

На правах рукописи



Ермакова Александра Сергеевна

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

02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)

Научный руководитель:

Кравченко Тамара Александровна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Смирнова Нина Владимировна, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», технологический факультет, кафедра «Химические технологии», профессор.

Ткачев Алексей Григорьевич, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования Тамбовский государственный технический университет, кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов», заведующий кафедрой.

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.**

Защита состоится «10» декабря 2020 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д.212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в зональной научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте www.science.vsu.ru/disser.

Автореферат разослан «14» октября 2020 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Борис Владимирович Сладкопцев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

Степень разработанности темы исследования. В российском и мировом научном сообществе наблюдается значительный интерес к устройствам накопления и хранения электрической энергии с электродами на основе углерода, обусловленный многообразием углеродных структур, высокой электропроводностью и химической стойкостью углерода в растворах электролитов. Первый конденсатор с углеродными электродами и накоплением заряда в двойном электрическом слое был запатентован фирмой General Electric в 1957 году (Patent US2800616. Low Voltage electrolytic capacitor, 1957); в России первая работа относится к 1974 г. (Н.С. Лидоренко). Процессы заряда и разряда электрохимических конденсаторов и формирование двойного электрического слоя на границе раздела углеродный электрод/электролит описаны в работах В.Е. Conway (1996 – 2006); El. Frackowiak и K. Fic (2011 – 2019) и др. Исследо-

вана возможность применения в качестве электродных материалов высокопористых углей, синтезированных из древесины (Е.И. Школьников, 2013 – 2016), скорлупы кокосового ореха (P.-L. Taberna et al., 2006; B. Kishore et al., 2014), оболочек пальмовых ядер (A. Hermansyah et al., 2016), торфа и других прекурсоров (Х. Кинле, Э. Бадер 1984; A.G. Pandolfo 2006; Ю.М. Вольфович 2001 – 2017; А.М. Скундин 2015). Показано, что структура и активность углеродного материала во многом зависит от выбранного сырья. В связи с этим актуальным направлением является выбор высокопористого углеродного материала для создания высокеемких электродов электрохимических конденсаторов.

Показано, что гидроксиды натрия и калия увеличивают пористость углеродных материалов (M.A. Lillo-Ródenas 2003, 2004), однако в то время как реакция гидроксида калия с антрацитом протекает при 400°C, условием модификации углеродных материалов гидроксидом натрия является более высокая температура. Окислительно-восстановительную модификацию углерода для электрохимических конденсаторов проводят в основном гидроксидом калия (W. Xing et al., 2009; J. Jin et al., 2010). Модификация углеродных материалов гидроксидом натрия для создания электродов электрохимических конденсаторов недостаточно широко изучена и представляет значительный интерес в рамках проводимого исследования.

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

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

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

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

Задачи работы:

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

Научная новизна работы.

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

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

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

Доказана зависимость физико-химических свойств углеродных материалов от природы модификатора (гидроксиды щелочных металлов, азотная кислота, перманганат калия). Гидроксиды щелочных металлов активно взаимодействуют с углеродной матрицей, разрушая поры и сокращая площадь поверхности на 8 - 12 %. Удельная емкость, несмотря на образование редокс-центров, в водных и неводных электролитах снижается. Окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала

азотной кислотой также вызывает сокращение площади поверхности, но приводит к образованию множества поверхностных функциональных групп, обеспечивающих рост емкости электрода до 144 Ф/г (на 27 %). Оксид марганца (IV), осажденный из раствора перманганата калия, трехкратно повышает удельную емкость углеродного электрода до 59 Ф/г, участвуя в поверхностных редокс-реакциях. Однако состав электрода требует существенного увеличения содержания электропроводящего допанта, что сказывается на общем низком уровне содержания высокопористого углеродного материала.

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы.

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

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

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

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

2. Общий механизм окислительно-восстановительной модификации высокопористых углеродных материалов состоит в формировании новой пористой структуры и образовании дополнительных поверхностных функциональных редокс-центров вследствие частичной окислительной деструкции углеродного каркаса или непосредственного допирования. Процесс заряда двойного электрического слоя определяется размером ионов электролита и распределением

пор углеродного материала по размеру, а фарадеевский процесс с участием поверхностных функциональных групп протекает с диффузионным контролем.

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

Личный вклад автора.

