной энергии СК на основе N-МГФ-А-800-15 уменьшаются и составляют 57.1 Вт·ч/кг ($N^+Et_4TFSI^-$), 48.8 Вт·ч/кг ($N^+Bu_4TFSI^-$) для тетраалкиламмонийных и 50.8 Вт·ч/кг (EMIMTFSI), 48.6 Вт·ч/кг (BMIMTFSI) и имидазолиевых ИЖ. Однако в ходе проведения ресурсных испытаний установлено, что СК-сборки на основе 1.3 М $N^+Me_4TFSI^-$ стабильны при циклировании в течение ~ 500 циклов, в то время как удельная ёмкость N-МГФ-А-800 и работоспособность СК

на основе 1.2 М $N^+Et_4TFSI^-$, 0.8 М $N^+Bu_4TFSI^-$, 1.4 М EMIMTFSI и 1.2 М BMIMTFSI после 2000 циклов меняется незначительно. Потеря работоспособности СК на основе 1.3 М $N^+Me_4TFSI^-$ может быть обусловлена деградацией графеновых слоёв электродного материала вследствие возможной интеркаляции катионов N^+Me_4 в межслоевое пространство, что подтверждается увеличением удельной

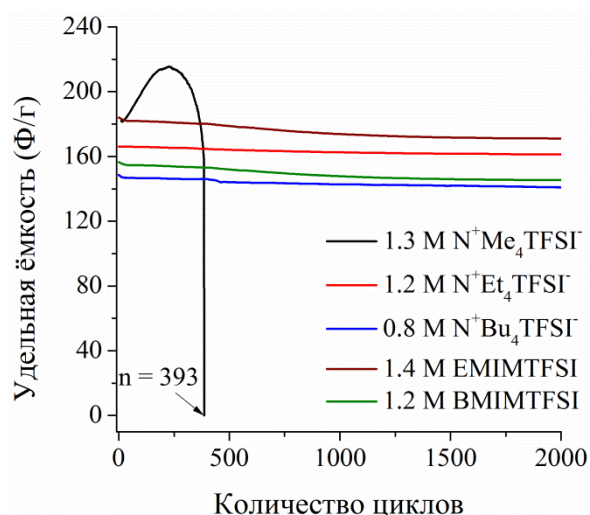


Рисунок 10 – Ресурсные испытания СК на основе N-МГФ-А-800-15.

ёмкости с ростом числа циклов (Рисунок 10). Таким образом, оптимальное сочетание N-МГФ, обладающих высокой площадью поверхности и развитой мезопористостью, и электролитов на основе 1.2 М $N^+Et_4TFSI^-$ и 1.4 М EMIMTFSI обеспечивает достижение высоких энергетических и эксплуатационных характеристик СК.

В разделе 3.5 на примере N-МГФ-А-800-30 и N-УНТ-750 изучено влияние окисления концентрированным раствором азотной кислоты на физико-химические параметры гетерозамещённых структур. Установлено, что окислительная функционализация приводит к открытию внутренних каналов N-УНТ. При

увеличении длительности обработки наблюдается исчезновение «бамбукообразной» структуры, а также «нарезание» трубок в местах локального разрушения внешних графеновых слоёв вблизи дефектных участков. Наличие большого числа краевых атомов на границах N-МГФ обеспечивает их более быстрое окисление при коротком времени функционализации с образованием плотных агломератов. Установлено, что в первые часы окисления происходит резкое снижение общей концентрации азота и увеличение доли кислорода (Рисунок 11).

