

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
характеризация, применение в суперконденсаторах с неводными
электролитами**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н. Иванов А.С.

д.х.н. Савилов С.В.

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Принцип работы и основные характеристики суперконденсатора (СК)	11
1.2. Транспортные и поверхностные свойства азотдопированных углеродных наноструктур (N-УНС)	13
1.3. Методы синтеза гетерозамещенных УНС	17
1.3.1. Влияние состава катализатора	18
1.3.2. Влияние состава реакционной смеси	19
1.3.3. Влияние продолжительности синтеза	21
1.3.4. Влияние температуры	22
1.4. Функционализация поверхности как метод допирования	29
1.5. Методы изучения структурных характеристик и состава УНС	33
1.5.1. Термический анализ	33
1.5.2. Электронная микроскопия	35
1.5.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	36
1.5.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния	38
1.6. Системы хранения энергии на основе гетерозамещенных УНС: суперконденсаторы	41
1.6.1. Использование водных электролитов в СК	41
1.6.2. Неводные электролиты в СК: ионные жидкости	44
1.7. Выводы из обзора литературы	52
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
2.1. Реагенты и оборудование	54

2.2.	Синтез углеродных наноструктур	55
2.3.	Характеризация электролитов – ионных жидкостей.....	58
2.4.	Монтаж и тестирование СК	59
2.5.	Методы исследования	60
2.5.1.	Термический анализ.....	60
2.5.2.	Электронная микроскопия	62
2.5.3.	Низкотемпературная адсорбция азота	63
2.5.4.	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	63
2.5.5.	Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	63
3.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	65
3.1.	Транспортные свойства ионных жидкостей	65
3.1.1.	Концентрационная зависимость электропроводности растворов ионных жидкостей	65
3.1.2.	Температурная зависимость электропроводности растворов ионных жидкостей	67
3.2.	Влияние пористой структуры малослойных графитовых фрагментов (МГФ) на ёмкостные характеристики СК	74
3.2.1.	Физико-химическая характеристика МГФ	74
3.2.2.	Суперконденсаторные сборки на основе МГФ.....	78
3.3.	Изучение N-УНС с различной степенью допирования.....	82
3.3.1.	Физико-химические и морфологические особенности N-УНС	82
3.3.2.	Изучение механизма термической дефункционализации.....	89
3.3.3.	Влияние степени гетерозамещения на характеристики СК.....	93
3.4.	Зависимость характеристик СК от физико-химических свойств электродного материала и состава электролита	98
3.4.1.	Влияние условий синтеза на физико-химические и морфологические особенности N-МГФ.....	98

3.4.2. Влияние состава электролита на ёмкостные характеристики N-МГФ и стабильность работы СК.....	104
3.5. Изучение окислительной функционализации N-УНС.....	113
3.6. Заключение. Сравнение полученных результатов с мировым уровнем	118
4. ВЫВОДЫ	124
5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Современные темпы развития мировой экономики приводят к стремительному росту потребляемой энергии. Конечность запасов энергоресурсов ставит перед потребителями задачу поиска и разработки новых устройств хранения и преобразования энергии. Кроме того, существующие тенденции, направленные на миниатюризацию современной электроники, предполагают уменьшение габаритов устройств наряду с повышением их ёмкостных характеристик. В настоящее время электрохимические суперконденсаторы (СК) привлекают широкий интерес в качестве перспективных портативных систем хранения энергии в электромобилях, в солнечной энергетике, мобильных телефонах, устройствах цифровой связи и импульсной лазерной технике [1–3] благодаря быстрым процессам заряда/разряда, высокой удельной мощности, практически неограниченной циклируемости, широким значениям рабочих температур (-40°C – 70°C) и безопасности [4–6]. Накопление энергии в СК основано на двух механизмах: электростатической адсорбции ионов электролита в пористой структуре электрода, приводящей к образованию двойного электрического слоя (ДЭС) (двойнослойные СК), или обратимых фарадеевских процессах, которые вносят вклад в создание псевдоёмкости (псевдоёмкостные СК).

Одним из факторов, определяющих рабочее напряжение СК, является электрохимическая стабильность электролита. В отличие от традиционно применяемых в конденсаторах водных систем, потенциал которых ограничен разложением воды (~ 1 В), использование неводных электролитов, в частности, ионных жидкостей (ИЖ), обладающих широкими значениями электрохимического окна (4 – 5 В [7]), позволяет значительно расширить возможности практического применения СК.

Углеродные наноструктуры (УНС) широко применяют для создания электрода СК. Их ёмкостные характеристики зависят от значений удельной

площади поверхности, распределения пор, морфологии и типа функциональных поверхностных групп. В зависимости от метода активации, удельная площадь поверхности широко применяемых в СК активированных углей (АУ) достигает 3000 м²/г [8]. Однако развитая микропористость АУ может препятствовать миграции ионов электролита в пористой структуре при формировании ДЭС и ограничивать доступность электродной поверхности для накопления заряда [9]. С другой стороны, сильные ван-дер-ваальсовы силы могут усиливать взаимодействие между соседними графеновыми плоскостями и, как результат, препятствовать переносу заряда к внутренней поверхности поры. Следовательно, оптимизация пористой структуры УНС представляет важную задачу, обеспечивающую достижение высоких ёмкостных характеристик. Одним из методов контроля пористой структуры УНС, который позволяет минимизировать данные ограничения, является модификация поверхности и морфологии УНС. В частности, формирование различных дефектных состояний, которые позволяют уменьшать агломерацию графеновых частиц [10]. Кроме того, введение в углеродные слои гетероатомов (азота, бора или серы) позволяет изменять электронную структуру УНС [11–13]. В частности, допирование УНС атомами азота повышает удельную ёмкость электродного материала за счёт изменения типа проводимости, электропроводности и создания активных азотных поверхностных центров, которые участвуют в фарадеевских процессах. Несмотря на значительное количество работ в данной области, задачи синтеза, методов модификации УНС и тестирования в системах хранения энергии остаётся актуальной задачей. Кроме того, поиск электролитов, их соответствие пористой структуре электрода, а также определение влияния таких электролитов на стабильность работы обуславливает возможности практического применения СК.

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 смесевым 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. **Предмет исследования** – физико-химические и ёмкостные свойства электродов на основе данных материалов, а также энергетические и эксплуатационные характеристики СК.

Методология исследования

Диссертационная работа выполнена с использованием широкого ряда физико-химических методов анализа: сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, термического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для изучения электрохимических характеристик УНС и СК-сборок на основе ионных жидкостей использованы методы спектроскопии импеданса, циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования.

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 m^2/g) 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 заключается 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 пиридиновых 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.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Принцип работы и основные характеристики суперконденсатора (СК)

Суперконденсаторы (СК) занимают промежуточное положение между аккумуляторными батареями и конденсаторами (Таблица 1). Как правило, в качестве электродов СК используют углеродные материалы, которые характеризуются развитой пористостью и высокими значениями удельной поверхности (300 – 2500 м²/г): различные активированные угли, сажи, углеродные нанотрубки, графеновые структуры, аэрогели, нановолокна. По механизму накопления энергии СК подразделяют на двойнослойные СК с идеально поляризуемыми высокопористыми электродами, гибридные СК с ассиметричными электродами и псевдоёмкостные СК, на электродах которых в процессе заряда/разряда протекают окислительно-восстановительные взаимодействия.

Таблица 1 – Сравнение характеристик устройств хранения энергии [14].

Характеристика	Конденсаторы	Суперконденсаторы	Батареи
Время заряда	10 ⁻⁶ ~ 10 ⁻³ с	1 ~ 30 с	0.3 ~ 3 ч
Время разряда	10 ⁻⁶ ~ 10 ⁻³ с	1 ~ 30 с	1 ~ 5 ч
Удельная мощность (Вт/кг)	10000	1000 ~ 2000	50 ~ 200
Удельная энергия (Вт·ч/кг)	< 0.1	1 ~ 10	20 ~ 100
Количество циклов	> 500000	> 100000	500 ~ 2000
КПД (%)	~ 100	90 ~ 95	70 ~ 85

При подаче постоянного напряжения на границах электрод/электролит происходит формирование двух разнополярно заряженных областей. На катоде данный слой образуется путём адсорбции катионов, на аноде – анионов. При этом накопление заряда и энергии осуществляется на обкладках двух последовательно соединённых ДЭС, которые разделены сепаратором и электролитом. Если E_{S1} , E_{S2} –

поверхность анода и катода, A^- и C^+ – анион и катод, $//$ – граница раздела электрод/электролит, то электрохимические процессы заряда и разряда можно представить как [2]:

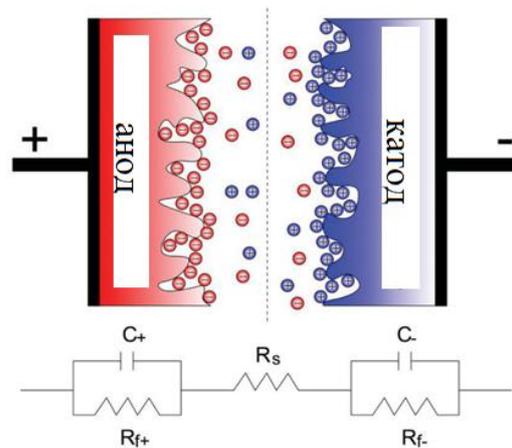
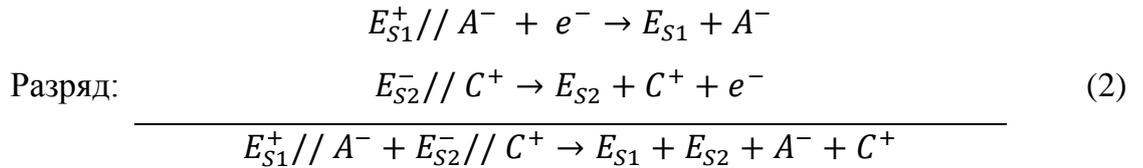
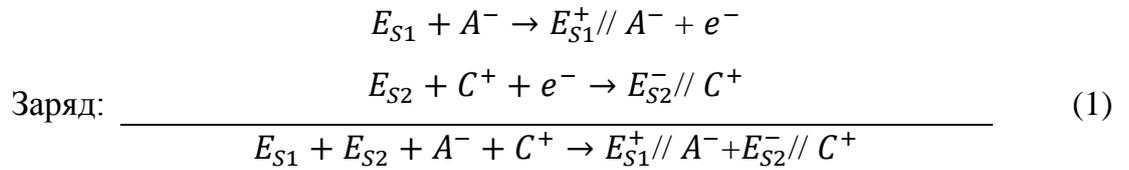


Рисунок 1 – Устройство суперконденсатора [15].