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

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

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в журнале «Электрохимия» и 1 статья в журнале «Российские нанотехнологии», входящих в перечень ВАК РФ. Основные результаты работы доложены на XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Краснодар, 2012), VI и VII Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН)» (Воронеж, 2012, 2015), Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ – 2013» (Москва, 2013), Российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2013), VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014» (Санкт-Петербург, 2014), II Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Энгельс, 2014), IX Международной научно-технической конференции «Динамика систем, механизмов и машин» (Омск, 2014), 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (Moscow, 2015), 13-ом Всероссийском совещании с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2016), XIX Всероссийском совещании с международным участием «Электрохимия органических соединений» (Новочеркасск, 2018), I и III Меж-

дународной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство, применение» (Тамбов, 2015, 2019).

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **главе 1** приведен обзор литературы, дана характеристика электрохимических двойнослойных конденсаторов, углеродных материалов, известных методов их модификации, описаны электролиты, используемые в электрохимических конденсаторах.

В **главе 2** дана характеристика объектов и методов исследования. Описаны методы окислительно-восстановительной модификации: воздействие гидроксидов щелочных металлов (Na, K), азотной кислоты, химическое осаждение оксида марганца (IV) из раствора перманганата калия. Дана характеристика электропроводящих допантов (технический углерод CH210, углеродные волокна VGCF). Описаны физические (просвечивающая электронная микроскопия, энерго-дисперсионный анализ, инфракрасная спектроскопия, четырехзондовый метод измерения сопротивления) и электрохимические (кондуктометрическое титрование, циклическая вольтамперометрия, электрохимический импеданс) методы исследования. Для проведения электрохимических исследований конденсаторных электродов использованы водные электролиты (растворы серной кислоты и сульфата натрия) и неводный электролит (раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле).

В **главе 3** исследованы основные закономерности накопления заряда на углеродных электродах электрохимических конденсаторов. Установлена роль электропроводящего допанта (технический углерод CH210, углеродные волокна VGCF) и высокопористого углеродного материала в накоплении заряда. Определено влияние природы электропроводящего допанта на физические и физико-химические свойства электрода. Определены величины сопротивления электродов и удельной емкости в растворах водного (раствор серной кислоты) и неводного (раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле) электролитов.

Происхождение сырья и метод синтеза оказывают значительное влияние

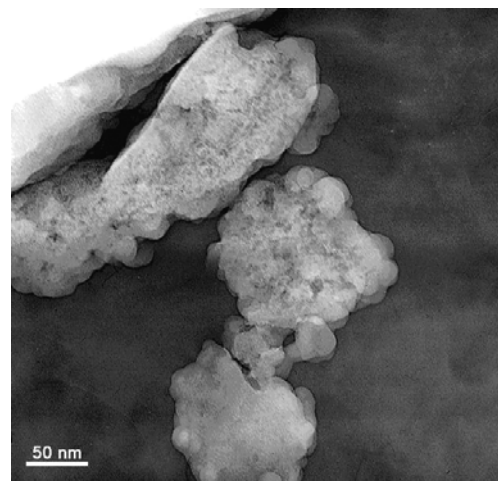
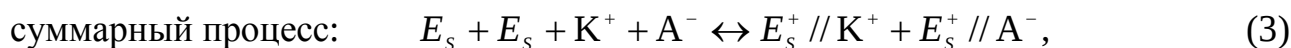
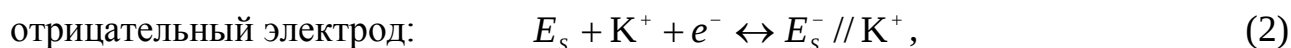
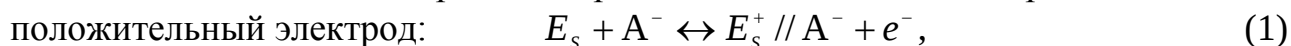


Рисунок 1 – Микрофотография углеродного материала Norit DLC Supra 30

на структуру углеродного материала (УМ). Природный прекурсор для УМ Norit DLC Supra 30 определяет его структуру и высокую площадь поверхности (рисунки 1).

Процессы заряда и разряда двойного электрического слоя в растворах водного и неводного электролитов протекают в соответствии с реакциями:



где E_s - поверхность электрода; $//$ - двойной электрический слой (заряд аккумулируется на обеих его сторонах); K^+ и A^- - катионы и анионы электролита. Данные процессы обратимы, что подтверждается близкой к прямоугольной формой циклических вольтамперограмм.