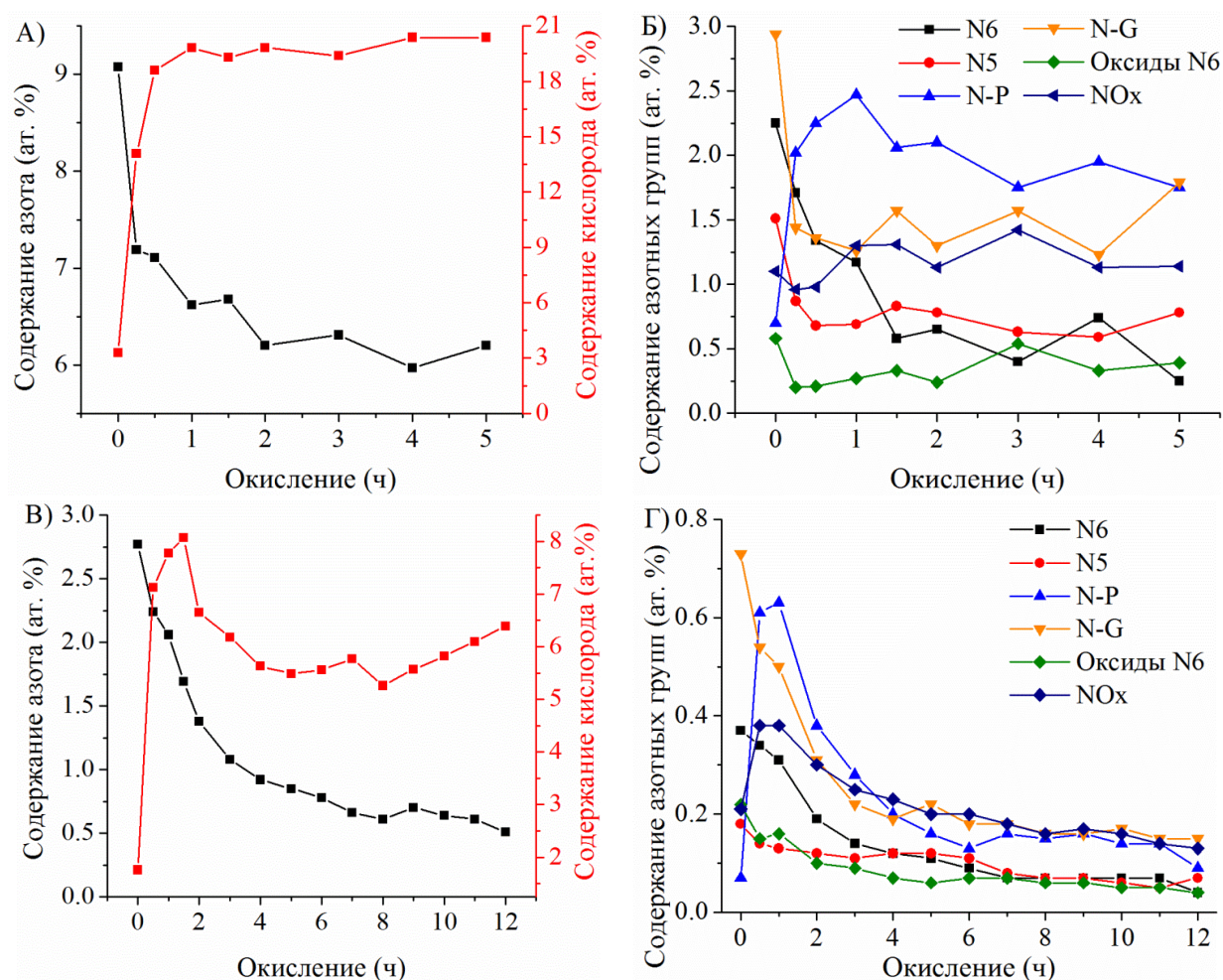


Рисунок 11 – Изменение общего содержания азота, кислорода и азотных групп в процессе окисления N-МГФ-A-800-30 (а, б) и N-УНТ-750 (в, г).

Содержание пиридоновых фрагментов растёт и достигает наибольшего значения 2.5 ат. % и 0.6 ат. % при окислении N-МГФ-A-800-30 и N-УНТ-750 в течение 1 ч и 1.5 ч соответственно, при этом концентрация пиридиновых, пиррольных и замещающих форм азота снижается. Увеличение доли пиридинового типа азота в начале кислотной обработки может быть обусловлено окислением пиридинового и замещающего азота. Дальнейшее увеличение продолжительности функционализации

приводит к окислению образующихся пиридоновых форм, вследствие чего их концентрация уменьшается.

Открытие каналов трубок в процессе окисления приводит к увеличению их удельной площади поверхности до $240 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом изотерма II типа, характерная для макропористых материалов, постепенно переходит в IV тип, соответствующий мезопористому адсорбенту. Напротив, окисление N-МГФ-А-800-30 в течение 1 ч приводит к резкому падению $S_{\text{ВЕТ}}$ до значений ниже $1 \text{ м}^2/\text{г}$, вследствие сильного взаимодействия кислородсодержащих групп соседних графеновых частиц, в результате которого происходит уплотнение материала.