Удельная ёмкость СК обратно пропорциональна толщине ДЭС:

$$C_{СК} = \frac{\epsilon S}{d_{ДЭС}} \quad (3)$$

Так как толщина обкладки, равная толщине ДЭС $d_{ДЭС}$, в разы меньше, чем в обычных электролитических конденсаторах, то удельная ёмкость СК значительно превышает ёмкость традиционных конденсаторов. Для повышения ёмкостных характеристик СК используют методы, направленные на увеличение площади поверхности УНС, а также осуществляют контроль пористой структуры электрода для улучшения доступности пор для ионов электролита.

Удельная энергия и мощность СК с идеально поляризуемыми электродами определяются следующими выражениями:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (4)$$

$$P = \frac{V^2}{4R_{ск}} \quad (5)$$

где C – общая емкость ячейки, V – рабочее напряжение, $R_{ск}$ – эквивалентное внутреннее сопротивление суперконденсатора. Согласно выражениям 4, 5, увеличение ширины рабочих потенциалов и снижение внутреннего сопротивления, связанного с массопереносом ионов, возникающим контактным сопротивлением между коллектором и электродным материалом, сопротивлением на границе электрод/электролит, приводит к росту как удельной энергии, так и удельной мощности СК. Используемые режимы заряда/разряда СК определяют удельные значения мощности и энергии. Так, разряд большими токами позволяет повышать мощность, однако при этом часть запасённой энергии теряется на сопротивлениях электродов и электролита или ДЭС полностью не разряжается. Величина рабочего напряжения зависит от электрохимической стабильности электролита. Как правило, потенциал водных систем существенно ограничен электрохимическим разложением воды (~ 1 В). Напротив, использование неводных электролитов позволяет существенно повысить рабочий интервал (до 4 – 5 В [2]).

Данная диссертационная работа направлена на изучение основных факторов, влияющих на ёмкостные и энергетические характеристики СК на основе гетерозамещённых УНС и неводных электролитов – ионных жидкостей. Так как условия синтеза (температура, тип прекурсорной смеси, продолжительность синтеза, тип катализатора/темплата и др.) существенным образом определяют такие важные физико-химические параметры как удельную площадь поверхности, морфологические особенности, пористость, поверхностные свойства УНС, то рассмотрению влияния данных факторов посвящены отдельные главы в литературном обзоре (Главы 1.3.1 – 1.3.4). Изучение СК на основе водных и неводных электролитов рассмотрено в Главе 1.6.

1.2. Транспортные и поверхностные свойства азотдопированных углеродных наноструктур (N-УНС)

При гетерозамещении азот встраивается в углеродную структуру в виде различных состояний (Рисунок 2), основная часть которых соответствует пиридиновому, пиррольному и замещающему/графитовому типам азота, а также его окисленным формам [16–18]. В пиридиновой конфигурации два электрона

атома N вносят вклад в образование σ -связей, один участвует в образовании π -связи, а два других электрона формируют пару, локализованную на атоме азота. В пиррольном N три электрона участвуют в образовании σ -связи, а два других заполняют π -состояния [19].

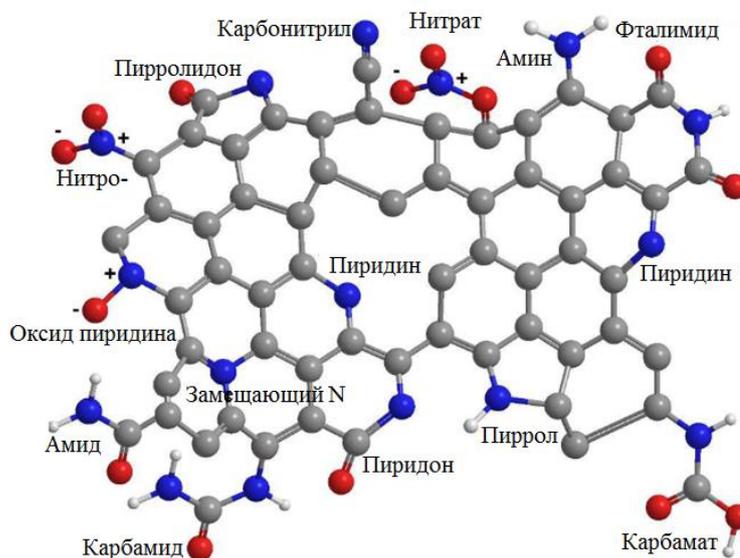


Рисунок 2– Конфигурации азота в структуре УНС [18].

Каждая из конфигураций вносит определённый вклад в изменение электронных свойств УНС. Валентная зона и зона проводимости в недопированном графене полностью вырождены и пересекаются в точке Дирака [20]. Замещающий азот вводит дополнительный π -электрон, который участвует в заполнении свободных π^* -состояний зоны проводимости, приводя к увеличению носителей заряда n -типа. На основании теоретических вычислений [21,22] установлено, что пиридиновый и пиррольный типы азота сдвигают уровень Ферми в валентную зону, обуславливая p -тип проводимости. Кроме того, замещающий и пиридиновый азот значительно повышают квантовую ёмкость вблизи уровня Ферми в сравнении с недопированными материалами, указывая на то, что введение азота в структуру УНС улучшает ёмкостные характеристики электрода [23].

В недопированных структурах атомы углерода в объёме УНС, как правило, электронейтральны [24]. Введение более электроотрицательного азота в углеродные слои приводит к изменению распределения плотности заряда в материале. На основании квантово-механических расчётов установлено, что замещающий азот обладает отрицательным зарядом (-0.277), который

компенсируется соседними атомами углерода (Рисунок 3) [25]. Образующиеся при этом полярные центры изменяют поверхностные свойства допированного УНС, в частности, улучшают смачиваемость поверхности электрода растворами электролитов [24,26,27], и, как следствие, повышают адсорбцию ионов электролита в пористой структуре электрода в процессе формирования двойного электрического слоя на обкладках суперконденсатора. Введение пиридинового азота приводит к усилению основных свойств N-УНС. В отличие от недопированных материалов, рН которых близок к семи, рН водной суспензии на основе азотдопированных углеродных нанотрубок (N-УНТ) составил 8 – 9 [28]. Усиление основных свойств в результате введения пиридинового азота улучшает активность твердотельных катализаторов на основе N-УНТ в реакциях конденсации Кновенагеля [28].

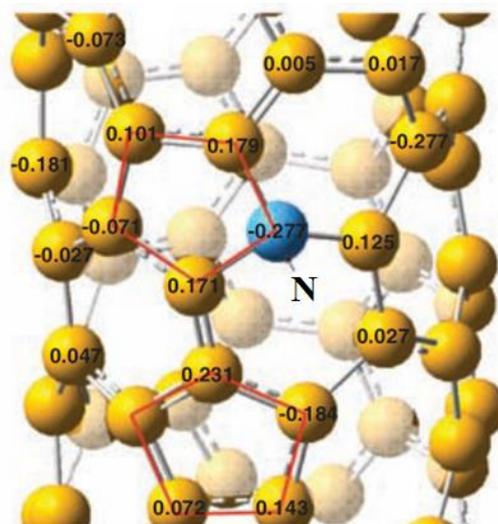


Рисунок 3 – Распределение плотности заряда в азотдопированных углеродных нанотрубках [25].

Анализ литературных данных не позволяет выявить корреляции между общим содержанием азота и электропроводностью N-УНС. При этом введение азота в углеродные слои может приводить как к росту, так и снижению проводимости материала. Так, показано [29], что увеличение доли пиррольного и пиридинового азотов приводит к уменьшению электропроводности N-графеновых листов. Полученные данные согласуются с работой [30]: электропроводность азотдопированных углеродных листов заметно снижается с 382 См/м до 6.4 См/м при увеличении доли пиридинового азота в структуре материала с 6.78 % до 9.34

%. Снижение электропроводности в одностенных N-УНТ при увеличении степени допирования авторы [31] связывают с введением центров дипольного рассеяния, которые индуцируются неподелёнными парами пиридинового азота, понижающих длину свободного пробега электрона и, соответственно, электропроводность углеродного материала. Напротив, электропроводность плёнок на основе многостенных N-УНТ коррелирует с общим содержанием азота: при увеличении концентрации N с 19.6 ат.% до 25.7 ат. % наблюдается практически двухкратное снижение сопротивления N-УНТ [32]. В работе [33] изучена температурная зависимость объёмного сопротивления от содержания азота в N-УНТ. Установлено, что проводимость N-УНТ растёт при гетерозамещении, причём различия в электропроводности между недопированными и азотдопированными УНТ становятся наиболее заметными при увеличении температуры (Рисунок 4).