Электрод на основе Norit DLC Supra 30 обладает высокой удельной емкостью: полученные значения в водном и неводном электролитах выше, чем для упорядоченных мезоструктурированных матриц. Наблюдаемый эффект, вероятно, связан с преобладанием в структуре углеродного материала Norit DLC Supra 30 пор диаметром 2.2 ± 0.1 нм, обеспечивающих высокую удельную площадь поверхности ($1600 - 1700 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с мезоуглеродом, для которого характерна площадь поверхности порядка $700 - 900 \text{ м}^2/\text{г}$, поэтому углеродный материал Norit является более перспективным для создания электрохимических конденсаторов. При увеличении скорости сканирования потенциала от 5 мВ/с до 30 мВ/с удельная емкость электрода Norit DLC Supra 30 снижается в водном электролите на 10% и в неводном электролите на 13% (рисунок 2), что обусловлено уменьшением скорости транспорта ионов в поровое пространство углеродной матрицы. При высоких скоростях сканирования потенциала структура углеродного материала определяет доступность внутреннего объема пор для ионов электролита.

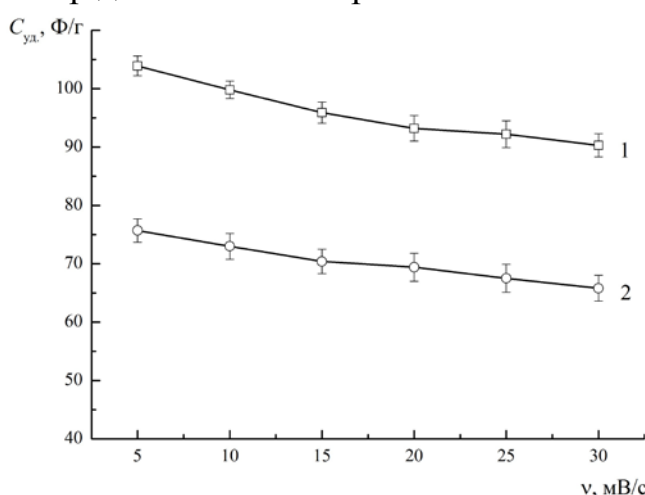


Рисунок 2 – Зависимость удельной емкости $C_{уд}$ электродов на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 от скорости сканирования потенциала v в 3 М растворе H_2SO_4 (1); в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле (2)

Снижение удельной емкости в данном случае является следствием формирования двойного электрического слоя только на поверхности макропор, в то время как глубокие микропоры становятся недоступны из-за транспортных ограничений.

Изучено влияние природы и концентрации электропроводящих допантов (технический углерод CH210, углеродные волокна VGCF) на удельную емкость углеродного электрода. Природа допанта определяет электрохимические характеристики электрода: чем выше проводимость и ниже содержание примесей, тем лучших ха-

рактистик удастся достичь. Влияние концентрации заключается в резком росте удельной емкости при увеличении содержания допанта с 5 % до 10 – 20 %: частицы допанта заполняют поровое пространство, объединяя допант и матрицу в едины проводящий кластер.

В величину эквивалентного последовательного сопротивления конденсатора основной вклад вносит сопротивление токопроводящего адгезива, облегчающего перенос заряда от токоподвода к активному слою электрода. Показано, что при концентрации электропроводящего допанта в адгезиве 50 – 60% достигается наибольшее значение величины проводимости.

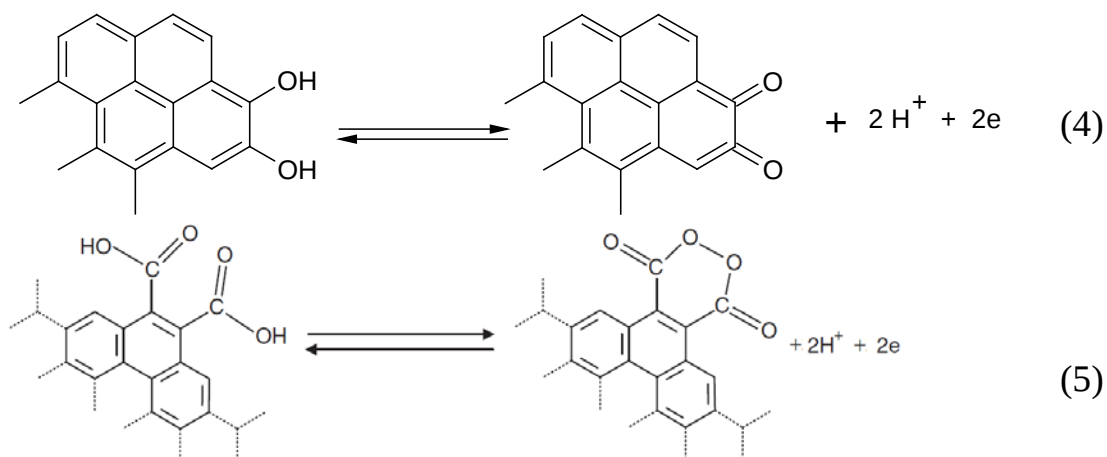
В главе 4 изучено влияние природы модификатора на физико-химические свойства высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 и электродов на его основе. Рассмотрены процессы формирования поверхностных функциональных групп и изменение структуры. Представлены данные, полученные методами циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса, демонстрирующие изменение механизма накопления энергии на электроде после окислительно-восстановительной модификации.