ВЫВОДЫ

1. В результате изучения состава, структуры и свойств двумерных УНС современными инструментальными методами установлено, что увеличение температуры и продолжительности их синтеза приводит к уменьшению удельной площади поверхности вследствие роста числа графеновых слоёв. Показано, что материал, полученный при температуре 800°C в течение 15 минут, характеризуется наибольшим значением $S_{\text{ВЕТ}} = 1720 \text{ м}^2/\text{г}$.
2. Обнаружено, что использование ацетонитрила в качестве источника азота в составе прекурсорной смеси обеспечивает одновременно мезопористость и наибольшее содержание азота (10.9 ат. %) в структуре N-МГФ.
3. Показано, что функционализация N-УНС концентрированным раствором азотной кислоты (65 масс. %) в течение 1 и 1.5 ч приводит к наибольшему количеству кислородных групп на поверхности N-МГФ (19.8 ат. %) и N-УНТ (8.1 ат. %) соответственно, при этом увеличение концентрации пиридоновых форм обусловлено окислением пиридиновых и замещающих азотных фрагментов.
4. Предложен механизм термической деструкции гетерозамещенных УНТ, заключающийся в первоначальном разложении пиридоновых фрагментов с образованием пиридиновых и пиррольных форм азота и ряда газообразных продуктов (NO , CO , HCN , HCNO). Дальнейший рост температуры приводит к перегруппировке пиридиновых и пиррольных азотных групп в более стабильные замещающие конфигурации.
5. Впервые получены зависимости электропроводности ионных жидкостей тетраалкиламмонийного и имидазолиевого ряда от температуры и их концентрации в

ацетонитриле. Температурные зависимости электропроводности с высокой точностью описываются уравнениями Вогеля-Фулчера-Таммана и Литовица. Отклонение от уравнения Аррениуса связано с сильными ион-ионными взаимодействиями, приводящими к образованию ассоциатов.

6. Показано, что комбинация УНС, обладающих развитой мезопористостью и высокой степенью гетерозамещения, и электролитов на основе растворов 1.2 М $N^+Et_4TFSI^-$ и 1.4 М EMIMTFSI в ацетонитриле обеспечивает наибольшие значения ёмкости (193 Ф/г) и удельной энергии (57.1 Вт·ч/кг) СК сборок за счёт оптимального соотношения размера ионов ИЖ и характеристик пористой структуры электродного материала, а также присутствия активных N-центров на его поверхности.

Список публикаций в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ:

1. Savilov S.V. Pyrolytic synthesis and characterization of N-doped carbon nanoflakes for electrochemical applications / S.V. Savilov, E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, Z. Shen, S.M. Aldoshin, V.V. Lunin // Materials Research Bulletin. – 2015. – V. 69. – P. 7-12.
2. Arkhipova E.A. Structural evolution of nitrogen-doped carbon nanotubes: From synthesis and oxidation to thermal defunctionalization / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, N.E. Strokova, S.A. Chernyak, A.V. Shumyantsev, K. I. Maslakov, S.V. Savilov, V.V. Lunin // Carbon. – 2017. – V.125. – P. 20-31.
3. Arkhipova E.A. Effect of nitrogen doping of graphene nanoflakes on their efficiency in supercapacitor applications / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, S.V. Savilov, K.I. Maslakov, S.A. Chernyak, Y. A. Tambovtseva, V.V. Lunin // Functional Materials Letters. – 2018. – V. 11. – № 6 – P. 1840005.
4. Arkhipova E.A. Effect of cation structure of tetraalkylammonium- and imidazolium-based ionic liquids on their conductivity / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S.V.Savilov, V.V.Lunin // Electrochimica Acta. – 2019. – V.297. – P. 842-849.
5. Arkhipova E.A. Nitrogen- and oxygen-doped multi-walled carbon nanotubes for supercapacitor with ionic liquid-based electrolyte / E.A. Arkhipova, A.S. Viktorova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, R.Yu. Novotortsev // Functional Materials Letters. – 2020. – V.13. – № 4 – P. 2040002.