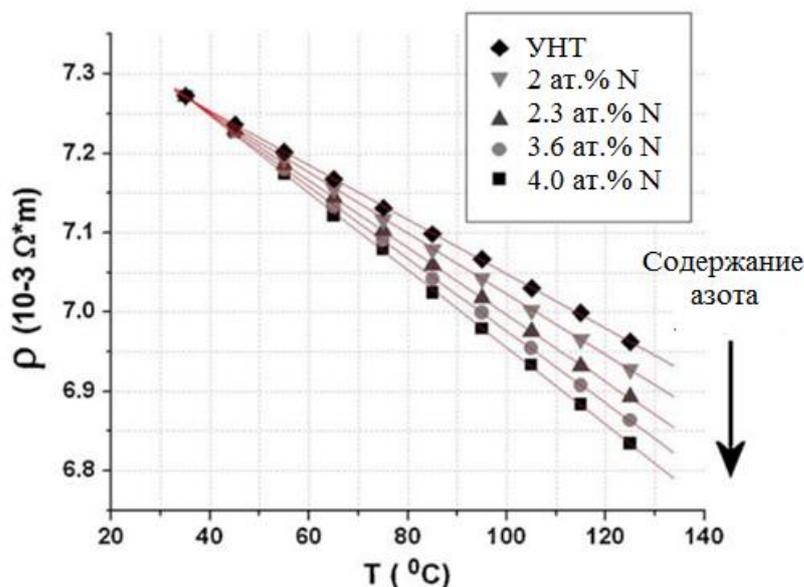


Рисунок 4 – Температурная зависимость объёмного сопротивления N-УНТ от содержания азота в структуре материала [33].

Одна из возможных причин повышения электропроводности N-УНТ обусловлена ростом доли замещающего типа азота, который приводит к увеличению частоты прыжков электронов между валентной зоной и зоной проводимости [32]. Увеличение электропроводности при повышении концентрации замещающего азота и снижении доли пиридинового азота в структуре N-графеновых гидрогелей также показано в работе [34]. Падение электропроводности, наблюдаемое при введении пиридиновых форм азота, авторы связывают с повышением дефектности материала, которое ухудшает

электропроводящие свойства [34]. Действительно, при замещении атомов углерода на графитовый азот структура УНС сохраняется, в то время как пиридиновый и пиррольный конфигурации азота встраиваются в углеродные слои в виде пентагонов, которые приводят к искривлениям поверхности материала, образованию вакансий в графеновой решётке, препятствующих переносу носителей заряда.

1.3. Методы синтеза гетерозамещенных УНС

Среди требований, предъявляемых к УНС, используемых в качестве электродов в составе двойнослойных суперконденсаторов, выделяют высокие значения удельной площади поверхности и наличие соответствующей пористости, которые облегчают транспорт и адсорбцию ионов электролита на поверхности электрода. Контроль параметров синтеза УНС – один из эффективных путей, позволяющий получать материалы с заданными характеристиками.

Основные методы синтеза допированных материалов можно разделить на две группы. Физические методы основаны на использовании процессов, требующих высоких затрат энергии [24]. К их числу относят электродуговой разряд, лазерную абляцию, магнетронное распыление. Однако углеродный материал, полученный с использованием данных методов, характеризуется неоднородностью структуры [35] и распределения гетероатомов. Химические методы основаны на разложении органических прекурсоров в присутствии катализатора. Преимущества последних заключаются в возможности получать материалы с заданными свойствами, морфологией и однородным составом благодаря возможности использования широкого ряда различных прекурсоров, контролю параметров синтеза, а также экономичности процесса.

В настоящее время среди прямых методов синтеза N-УНС наибольшее распространение получил метод газофазного осаждения, основанный на пиролизическом разложении азотсодержащего органического прекурсора в присутствии катализатора или темплата. В качестве N-прекурсоров используют пиридин, меламин [36], ацетонитрил [37,38], бутиламин [39], этилендиамин [40], [41] и др., а также их смеси/растворы с органическими реагентами, не содержащими атомов-допантов [42,43]. В последнем случае доля прекурсора в

смеси определяет тип азота, а также его общее содержание в структуре углеродного материала [44]. Контроль параметров N-УНС осуществляют, варьируя значения температуры, продолжительность синтеза, тип катализатора и прекурсора (Таблица 2).

1.3.1. Влияние состава катализатора

Влияние состава катализатора ($\text{MeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$) на свойства N-волокон, полученных пиролитическим разложением дициандиамида, изучено в работе [45]. Методом элементного анализа установлено, что общее содержание азота, как и значения удельной площади поверхности падают в ряду Ni – Co – Fe (3.4 – 2.6 – 1.8 масс.%, 167 – 78 – 42 м²/г). Увеличение доли Ni в составе оксидного катализатора $\text{Ni}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_n$, изученного в работе [41], приводит к сильному росту общей концентрации атомов азота в углеродной структуре N-волокон. Доля Ni определяет также и морфологические особенности углеродных материалов [41]. Так, диаметр трубок, полученных с использованием катализаторов состава $\text{Ni}_{1.07}\text{Mg}_{1.01}\text{AlO}_{3.58}$ и $\text{Ni}_{1.99}\text{Mg}_{0.29}\text{AlO}_{3.78}$, составляет 15 – 50 нм, в то время как диаметр N-УНТ, синтезированных над катализатором с большим содержанием Ni – $\text{Ni}_{2.31}\text{Mg}_{0.08}\text{AlO}_{3.89}$, выше и равен 15 – 80 нм. Кроме того, такие материалы обладают более выраженной сегментированной структурой [41], которая характерна для УНТ, допированных атомами азота [46,47].

Образование такой сегментированной структуры, напоминающей «бамбукообразную», обычно связывают с допированием графеновых гексагональных слоев атомами азота [48], которые могут изменять кривизну углеродных слоев, препятствуя образованию цилиндрической структуры [49]. Возникающие искривления, как полагают [36,50], обусловлены встраиванием в структуру УНТ пиридиноподобного атома азота. Однако такой азот вследствие своей планарности не может вызывать заметную деформацию углеродных слоев, в то время как пиррольный азот, входящий в состав пятичленного цикла, способен искривлять поверхность УНТ [51]. Существует несколько подходов к объяснению механизма роста азотдопированных нанотрубок. В работе [52] полагают, что формирование «бамбукообразной» структуры происходит вследствие различия скоростей поверхностной и объемной диффузии углерода к частицам катализатора.

Разные скорости диффузии способствуют неравномерному росту внешних и внутренних стенок углеродных нанотрубок, что приводит к появлению периодически возникающих сегментов. Определяющая роль азота в механизме роста бамбукообразных структур заключается в промотировании объемной диффузии углерода через катализатор [53]. Известно из фазовых диаграмм [54], что углерод способен растворяться в кобальте с образованием соответствующих карбидов, в то время как для азота такое взаимодействие практически неосуществимо. Данный факт позволяет предположить, что рост углеродных нанотрубок происходит при параллельном протекании двух процессов: объемной диффузии углерода через катализатор и встраивании C–N фрагментов в поверхностные слои стенок.

В работе [55] изучено влияние состава катализатора на морфологию и физикохимические свойства азотдопированных УНТ, полученных газофазным осаждением C_2H_6/NH_3 в атмосфере Ar. В качестве катализатора роста использованы металлы Fe, Ni, Co и Cu, нанесённые на Al_2O_3 . Показано, что выход N-УНТ определяется активностью катализатора, которая меняется в следующем ряду: $Co > Fe > Ni > Cu$. При этом трубки, полученные с использованием Fe, Ni и Cu, характеризуются наличием бамбукообразной структуры с многочисленными перетяжками, напротив, рост над Co-катализатором приводит к получению УНТ, обладающих, в основном, структурой цилиндрического типа с незначительным количеством сегментов на поверхности. При использовании Ni-катализатора общее содержание азота в структуре наибольшее и составляет 3.3 ат. %. При этом Ni, Co и Cu приводят к встраиванию азота преимущественно пиррольного типа, в то время как в случае Fe-катализатора основной вклад в общее содержание N вносят замещающие формы азота.

1.3.2. Влияние состава реакционной смеси

В работе [56] изучено влияние типа прекурсора на характеристики N-графеновых аэрогелей, полученных путём термического отжига оксида графена и анилина, 2-аминоэтанола и этилендиамина. Показано, что синтезированные разложением анилина и этилендиамина аэрогели характеризуются развитой иерархической пористой структурой, состоящей из неупорядоченно расположенных

графеновых плоскостей, которая предотвращает возможную агрегацию углеродных слоёв вследствие ван-дер-ваальсовых взаимодействий и, как следствие, улучшает миграцию ионов электролита. Установлено, что электропроводность N-аэрогелей коррелирует с содержанием азота в углеродной структуре и растёт с 11.6 до 19.3 См/см при увеличении содержания азота с 4.27 до 7.86 ат. %. Кроме того, повышение доли азота приводит к значительному росту смачиваемости раствором электролита.

Общая концентрация гетероатомов, как правило, определяется долей N-прекурсора в реакционной смеси. Так, увеличение доли меламина с 50 до 2000 мг [36] и дицианамида с 0.05 до 0.6 г [57] в составе прекурсорной смеси приводит практически к линейному росту общего содержания азота с 1.5 до 8.4 ат.% и с 0 до 14 масс. % в N-УНТ и N-мезопористом углероде соответственно, однако, способствует снижению упорядоченности получаемых структур.