Перспективный для создания электродов электрохимических конденсаторов высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30 модифицировали гидроксидами щелочных металлов (натрия и калия) с целью изменения его поверхностных и структурных свойств для увеличения удельной емкости ДЭС. Окислительно-восстановительная модификация углеродного материала состоит в формировании новой пористой структуры и образовании дополнительных поверхностных функциональных редокс-центров вследствие частичной окислительной деструкции углеродного каркаса. Площадь поверхности в ходе модификации гидроксидами натрия и калия снижается с 1700 м²/г до 1570 и 1510 м²/г соответственно. В результате удельная емкость понижается от 114.4 Ф/г до 105.5 Ф/г и 85.5 Ф/г. Предположительно, данное явление может быть связано с разрушением углеродной структуры, уменьшением площади поверхности и возникновением стерических затруднений для формирования двойного электрического слоя.

Отмечается наличие катодного и анодного пиков в области потенциалов 0.4 ÷ 0.8 В, которые, вероятно, связаны с наличием на поверхности функциональных групп –ОН и –СООН, образованных в ходе окислительно-восстановительной модификации. Данные группы увеличивают гидрофильность электрода и могут участвовать в фарадеевских редокс-реакциях на электроде (4) и (5).

Протекание на электроде реакций (4) и (5) обеспечивает псевдоемкость электродов электрохимических конденсаторов. Таким образом, электростатическая по своей природе емкость двойного слоя Гельмгольца суммируется с емкостью, полученной за счет взаимодействий адсорбированных ионов, которые участвуют в потенциал-определяющей реакции переноса заряда через границу раздела. Кроме того, диффузия играет определенную роль в процессах, которые протекают в порах углеродных материалов с высокой площадью поверхности, заполненных электролитом. Двойнослойная область на углеродном электроде

расположена в узком диапазоне потенциалов около 0.3 В по нормальному водородному электроду. Вне этого диапазона наблюдаются фарадеевские процессы, связанные с реакциями окисления и восстановления с участием поверхностных групп на активном угле, раствора электролита и примесей в электродах и электролите.



Окислительно-восстановительная модификация углеродного материала Norit DLC Supra 30 азотной кислотой также вызывает сокращение площади поверхности: 1700 м²/г и 1.45 см³/г для исходного и 1107 м²/г и 0.62 см³/г для окисленного углеродного материала соответственно, но приводит к образованию множества поверхностных функциональных групп. Метод ИК-

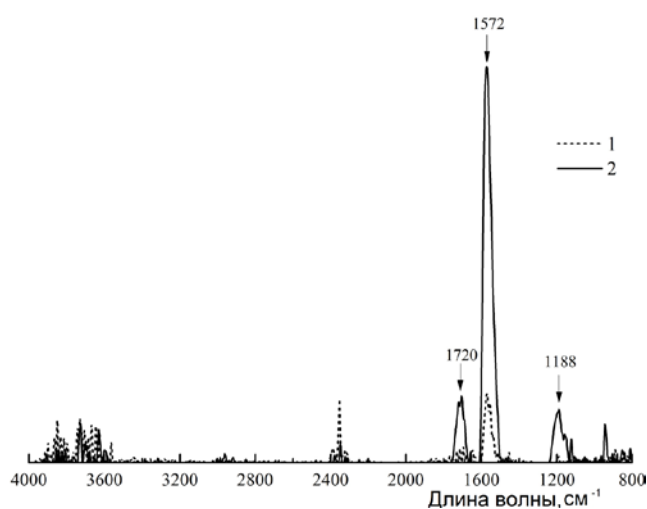


Рисунок 3 – ИК-спектры (интенсивность от длины волны) порошков высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30: 1 – исходный материал; 2 – модифицированный азотной кислотой

спектроскопии показал, что после модификации в ИК-спектре (рисунок 3) возникают пики в областях 1720, 1572 и 1188 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей C=O (кетонная группа), C-N(H) (аминогруппа) и C-O(H) (фенольная группа). Возникновение колебаний аминогруппы C-N(H) в спектре может быть результатом неполной отмывки материала от непрореагировавшего модификатора. Методом кондуктометрического титрования показано, что увеличение количества поверхностных функциональных групп вследствие окислительно-восстановительной модификации высокопористого углеродного мате-

риала азотной кислотой достигается преимущественно за счет образования фенольных групп (таблица 1).