6. Arkhipova E.A. Thermophysical study of graphene nanoflakes by differential scanning calorimetry / E.A. Arkhipova, N.E. Strokova, Y.A. Tambovtseva, A.S. Ivanov, S.A. Chernyak, K.I. Maslakov, T.B. Egorova, S.V. Savilov, V.V. Lunin // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – V.140. – P. 2641-2648.
7. Arkhipova E.A. Nitrogen doping of mesoporous graphene nanoflakes as a way to enhance their electrochemical performance in ionic liquid-based supercapacitors / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. V. Savilov // Journal of Energy Storage. – 2020. – V.30. – P. 101464.
8. Arkhipova E.A. Mesoporous graphene nanoflakes for high performance supercapacitors with ionic liquid electrolyte / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, A.V. Egorov, S.V.Savilov, V.V. Lunin // Microporous and Mesoporous Materials – 2020. – V. 294. – P. 109851.
9. Arkhipova E.A. Nitrogen-doped mesoporous graphene nanoflakes for high performance ionic liquid supercapacitors / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. V. Savilov // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 353. – P. 136463.
10. Архипова Е. А. Гетерозамещение в графеновых слоях азотом – эффективный подход к повышению характеристик суперконденсаторов с электролитами на основе ионных жидкостей / Е. А. Архипова, А. С. Иванов, К. И. Маслаков, С.А. Черняк, С.В. Савилов // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 3. – С. 459–464.

Список публикаций в сборниках материалов и тезисов конференций:

1. E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, S.V. Savilov. Synthesis and Study of N-Doped Carbon Nanoflakes from Hydrocarbons Pyrolysis // Programme & Book of Abstracts: the 22nd International Conference on Materials and Technologies (22 ICM&T), Portoroz, Slovenia, 2014. P. 38.
2. E. Arkhipova, A. Ivanov, S. Savilov, K. Maslakov, V. Lunin. Effect of acid treatment on the morphology and surface propeties of nitrogen-doped carbon nanotubes // Programme & Book of Abstracts: the 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN 7), Szeged, Hungary, 2016. P. 68-69.
3. E. Arkhipova, A. Ivanov, A. Shumyantsev, S. Savilov, V. Lunin. Synthesis and physicochemical characterization of high voltage ionic liquids // Book of Abstracts: the 13th International Conference on Materials Chemistry (MC13), Liverpool, UK, 2017. P. P59.

4. E.A. Arkhipova, A. S. Ivanov, S.V. Savilov, V.V. Lunin. The physicochemical characterization of ionic liquids // Book of Abstracts: the 6 th Advanced Functional Materials and Devices (AFMD-2017), Moscow, Russia, 2017. P. 30.
5. М.С. Екимов, Е.А. Архипова. Окислительная функционализация азотзамещенных малослойных графитовых фрагментов // Материалы IX научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы – 2018". М.: Издательство «Перо», 2018. С. 390.
6. E. Arkhipova, A. Ivanov, K. Maslakov, S. Savilov. Synthesis of nitrogen-doped graphene nanoflakes and their applications in supercapacitors // Book of Abstracts: the 8th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN 8), Szeged, Hungary, 2018. P. 44.
7. Е.А. Архипова, А.С. Иванов, Ю.А. Тамбовцева, С.В. Савилов, К.И. Маслаков. Окислительная функционализация малослойных графитовых фрагментов и их азотзамещённых аналогов // Сборник тезисов докладов. II Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, Москва, г. Троицк, 2019. С. 33-35.
8. E.A. Arkhipova, A. S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. V. Savilov. Graphene nanoflakes: synthesis and application in supercapacitors //Book of Abstracts: the 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Constanta, Mamaia, Romania, 2019. P. S9-91.
9. Е.А. Архипова, А.С. Иванов, С.В. Савилов. Суперконденсаторы на основе азотзамещённых малослойных графитовых фрагментов // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2020. С. 23-24.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям работы - к.х.н. Иванову А.С. и д.х.н. Савилову С.В., а также к.ф.-м.н. Маслакову К.И. за исследования методом РФЭС и низкотемпературной азотной порометрии, к.х.н. Егорову А.В. и к.х.н. Черняку С.А. – за ПЭМ и СЭМ материалов, к.х.н. Исайкиной О.Я. – за регистрацию спектров КР, студентам и сотрудникам лаборатории КГЭ химического факультета МГУ и лаборатории сверхкритических флюидных технологий ИОНХ РАН. Автор чрезвычайно признателен безвременно ушедшему академику РАН Лунину В.В. за многолетнюю помощь и поддержку.