Тип прекурсора определяет общее содержание и морфологические особенности N-УНТ. В работе [58] показано, что общая концентрация гетероатомов уменьшается в ряду ацетонитрил – N,N-диметилформамид – пиридин. При этом при разложении пиридина формируются N-УНТ, сильно загрязнённые аморфной фазой углерода. Общая концентрация азота в N-УНТ, полученных пиролизом имидазола при температуре 850 °С с использованием ферроцена в качестве катализатора, выше ($[N] = 25.7$ ат. %) [32], чем в случае разложения ацетонитрила в аналогичных условиях ($[N] = 8.29$ ат. %) [38]. Кроме того, использование имидазола в качестве прекурсора позволяет получать УНТ меньшего диаметра, в отличие от пиролиза ацетонитрила.

В работе [33] показано, что морфология N-УНТ определяется концентрацией пиридинового азота, содержание которого растёт при увеличении доли ацетонитрила в прекурсорной смеси. Установлено, что введение пиридинового N приводит к утолщению получаемых трубок и значительному уменьшению их длины. Кроме того, пиридиновый азот вводит многочисленные искривления и шероховатости на углеродной поверхности.

Влияние доли меламина в прекурсорной смеси на пористые характеристики N-мезопористых углей изучены в работе [59]. Показано [59], что наряду с увеличением общего содержания азота в структуре полученных материалов с 4.12

до 5.46 масс.% значения удельной площади поверхности и общего объёма пор уменьшаются с 962 до 850 м²/г и с 0.84 до 0.81 см³/г соответственно, в то время как средний размер пор растёт (Рисунок 5) вследствие относительно простого удаления триазиновых колец и полимера F127 при карбонизации.

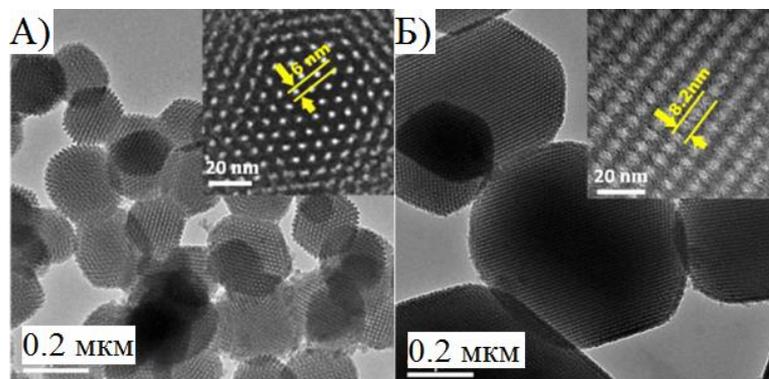


Рисунок 5– Влияние азота на морфологические особенности N-углерода [59].

1.3.3. Влияние продолжительности синтеза

В работе [60] проведён синтез N-графена путём газофазного осаждения моноэтаноламина на Ni-подложке в течение 3, 5 и 7 минут при температуре 1100 °С. Методом СЭМ показано, что короткий синтез позволяет получать гомогенные графеновые плёнки большой площади, не содержащих атомов азота. С другой стороны, увеличение времени синтеза до 5 и 7 минут приводит к получению N-графена с общим содержанием азота в структуре 1.5 и 2.9 ат. %. Вероятно, именно введение азота в графеновые слои обуславливает возникновение искривлений на поверхности формирующихся плёнок.

Влияние продолжительности синтеза на морфологические особенности N-УНТ, синтезированных пиролизом пиридина, изучено в работе [50]. Показано, что средний диаметр трубок, полученных в интервале 20 – 80 минут, практически не зависит от времени синтеза и составляет 30 нм, в то время как длительный синтез приводит к резкому увеличению толщины УНТ, а также повышению неоднородности материала и загрязнению его аморфными примесями углерода. Полученные закономерности авторы связывают с влиянием следующих факторов: 1) увеличение продолжительности синтеза приводит к блокированию диффузии атомов углерода к частицам катализатора за счёт роста более плотных углеродных структур; 2) рост трубок прекращается вследствие дезактивации частиц катализатора путем его отравления или покрытия аморфным углеродом. Напротив

[40], значения среднего диаметра N-УНТ, полученных пиролизом этилендиамина, меняются сложным образом: в интервале 30 – 90 минут диаметр N-УНТ растёт, достигая максимума, а затем уменьшается. Наличие максимума обусловлено конкурированием двух процессов – роста УНТ в процессе пиролиза, который сопровождался утолщением трубок, и травления поверхности углеродных стенок путём газификации, приводящей к снижению значений среднего диаметра получаемых материалов. В работе [50] установлено, что общее содержание азота в N-УНТ, полученных пиролизом пиридина при 800 °С, растёт с увеличением продолжительности синтеза с 3.6 до 7.3 ат. % (40 – 90 минут), при этом основной вклад в общую концентрацию N вносит азот в пиридиновой и замещающей конфигурациях. Подобная зависимость показана также в работе [60]: общее содержание азота в структуре графена увеличивается с ростом продолжительности синтеза.

1.3.4. Влияние температуры

Температура синтеза позволяет контролировать общее содержание гетероатомов, типы функциональных групп, а также морфологию N-УНС. Анализ условий получения N-УНС (Таблица 2) позволяет сделать вывод о том, что с ростом температуры синтеза общее содержание азота в структуре УНС падает. Такое уменьшение может быть обусловлено снижением дефектности материала, а также повышением его кристалличности [42]. Кроме того, при высоких температурах синтеза в ходе реакции могут образовываться стабильные молекулы N₂, которые удаляются из реакционной среды и не принимают участия в формировании гетерозамещённых структур [42]. В работе [58] наблюдаемые закономерности авторы связывают с возможностью более лёгкого образования карбида железа по сравнению с нитридом железа на поверхности катализатора при высоких температурах, что приводит к уменьшению доли азота в получаемых N-УНТ. В работе [30] показано, что рост температуры синтеза с 700 до 900 °С приводит к резкому снижению общего содержания пиридиновых азотных групп в составе графитовых листов, в то время как концентрация пиррольного и замещающего типов азота меняется незначительно. Наблюдаемые зависимости

могут быть обусловлены различной термической стабильностью конфигураций азота [61].

Влияние температуры на морфологию N-УНТ, полученных пиролизическим разложением реакционной смеси, состоящей из этана и аммиака, в атмосфере Ar, изучено в работе [42]. Установлено, что повышение температуры синтеза с 550 до 950°C приводит к утолщению УНТ (Рисунок 6). Увеличение среднего диаметра трубок авторы связывают с миграцией и спеканием частиц Fe-катализатора при высоких температурах, в то время как активность крупных частиц катализатора при низких температурах невелика, в отличие от частиц меньшего размера. При этом содержание замещающего азота растёт с повышением температуры синтеза, в то время как доля пиридинового азота наибольшая в N-УНТ, полученных при меньших температурах [58].

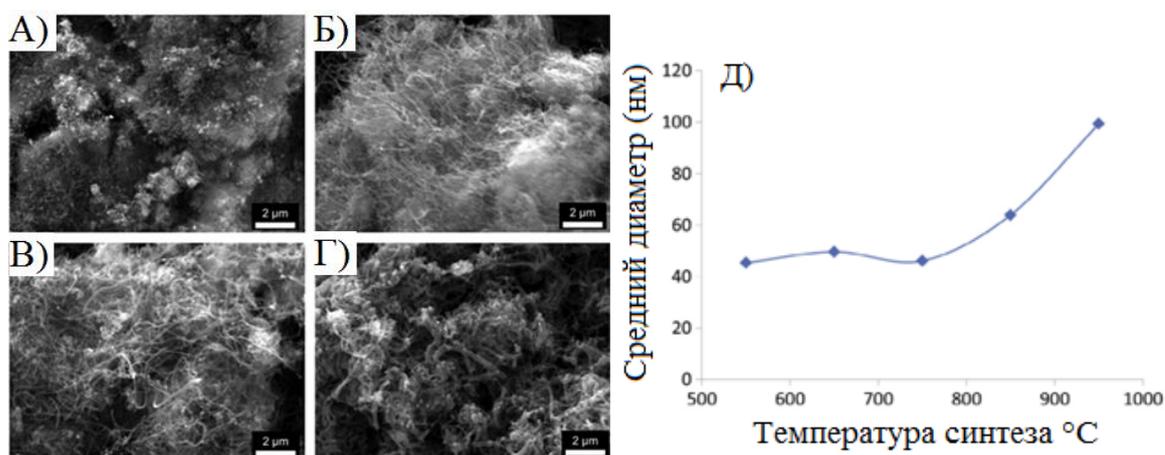


Рисунок 6 – Микрофотографии СЭМ N-УНТ, полученных при температуре 550°C (а), 750°C (б), 850°C (в), 950°C (г), значения среднего диаметра (д) [42].

В работе [32] показано, что с ростом температуры синтеза в интервале 700 – 950 °C общая концентрация азота в углеродных слоях N-УНТ, полученных разложением имидазола, характеризуется наличием максимума 25.7 ат. % при 850 °C. Дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к резкому снижению содержания гетероатомов. Полученную зависимость авторы объясняют тем, что при высоких температурах разложение имидазола сопровождается образованием стабильных молекул N₂. В свою очередь, снижение доли гетероатомов в структуре способствует повышению термической стабильности материала. Наблюдаемые закономерности связаны с тем, что введение азота в слои приводит к повышению

числа деформаций в углеродной матрице, которые повышают химическую активность УНТ и понижают их термическую устойчивость [32].