Проведено сравнение электрохимических характеристик электродов из исходного и модифицированного Norit DLC Supra 30 (рисунок 4). Установлено, что окислительно-восстановительная модификация азотной кислотой приводит

к росту удельной емкости за счет фарадеевской pseudоемкости. При росте скорости сканирования потенциала от 5 мВ/с до 100 мВ/с удельная емкость снижается из-за затрудненности транспорта ионов в микропоры на 38 % для исходного и на 64 % для модифицированного азотной кислотой высокопористого углеродного материала.

Таблица 1 – Содержание фенольных, карбоксильных и лактонных поверхностных функциональных групп (ПФГ) в углеродном материале Norit DLC Supra 30

Углеродный материал	Содержание ПФГ, ммоль/г			
	Σ ПФГ	Фенольные группы	Карбоксигруппы	Лактонные и ангидридные группы
Исходный	1.33 ± 0.02	0.08 ± 0.01	1.25 ± 0.06	<0.001
Модифицированный азотной кислотой	1.80 ± 0.09	0.56 ± 0.04	1.24 ± 0.27	<0.001

Для изучения стабильности электрода на основе модифицированного азотной кислотой углеродного материала его подвергали циклированию в диапазоне потенциалов от 0 В до 0.8 В (н.в.э.) при скорости сканирования потенциала 15 мВ/с. После 1000 циклов для обоих электродов емкость изменяется незначительно (3 % для электрода из исходного углеродного материала и 8 % для электрода из модифицированного углеродного материала) (рисунок 5).

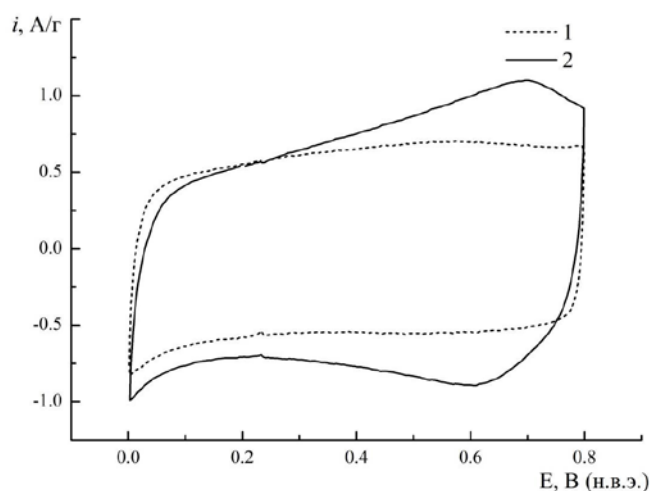


Рисунок 4 – Циклические вольтамперные кривые $i - E$ для электродов на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30: 1 – исходный; 2 – модифицированный азотной кислотой в 3 М растворе H_2SO_4 при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с

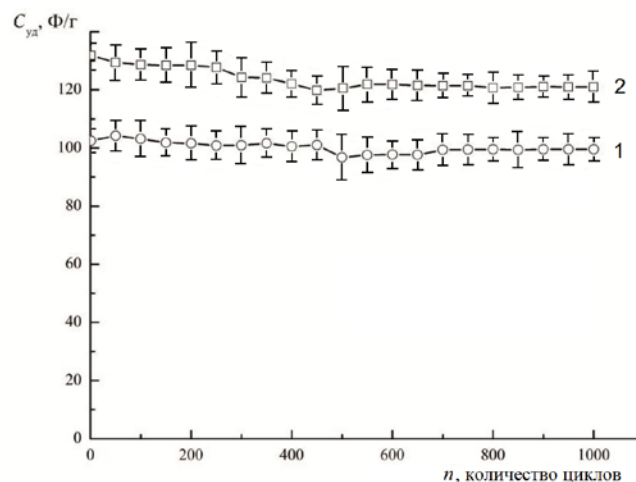


Рисунок 5 – Зависимость емкости C от количества циклов заряда и разряда при скорости сканирования потенциала 15 мВ/с в 3 М H_2SO_4 для электродов на основе углеродного материала Norit DLC Supra 30: 1 – исходный; 2 – модифицированный

По данным импеданса можно заключить, что наличие ПФГ приводит к явно выраженному диффузионному контролю процесса. Таким образом, модификация с помощью азотной кислоты увеличивает емкость электрода, однако

образование ПФГ сопровождается разрушением структуры угля. Данный процесс является нежелательным, поскольку ведет к снижению величины зарядного тока. Таким образом, процесс окислительно-восстановительной модификации для повышения емкости ограничен необходимостью сохранения структуры углерода.

Окислительно-восстановительная модификация углеродного электрода перманганатом калия состоит в образовании частиц оксида марганца (IV) и их допировании в электрод на основе углеродного материала Norit DLC Supra 30. Особый интерес представляет то факт, что MnO_2 имеет низкую электропроводность, которая не позволяет на практике реализовать его значительную теоретическую емкость ~ 1380 Ф/г. УМ Norit DLC Supra 30 также не обладает высокой электропроводностью. Поэтому для обеспечения проводимости электрода следует повысить концентрацию электропроводящего допанта (технический углерод), после чего допировать оксид марганца (IV), (непроводящий допант). Необходимо изучить роль электропроводящего и непроводящего допантов в композитном электроде.

Для определения роли концентрации высокопористого углеродного материала и электропроводящего допанта в электродах с оксидом марганца (IV) были изготовлены электроды с массовым соотношением Norit DLC Supra 30 (обозначен буквой N) : технический углерод CH210 (обозначен буквой C) равным 3:1, 2:2, 1:3, 0:4. Наименование образцов N3C1/MnO_2 , N2C2/MnO_2 , N1C3/MnO_2 и N0C4/MnO_2 , где цифра указывает содержание компонента в электроде. Оксид марганца (IV) допировали в течение 40 минут. Методом энергодисперсионного анализа (ЭДА) показано, что изменение концентрации углеродных компонентов не влияет на количество осаждаемого MnO_2 (таблица 2).

Таблица 2 – Содержание основных элементов в электродах с различным углеродным составом по методу ЭДА; ω (ост.) – содержание остальных элементов

Электрод	ω (C), %	ω (O), %	ω (Mn), %	ω (ост.), %
N3C1/MnO_2	30.8	23.8	26.3	19.1
N2C2/MnO_2	33.9	21.5	26.0	18.6
N1C3/MnO_2	35.6	22.2	24.9	17.3
N0C4/MnO_2	34.4	22.1	23.9	19.6

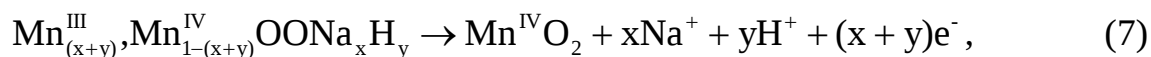
Электропроводящий допант (технический углерод CH210) объединяет высокопористую углеродную матрицу Norit DLC Supra 30 и частицы MnO_2 в проводящий кластер, увеличивая электропроводность электрода. Наибольшая емкость, согласно методу циклической вольтамперометрии, достигается на электроде с соотношением высокопористого углеродного материала и электропроводящего допанта 2:2 N2C2/MnO_2 , однако при увеличении скорости сканирования потенциала лучшие электрохимические характеристики демонстрирует электрод N1C3/MnO_2 , емкость которого составляет 59 Ф/г при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с в водном электролите (1 М Na_2SO_4). При увеличении скорости сканирования потенциала от 5 до 100 мВ/с емкость снижается из-за воз-

никших кинетических затруднений при адсорбции катионов электролита на поверхности MnO_2 согласно уравнениям (6) – (8).

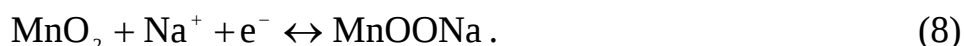
Заряд:



Разряд:



Суммарный процесс:



Увеличение содержания электропроводящего допанта приводит к снижению емкости вследствие уменьшения площади поверхности электрода (рисунок 6).

Исследована зависимость емкости электрода от концентрации оксида марганца (IV), которую изменяли, варьируя время осаждения: 10, 40, 90 и 150 мин. На основе полученных композитов были изготовлены электроды N1C3/ MnO_2 -10, N1C3/ MnO_2 -40, N1C3/ MnO_2 -90 и N1C3/ MnO_2 -150, где цифра после тире означает время осаждения в минутах. Методом энергодисперсионного анализа показано, что увеличение времени реакции более, чем на 40 минут, не меняет количества допированного MnO_2 . Установлено, что наибольшая удельная емкость достигается при время осаждения оксида марганца (IV) из раствора перманганата калия на поверхность углерода в течение 40 минут – $\omega(\text{MnO}_2) = 25\%$ (рисунок 7).