В работе [62] показано, что содержание замещающих форм азота в N-графене, полученном методом газофазного осаждения, растёт с 1.16 % до 3.5 % при уменьшении температуры синтеза с 1100 °С до 1000 °С и согласуется с данными КР-спектроскопии, согласно которым, введение азота в графеновые слои приводит к росту дефектности получаемого материала. Наблюдаемое снижение общей концентрации азота авторы объясняют различной термической стабильностью C–N и C–C связей. Установлено [63], что рост температуры синтеза с 750 °С до 1050 °С приводит к уменьшению общего объёма и среднего размера пор, а также общего содержания азота в структуре N-мезопористого углерода с 7.32 до 3.54 масс. %. При этом снижение доли азота обусловлено удалением менее термически стабильных пиридиновых форм азота с повышением температуры пиролиза. Аналогичные зависимости показаны в работе [64]: в результате увеличения температуры с 800 °С до 850 °С общее содержание азота в активированных углях, площадь поверхности и общий объём пор уменьшаются с 1.23 до 0.7 ат. %, 1436 до 1022 м²/г и с 0.98 до 0.52 см³/г. Напротив, при повышении температуры в процессе синтеза ряд формирующихся микропор дополнительно протравливается потоком газа и образует мезопоры, вследствие чего доля последних растёт. Развитие мезопористости улучшает диффузию ионов электролита в объём материала. Уменьшение доли азота в N-УНС при повышении температуры связано с термической деградацией азотных групп в процессе синтеза [63,65].

Таблица 2 – Основные методы получения N-УНС.

Метод синтеза	N-УНС	Параметры синтеза	[N], ат. %	S _{ВЕТ} , м ² /г	Литература
Газофазное осаждение	N-УНТ	Co-Mn-Al-MgO, 550 – 850°C, He, 30 – 180 мин, этилендиамин (3.4; 4.6; 5.9; 7.1 об.%)	4.5 масс, %	–	[40]
Газофазное осаждение	N-УНТ	Fe/Co, 800°C, 700°C, 30 – 90 мин, ацетилен, пиридин	1.6 – 9.2	–	[50]
Газофазное осаждение	N-УНТ	Co/Ni, 800°C, ацетонитрил	~ 3.0	–	[37]
Газофазное осаждение	N-УНТ	Ni _x Mg _y Al _z O _n , 650°C, 40 мин, этилендиамин	5.4 – 8.8	–	[41]
Газофазное осаждение	N-УНТ	Fe(C ₅ H ₅) ₂ , 950 – 850°C, ацетонитрил	3.19 – 8.29	–	[38]
Газофазное осаждение	Мезопористый углерод	Фенантролин, карбазол, 750 – 1050°C	3.54 – 7.32; 3.06	840 – 972	[63]
Газофазное осаждение	Углеродные волокна	Дициандиамида, MeCl ₂ ·xH ₂ O (Me = Co, Ni, Fe), 900°C, 3 ч	1.8 – 3.4	42 – 167	[45]
Газофазное осаждение	N-графен	Cu, полистирол, мочевины, 1000°C, 0.5 ч	0.9 – 4.8	–	[43]
Газофазное осаждение	N-УНТ	Fe/Al ₂ O ₃ , 950 – 550°C, NH ₃ /C ₂ H ₆	2.0 – 5.3	–	[42]
Газофазное осаждение	N-УНТ	Fe(C ₅ H ₅) ₂ , 950 – 700°C, имидазол	12.1 – 25.7	–	[32]
Газофазное осаждение	N-УНТ	Fe(C ₅ H ₅) ₂ , 850°C, меламина	1.5 – 8.4	–	[36]

Газофазное осаждение	N-УНТ	LaNi ₅ , NH ₃ /C ₂ H ₂ , 900°C	6.9. 7.3	–	[47]
Газофазное осаждение	N-графен	Ni, моноэтаноламин, 1000–1100 °С, 3 – 12 мин, N ₂	0 – 2.9	–	[60]
Газофазное осаждение	N-УНТ	Fe(C ₅ H ₅) ₂ , меламин, 1050 °С, Ar	5.5	–	[49]
Газофазное осаждение	N-УНТ	Co/Fe/Ni/Cu-Al ₂ O ₃ , C ₂ H ₆ , NH ₃ , Ar, 750°C, 2 ч	2.2 – 3..3	–	[55]
Газофазное осаждение	N-УНТ	Fe/Co/ Ni-SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , ацетонитрил, пиридин, N,N-диметилформаид, 823 – 1123 К, 1ч, He	1.6 – 7.5 ммоль/г	–	[58]
Плазменный разряд	N-УНТ	N ₂ /H ₂ , 30 – 60 Вт, 5, 60 мин	8.00 – 23.35	–	[18]
Плазменный разряд	N-графен	0.2 мм рт. ст., N ₂ , 140 Вт, 20 мин	8.5	–	[66]
Плазменный разряд	N-графен	Графен, N ₂ , 130 Вт, 0.5 ч	7	–	[67]
Дуговой разряд	N-графен	Пиридин, H ₂ ; NH ₃ , H ₂ ; графитовые электроды	0.6 – 1.4	–	[68]
Термический отжиг	Графитовые листы	Глюкоза, мочеви́на, УНТ; 900 – 700°C	7.01 – 16.56	–	[30]
Термический отжиг	N-графен	Оксид графена, мочеви́на; двухстадийный отжиг 300°C, 3 ч и 800°C, 2 ч	7.05	517.9	[69]

Термический отжиг	N-мезопористые нанопены	Хелатный комплекс магния с аминокислотой; карбонизация при 650, 750, 850 и 950°C, 5 ч с последующей обработкой при 1000°C, 5 ч, Ar	3.23 – 4.21 масс.%	1028 – 1564	[70]
Термический отжиг	N-графеновые аэрогели	Оксид графена, прекурсоры (2-аминоэтанол, этилендиамин, анилин); 800 °C, 1 ч, Ar	4.27 – 7.86	410 – 870	[56]
Термический отжиг	N-углерод	Резорцин-формальдегидный ксерогель, пропитанный м-фенилендиамином; Ar	0.8 – 1.9	465 – 580	[16]
Термический отжиг	Активированный уголь	Уголь, меламин; 800°C, 850°C, 2 ч, N ₂	1.23. 0.7	1022. 1436	[64]
Термический отжиг	Графеновые нанолиты	Полианилин, 700°C, 2 ч, Ar	4.2	1759.5	[71]
Термический отжиг	Аморфный углерод	Полианилин, КОН, 700°C, 2 ч, Ar	7.2	1201.8	[71]
Темплатный метод	Мезопористый углерод	Мезопористая пена, (NH ₄) ₂ SO ₄ , Si-темплат, 850 – 650°C, 2 ч	6.04 – 10.12	803.9 – 810.3	[72]
Гидротермальный метод	Мезопористый углерод	Меламин, фенол; автоклав 180°C, 7 ч с последующим отжигом при 420°C, 0.5 ч (удаление темплата) и 600°C, 1.5 ч (карбонизация)	4.12 – 5.46	588 – 962	[59]

Гидротермальный метод	Мезопористый углерод	Фруктоза, дициандиамид; автоклав 130 °С, 3 дня с последующим отжигом 550°С, 2 ч, Ar (удаление темплата)	4.5 – 14.5	375 – 730	[57]
Гидротермальный метод	N,O-углеродные наносети	Оксид графена, уксусная кислота, сополимер F127; автоклав 180°С, 12 ч и последующая карбонизация (в атмосфере N ₂) 400°С, 1 ч и 850°С, 0.5 ч	2.2 – 3.1	1081 – 1582	[26]
Гидротермальный метод	Графеновый N-гидрогель	Оксид графена, NH ₄ HCO ₃ ; автоклав 200°С, 1 ч	10.8	335.6	[73]
Гидротермальный метод	Графеновый N-аэрогель	Оксид графена, гидразин; автоклав 200°С, 12 ч	4.5	110.9	[74]
Обработка в среде сверхкритического флюида	N-графен	Оксид графена, глицин; стальной реактор 400°С, 1 ч	2.9 – 8.9 масс.%	–	[75]

1.4. Функционализация поверхности как метод допирования

Жидкофазную функционализацию УНМ осуществляют с использованием различных окислителей и смесей на их основе: HNO_3 [39,76–78], H_2SO_4 [79,80], H_2O_2 [39,81,82], $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [80], $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ [39,77,80,83], $\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{SO}_4$ [77], HClO_4 [39], полифосфорной кислоты [80] и др. В процессе окисления на поверхности УНМ происходит формирование различных кислородсодержащих функциональных групп (Рисунок 7), содержание которых определяется условиями обработки материала, а также его морфологическими особенностями и дефектностью. Введение кислородсодержащих групп на поверхность УНМ позволяет регулировать гидрофильные/гидрофобные, а также электрон-транспортные свойства материала [77,79] повышает диспергируемость УНМ в различных средах [84,85] улучшает нанесение металлических частиц катализатора на углеродную поверхность [76], а также способствуют лучшему смачиванию электродного материала раствором электролита.



Рисунок 7 – Кислородсодержащие группы на поверхности УНМ [86].

В работе [77] показано влияние различных окислителей HNO_3 , $\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ на поверхностные свойства и морфологию УНТ. Установлено, что в процессе функционализации происходит деструкция УНМ с формированием большого количества укороченных фрагментов, которая определяется типом окислительного агента и растёт в ряду: $\text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$. Результатом такой

обработки является уменьшение значений удельной площади поверхности материала с 390 до 330 м²/г (HNO₃+H₂SO₄), 340 м²/г (H₂O₂+H₂SO₄) и 360 м²/г (HNO₃). Уменьшение площади поверхности обусловлено удалением углеродных структур с наибольшей химической активностью, которая определяется силой окислителя. Обработка азотной кислотой приводит к наибольшей концентрации кислородных групп на поверхности УНТ, в то время как использование смеси H₂O₂+H₂SO₄ характеризуется низкой степенью функционализации материала вследствие процесса разложения H₂O₂ и, соответственно, снижения окислительной способности раствора. В результате обработки HNO₃ происходит образование карбоксильных (32.7 % от общего числа), карбонильных (36.1 %) и гидроксильных групп (26.6 %), использование H₂O₂+H₂SO₄ способствует преимущественному формированию карбонильных групп (43.1 %). При окислении смесью HNO₃+H₂SO₄ на поверхности УНТ образуются также сульфо-группы (26.9 ат.%), содержание которых сопоставимо с концентрацией карбоксильных (28.9 ат.%) и карбонильных групп (35.9 ат.%).