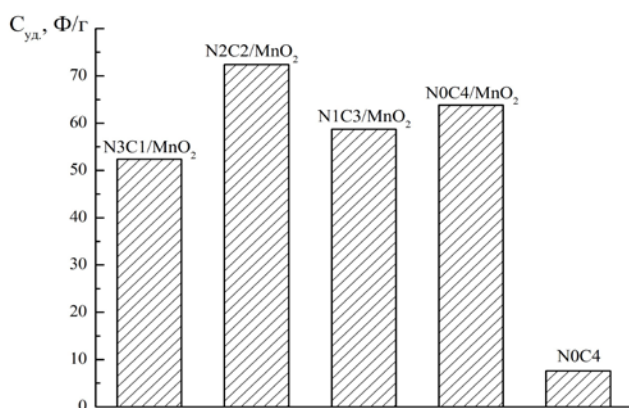


Рисунок 6 – Зависимость емкости $C_{\text{уд}}$ от состава электрода при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с в 1 М растворе Na_2SO_4

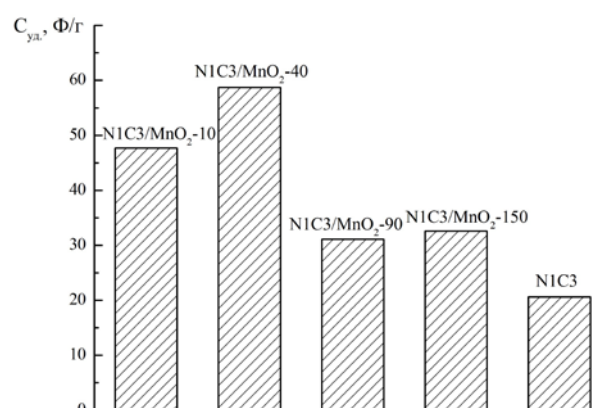


Рисунок 7 – Влияние концентрации оксида марганца (IV) на емкость электрода при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с в 1 М растворе Na_2SO_4

Проведена оценка вклада фарадеевской емкости в суммарную емкость электрода на примере образцов немодифицированного N1C3 и модифицированного N1C3/ MnO_2 -40. Показано, что допирование оксида марганца (IV) в электрод приводит к увеличению суммарной емкости электрода в 3 раза.

ВЫВОДЫ

1. Емкость углеродного электрода определяется площадью поверхности, ее доступностью для ионов электролита, распределением пор по размеру и

наличием поверхностных функциональных групп. Показано, что в высокопористых углеродных материалах развитая поверхность представлена широкой сетью пор, обеспечивающих транспорт ионов электролита и заряд двойного электрического слоя.

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

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

4. Окислительно-восстановительная модификация азотной кислотой вызывает сокращение площади поверхности, но приводит к образованию множества поверхностных функциональных групп, обеспечивающих рост емкости электрода на 27 % (144 Ф/г). Обратимость процессов заряда и разряда на электроде допускает многократное и длительное циклирование электрода (не менее 1000 циклов) без снижения его характеристик. Данный метод модификации обеспечивает наилучший результат по электрохимическим характеристикам электродов среди всех изученных методов.

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

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи

1. Соляникова А.С. (Ермакова А.С.) Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры / А.С. Соляникова, М.Ю. Чайка, А.В. Боряк, Т.А. Кравченко, А.В. Глотов, И.В. Пономаренко, С.Д. Кирик // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 470-479.

2. Пономаренко И.В. Активация мезоструктурированных электродных материалов электрохимических конденсаторов / И.В. Пономаренко, **А.С. Соляникова (А.С. Ермакова)**, М.Ю. Чайка, В.А. Парфенов, С.Д. Кирик, Т.А. Кравченко // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 8. – С. 863-872.
3. **Ермакова А.С.** Окислительно-восстановительная функционализация углеродных электродов электрохимических конденсаторов / А.С. Ермакова, А.В. Попова, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 6. – С. 687-693.
4. Чайка М.Ю. Влияние электропроводящих допантов на свойства электрохимических конденсаторов на основе наноструктурного углерода / М.Ю. Чайка, В.С. Горшков, **А.С. Ермакова**, А.Н. Ермаков, Т.А. Кравченко // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т. 13, № 9-10. – С. 44-50.