Образование кислородсодержащих групп на поверхности УНМ в процессе функционализации определяется морфологией материала. В работе [87] изучено окисление цилиндрических (ц-УНТ), конических (к-УНТ) УНТ, а также малослойных графитовых фрагментов (МГФ) 6 М HNO₃. Так как поверхность ц-УНТ и МГФ главным образом сформирована *sp*²-гибридными атомами углерода, то функциональные группы в основном формируются на дефектных концах УНТ в местах сопряжения с металлическими частицами катализатора и краевых атомах. Напротив, окисление *sp*³-гибридизованной поверхности к-УНТ обеспечивает практически равномерное распределение кислородных групп по углеродному слою (Рисунок 8). Таким образом, содержание кислорода в более «дефектных» окисленных к-УНТ достигает 15.4 ат.%, в то время как для ц-УНТ и МГФ не превышает 7.1 и 9.2 ат. %.

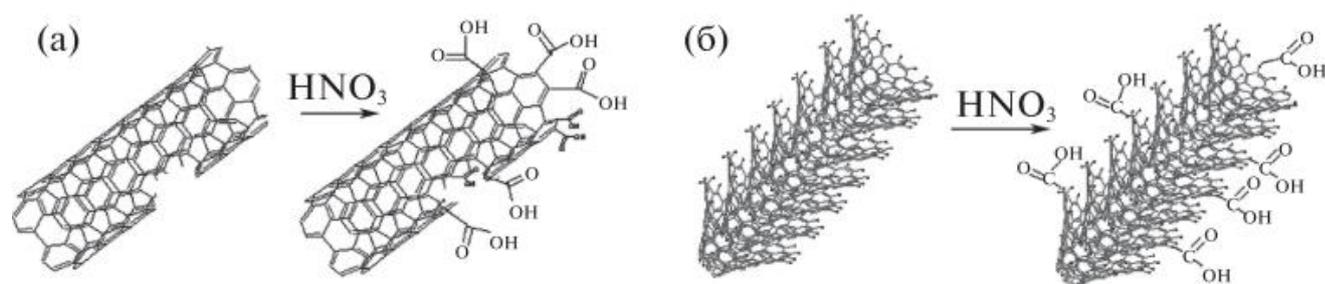


Рисунок 8 – Схема карбоксилирования ц-УНТ (а) и к-УНТ (б) [87].

Показано [88,89], что азотная кислота может эффективно использоваться для контроля состава поверхностных групп, образующихся в процессе окисления. Согласно данным термопрограммируемой десорбции [89], при окислении 0.05 М HNO_3 на поверхности УНТ преимущественно формируются карбонильные/хинонные группы, содержание которых заметно уменьшается с ростом концентрации азотной кислоты за счёт их трансформации в карбоксильные и фенольные производные.

Кроме того, обработка УНТ окислителями позволяет не только проводить очистку материала от аморфных примесей [88], но также повышать доступную углеродную поверхность вследствие удаления металлических частиц катализатора с концов трубок. Так, в работе [47] полученные пиролизом газовой смеси $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ над катализатором LaNi_5 N-УНТ подвергли кипячению в растворе кислот $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1). Открытие внутренних каналов (Рисунок 9) и, как следствие, рост доступной поверхности ионам электролита способствовал заметному увеличению ёмкости окисленных N-УНТ в составе СК-сборки на основе водного электролита 1М KCl с 42 до 146 Ф/г. Кроме того, образующиеся в результате функционализации кислородсодержащие поверхностные группы могут вступать в обратимые окислительно-восстановительные процессы с участием растворов электролитов, повышая псевдоёмкость материала [90].

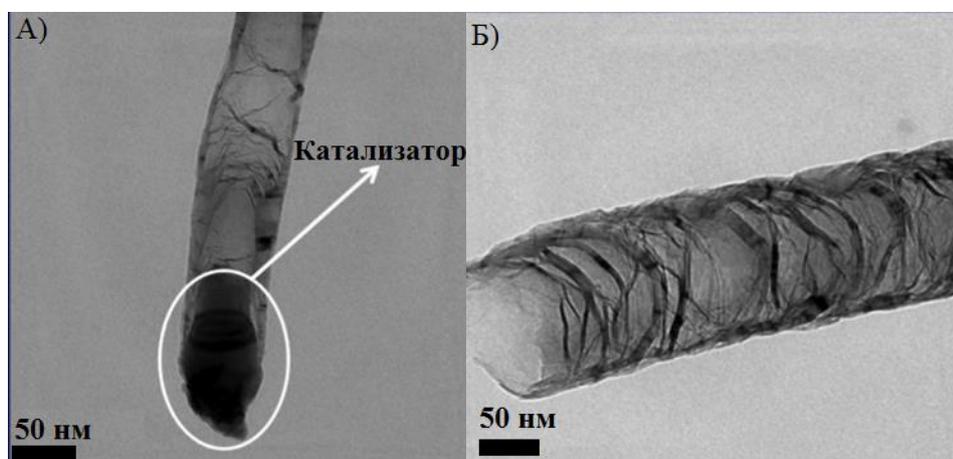


Рисунок 9 – Микрофотографии ПЭМ N-УНТ (а) и окисленных N-УНТ (б) [47].

В работе [78] изучено влияние окисления раствором 65 масс.% HNO_3 на свойства N-УНТ. Установлено, что длительная обработка (более 15 ч) приводит к полному разрушению бамбукообразной структуры трубок, при этом углеродная поверхность покрывается многочисленными дефектами. Удельная площадь поверхности, как и объём пор достигают максимального значения ($151 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.34 \text{ см}^3/\text{г}$) при окислении в течение 2 ч. Напротив, при окислении недопированных УНТ [76] максимум значений удельной

площади поверхности смещается в сторону более длительного окисления и соответствует 9 часам обработки. Такое различие обусловлено морфологическими особенностями материала: более дефектные за счёт введения азота структуры легче подвергаются окислению [76]. При этом содержание кислорода непрерывно растёт за счёт формирования многочисленных кислородных групп на стенках N-УНТ, достигая 13.6 ат. % [78], в то время как концентрация кислорода при окислении УНТ не превышает 12 ат. % [76].

Кроме того, функционализация N-УНМ приводит к образованию на углеродной поверхности различных окисленных типов азота: пиридоновых форм и оксидов пиридинового N [91].

Преимущественное образование –ОН-групп на поверхности N-УНТ показано в [39]. Методами ПЭМ и ИК-спектроскопии установлено, что количество структурных дефектов, а также концентрация –ОН-групп определяются типом окислительного агента и увеличиваются в ряду: $\text{H}_2\text{O}_2 < \text{HClO}_4 < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. При этом обработка N-УНТ HNO_3 и $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ приводит к образованию большого числа поверхностных групп кислотного характера, которые повышают гидрофильность материала и улучшают стабильность суспензий на основе N-УНТ.

Установлено [39,77], что в результате длительной обработки УНТ раствором H_2O_2 содержание кислородных функциональных групп на углеродной поверхности остаётся низким. Напротив, использование реакции Фентона при окислении перекисью водорода приводит к значительному росту содержания кислорода с 4.3 до 22.3 ат. %, при этом доля гидроксильных групп достигает 75 % [82]. Кроме того, в результате такой функционализации материал не подвергается сильной деструкции по сравнению с более сильными окислителями, а удельная площадь поверхности растёт с 60.4 до 71.8 м²/г.

Тем не менее, большинство вводимых кислородсодержащих групп не стабильны при высоких температурах [88,91,92]. Нагрев (> 400 °С) приводит к удалению групп кислотного характера (карбоксильных, лактонных, фенольных) в виде CO, CO₂ и H₂O, в то время как основные группы сохраняют стабильность в достаточно широком температурном интервале.

1.5. Методы изучения структурных характеристик и состава УНС

1.5.1. Термический анализ

Метод термического анализа (ТА) широко применяется для контроля чистоты получаемых углеродных материалов. Как правило, после проведения синтеза УНС содержат примеси аморфного углерода, а также частицы металлсодержащего катализатора или темплата. Так как графеновые слои в основном сформированы sp^2 -гибридизованными атомами углерода, их окисление происходит при более высоких температурах, в отличие от неструктурированных углеродных форм. ТА позволяет определить интервал стабильности целевого материала, на основании которого проводят его очистку от аморфных примесей путём отжига при температурах, соответствующих горению неструктурированных форм, обладающих меньшей устойчивостью к окислению [93,94]. При этом общее содержание аморфной фракции определяют по участку кривой падения массы образца при температурах 200 – 500 °С, в то время как доля металлических примесей соответствует остаточной массе материала после полного сгорания углеродной составляющей [93]. Например, кривая потери массы N-графена, полученного в работе [95], содержит две области, отвечающие удалению аморфных примесей и горению углеродных плоскостей (Рисунок 10, а), скорость деструкции которых достигает наибольшего значения при 387 и 688 °С соответственно. При этом N-графен сохраняет термическую стабильность до 500 °С. Показано, что отжиг материала при 450 °С в течение 1 ч на воздухе приводит практически к полному удалению неструктурированной углеродной фракции (Рисунок 10, б).

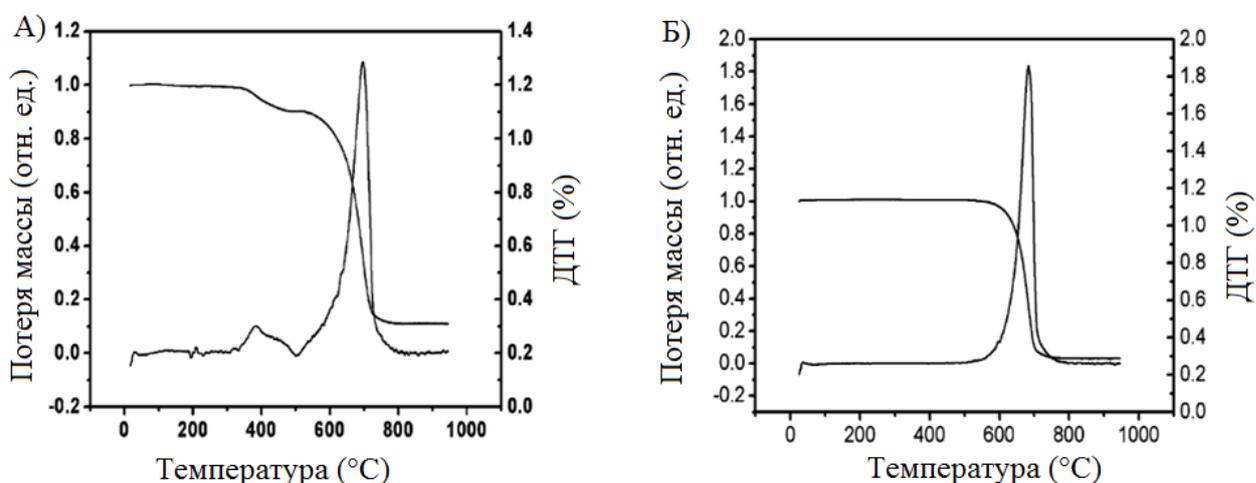


Рисунок 10 – Кривые потери массы и ДТГ N-графена до (а) и после (б) отжига при температуре 450 °С в течение 1 ч на воздухе [95].

Термическая стабильность УНС определяется влиянием следующих факторов: морфологии, дефектности, наличия и типа поверхностных функциональных групп. В работе [96] изучено влияние окисления на устойчивость УНТ, полученных газофазным осаждением ацетилена с последующей функционализацией путём их обработки 30% раствором HNO_3 в течение 2 ч и 6 ч. Показано, что профили кривых потери массы и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) исходных УНТ содержат области, отвечающие окислению аморфных форм углерода и трубок (Рисунок 11), скорость горения которых достигает наибольшего значения при 642°C . Кроме того, при 500°C происходит увеличение массы анализируемого материала вследствие окисления Fe–Co частиц катализатора. Данный пик полностью исчезал после обработки УНТ азотной кислотой. Кроме того, такая функционализация приводила к повышению интервала термической стабильности материала вследствие удаления частиц катализатора, наличие которого понижало температуру, соответствующую началу горения трубок.

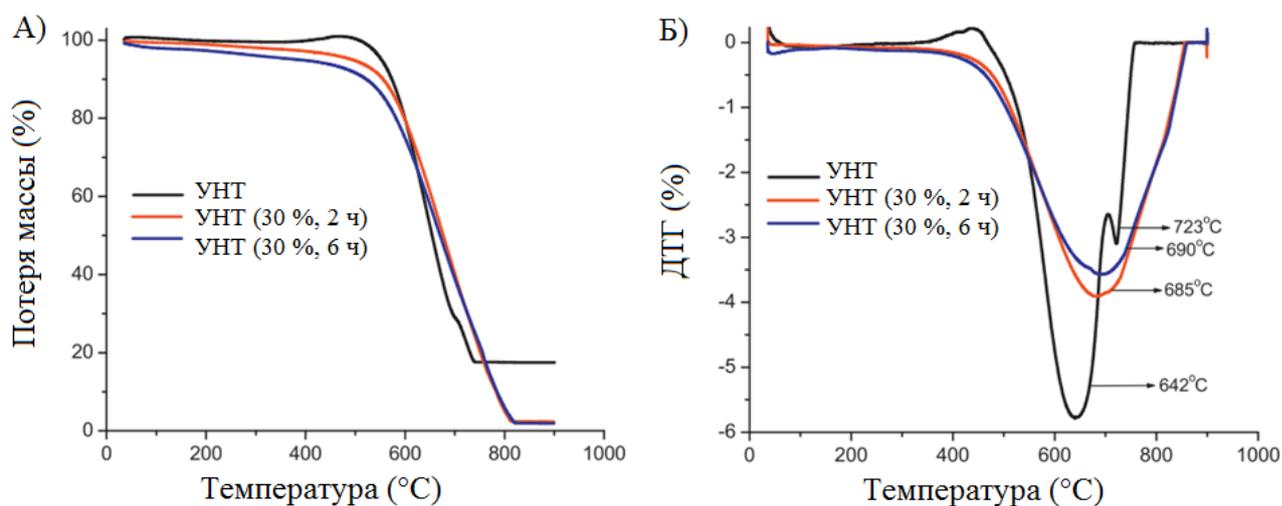


Рисунок 11 – Кривые потери массы и ДТГ УНТ, а также УНТ, окисленных HNO_3 в течение 2 ч и 6 ч [96].

Метод ТА широко используется для характеристики функциональных групп, присутствующих на поверхности УНС [77,97–100]. Как известно [100], термическая деструкция кислородсодержащих групп приводит к образованию CO и CO_2 , в то время как разложение азотных форм с поверхности углеродных слоёв сопровождается выделением различных азотсодержащих продуктов (NH_3 , NO , N_2 , HCNO и др.) [91], анализ профилей десорбции которых позволяет оценить содержание функциональных групп на поверхности исследуемого материала, а также их влияние на его термическую стабильность [101].

1.5.2. Электронная микроскопия

В настоящее время исследование структур углеродных материалов осуществляют с использованием методов электронной микроскопии – сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в основе которых лежат подходы, применимые для изучения наноразмерных объектов. В отличие от оптической микроскопии, такие методы обладают рядом преимуществ: высокой разрешающей способностью, возможностью локального определения химического состава, морфологии материала, типа кристаллической решетки. СЭМ позволяет определить упорядоченность протяженных углеродных структур (УНТ, углеродных волокон и т.д.), их взаимную ориентацию, расположение металлических частиц катализатора в объеме углеродного материала, не требует проведения специальной пробоподготовки образца. Однако детальное изучение морфологии УНС методом СЭМ ограничено разрешающей способностью метода (>1 нм), в то время как высокая разрешающая способность ПЭМ (<1 нм) широко используется для определения числа углеродных слоёв, характеристики их дефектности, позволяет определить расстояние между графеновыми плоскостями в составе УНС. Кроме того, использование ПЭМ крайне необходимо в случаях характеристики схожих углеродных структур, которые невозможно различить методом СЭМ. В частности, микрофотографии СЭМ УНТ и их азотдопированных аналогов практически идентичны (Рисунки 12, а, 13, а). Напротив, изучение их морфологии методом ПЭМ позволяет установить, что недопированные УНТ обладают протяжённой цилиндрической структурой (Рисунок 12, б), в то время как введение азота в УНТ приводит к искривлению углеродных слоёв и формированию многочисленных сегментов на поверхности трубки (Рисунок 13, б, в) [102].

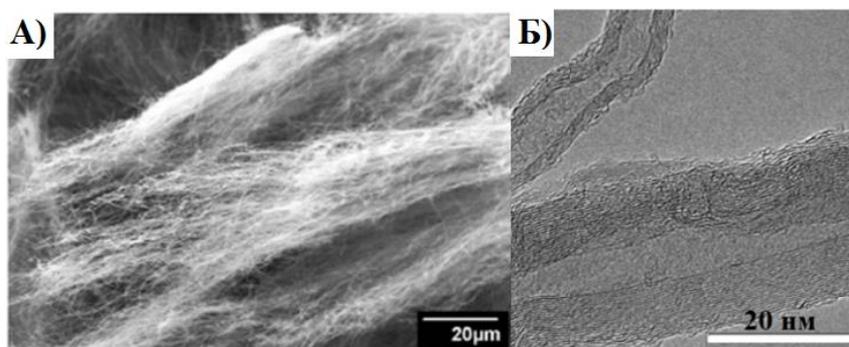


Рисунок 12 – Микрофотографии СЭМ (а) [103] и ПЭМ (г) [77] УНТ, полученных пиролитическим методом.

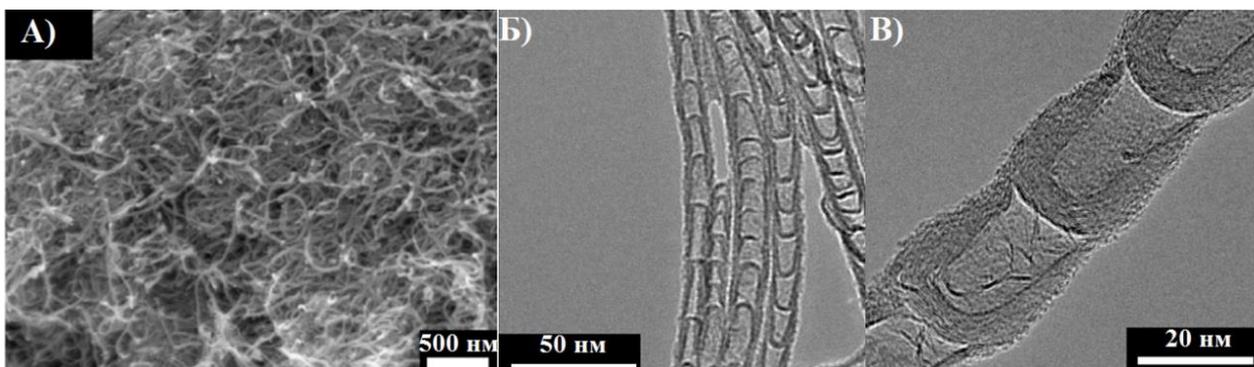


Рисунок 13 – Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б, в) N-УНТ, полученных пиролизическим разложением смеси $C_2H_6/Ar/NH_3$ [102].