Материалы научных конференций

5. Чайка М.Ю. Электродные материалы электрохимических конденсаторов на основе наноструктурных углеродных композитов / М.Ю. Чайка, В.В. Агупов, А.В. Глотов, **А.С. Соляникова (А.С. Ермакова)**, В.С. Горшков // XII Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»: материалы конференции. - Краснодар, 1-6 октября 2012 г. – С. 315-317.
6. **Соляникова А.С. (Ермакова А.С.)** Пористые углеродные электроды электрохимических конденсаторов / А.С. Соляникова, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко // VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН-2012)»: материалы конференции. - Воронеж, 15-19 октября 2012 г. – С. 115-116.
7. **Соляникова А.С. (Ермакова А.С.)** Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры / А.С. Соляникова // Материалы 20 Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, К.К. Андреев, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2013.
8. **Соляникова А.С. (Ермакова А.С.)** Электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры / А.С. Соляникова, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко // Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики»: сборник трудов. Санкт-Петербург, 11-14 ноября 2013 г. – С. 187 – 188.
9. Сурувикин Ю.В. Наноструктурные углерод-углеродные материалы в составе суперконденсаторов / Ю.В. Сурувикин, **А.С. Соляникова (А.С. Ермакова)**, И.В. Резанов, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии («Менделеев-2014»): материалы конференции. - Санкт-Петербург, 1-4 апреля 2014 г. – С. 212-213.
10. **Соляникова А.С. (Ермакова А.С.)** Композитные материалы на основе наноглобулярного углерода в составе электродов электрохимических конденсаторов / А.С. Соляникова, И.В. Резанов, Ю.В. Сурувикин, М.Ю. Чайка, Т.А. Крав-

ченко // II Международная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов»: материалы конференции. – Энгельс, 21-24 апреля 2014 г. – С. 93-98.

11. Сурувикин Ю.В. Испытания наноструктурированных углерод-углеродных материалов в составе суперконденсаторов с неводным электролитом / Ю.В. Сурувикин, М.Ю. Чайка, **А.С. Соляникова (А.С. Ермакова)**, И.В. Резанов // IX Международная научно-техническая конференция "Динамика систем, механизмов и машин": материалы конференции. – Омск, 11-13 ноября 2014 г. – С. 114-117.

12. Desyatov A. Functional modification of electrode materials for electrochemical capacitors / A. Desyatov, V. Kolesnikov, M. Chayka, **A. Solyanikova (A. Ermakova)**, A. Popova, T. Kravchenko // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry: conference proceeding. – Moscow, 20-23 October 2015. – P. 193.

13. Попова А.В. Наноструктурные микро- и мезопористые электродные материалы двойнослойных конденсаторов / А.В. Попова, **А.С. Соляникова (А.С. Ермакова)**, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко // VII Всероссийская конференция Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах («ФАГРАН-2015»): материалы конференции. – Воронеж, 10-13 ноября 2015 г. – С. 123-125.

14. **Соляникова А.С. (Ермакова А.С.)** Функциональный и структурный факторы при формировании двойного слоя в электрохимических конденсаторах / А.С. Соляникова, А.В. Попова, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко // VII Всероссийская конференция Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах («ФАГРАН-2015»): материалы конференции. – Воронеж, 10-13 ноября 2015 г. – С. 136-138.

15. Чайка М.Ю. Функциональная и структурная активация углеродных электродов электрохимических конденсаторов / М.Ю. Чайка, **А.С. Ермакова**, Т.А. Кравченко // I Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство, применение»: материалы конференции. – Тамбов, 11-13 ноября 2015. – С. 170-172.

16. **Ермакова А.С.** Окислительно-восстановительная функционализация углеродных электродов электрохимических конденсаторов / А.С. Ермакова, А.В. Попова, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко // 13 Собрание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионик твердого тела»: материалы конференции. – Московская обл., г. Черноголовка, 27 июня – 1 июля 2016 г. – С. 171-172.

17. **Ермакова А.С.**, Чайка М.Ю., Кравченко Т.А. Окислительно-восстановительная модификация углеродных электродов электрохимических конденсаторов // III Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»(GRS-2019): материалы конференции. – Тамбов, 13-15 ноября 2019. – С. 220-221.

Автор выражает благодарность генеральному директору ООО «ИНЭСИС-ПРО», кандидату химических наук Чайке Михаилу Юрьевичу за помощь в постановке эксперимента и обсуждении результатов; Центру коллективного пользования научным оборудованием ВГУ за проведение комплекса физических исследований.