1.5.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) основан на регистрации спектров остовных электронов, которые образуются при поглощении атомами образца рентгеновского излучения известной длины волны. Так как использование данного метода ограничено малой длиной пробега электрона в исследуемом материале, анализ химического состава материала осуществляется в поверхностных углеродных слоях. Типичный РФЭС спектр УНС содержит наиболее интенсивный ассиметричный сигнал $C1s$, деконволюция которого позволяет выделить линии, отвечающие различному химическому окружению атома углерода. Как правило, недопированные материалы содержат полосы, соответствующие sp^2-C (284.2 [104], 284.4 [105], 284.6 [106] эВ), sp^3-C (285.1 [104,105], 285.4 [106] эВ), $C-OH$ (285.8 [105] эВ), $C-O$ (286.1 [104] эВ), $C=O$ (287.6 [104], 286.3 [105] эВ), $COOH$ (288.8 [106], 289.3 [107] эВ), а также $\pi-\pi^*$ плазмонам (291.0 [104], 291.6 [106] эВ). Введение азота в углеродные слои приводит к сдвигу положения линии $C1s$ в область больших энергий. Как правило, величина такого смещения составляет 0.1 – 0.4 эВ и определяется степенью допирования материала [108]. Кроме того, введение азота в углеродные слои приводит к появлению дополнительных полос в спектре $C1s$, энергия связи которых отвечает углероду в виде $C-N$ (285.4 – 285.6 [109], 286.2 [110], 285.7 [107] эВ), $C\equiv N$ (286.1 – 286.4 [109] эВ), $N-C-O/N-C=O$ (287.7 [107] эВ).

Анализ поверхности азотдопированного УНС проводят путём выделения компонент спектра $N1s$, характеризующих различное химическое окружение атомов азота. Наименьшая энергия связи 398.1 – 398.5 эВ [108,111,112] соответствуют N в пиридиновой конфигурации, в которой азот, имеющий одну неподелённую пару

электронов, располагается либо на краю графенового слоя, либо рядом с вакансией и связан с двумя соседними атомами углерода [108]. Энергию связи 399.7 – 400.6 эВ в литературе [66,108] обычно относят к азоту пиррольного типа, входящего в состав пятичленного кольца. Однако в данной области энергий спектра N1s могут также быть выделены сигналы амино-, нитрозо-, цианогрупп, а также азота пиридинового конфигурации [61,112,113]. Энергия связи замещающего (графитового) азота выше и соответствует 401.0 – 401.5 эВ [36,110,114]. В такой конфигурации азот образует три σ -связи с соседними атомами углерода и вносит два электрона в ароматическую π -систему. Энергии связи 402 – 407.5 эВ, как правило, характеризуют азот в составе различных окисленных форм [47,108,110,115]. Так, в работе [55] изучали влияние типа металла, входящего в состав катализатора, на поверхностный состав N-УНТ, полученных пиролизом смеси C_2H_6/NH_3 . Анализ спектра N1s (Рисунок 14) проводили с выделением компонент, характеризующих азот в пиррольной, пиридиновой и замещающей конфигурациях. Установлено, что использование Co, Ni и Cu приводит к преимущественному образованию пиррольных форм азота, в то время как в процессе роста УНТ над Fe-катализатором основной вклад в общее содержание азота в структуре вносит замещающий азот. При этом наибольшее содержание азота 3.3 ат. % достигается при использовании Ni в качестве катализатора.

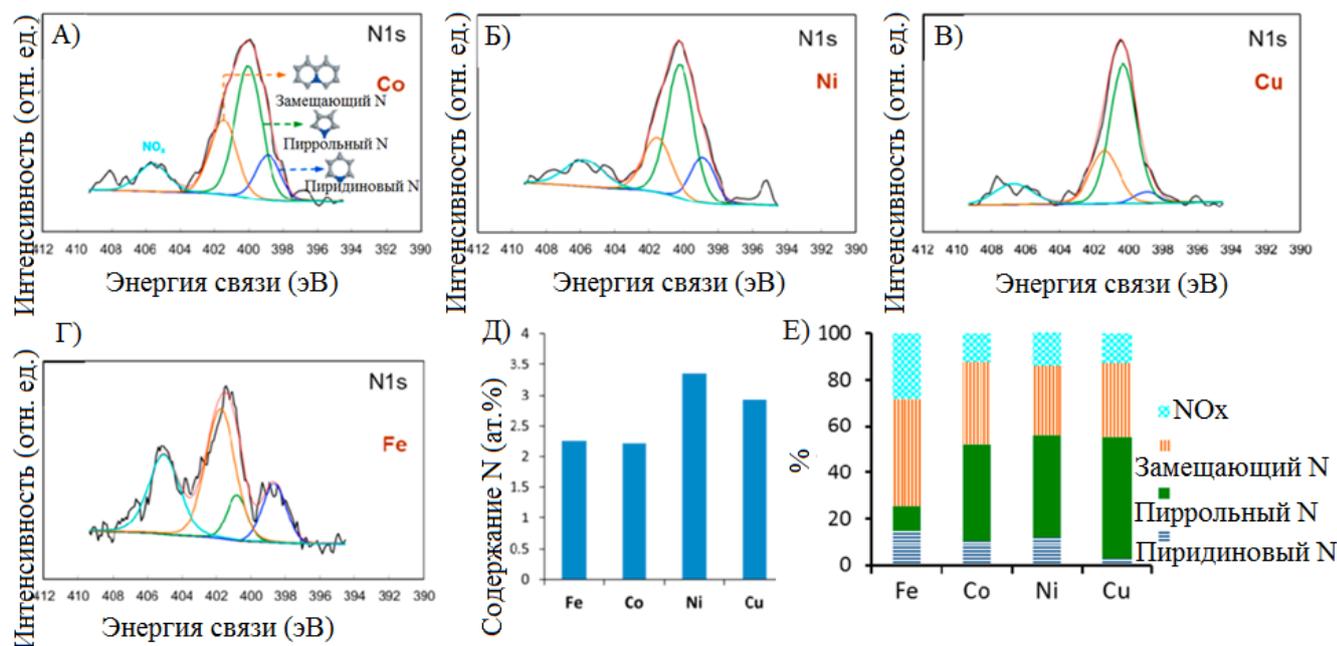


Рисунок 14 – Спектры РФЭС N1s N-УНТ, полученных пиролитическим разложением C_2H_6/NH_3 над Co- (а), Ni- (б), Cu- (в), Fe-катализатором (г); влияние состава катализатора на общее содержание азота (д) и тип азотных групп (е) [55].

В спектрах O1s УНС можно выделить компоненты, с одной стороны, относящиеся к кислороду, входящему в состав оксидного носителя катализатора или темплата роста, и, с другой стороны, характеризующие кислород в составе функциональных поверхностных групп. Наиболее простая модель анализа (Рисунок 15, а) основана на проведении деконволюции спектра O1s с выделением двух компонент: C=O и C–O, энергии связи которых соответствуют 532.7 эВ и 531.7 эВ [110]. В более сложных моделях (Рисунок 15, б), кроме C=O и C–O, также выделяют кислород в составе хинонных (530.9 – 531.7 эВ), гидроксильных (532.4 – 533.7 эВ) и карбоксильных (532.3 – 534.3 эВ) групп [63,66,114,116].

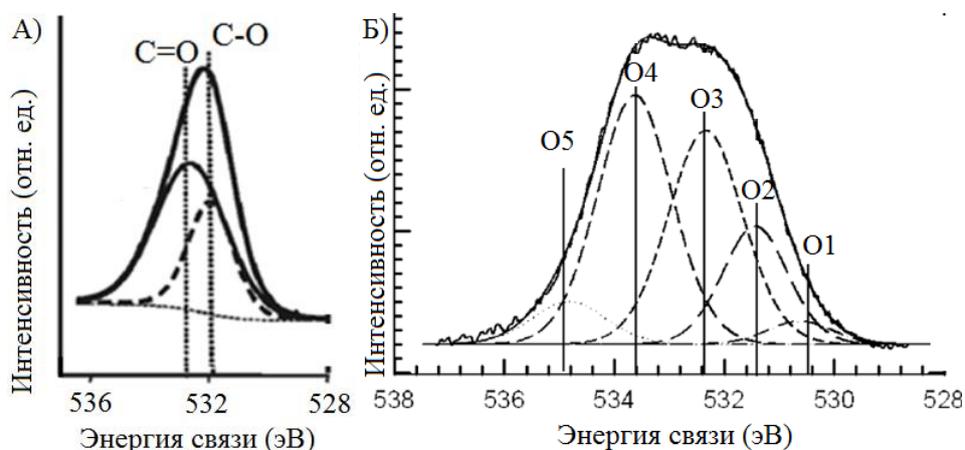


Рисунок 15 – Двухкомпонентная (а) [110] и многокомпонентная (б) [114] модели деконволюции спектра O1s.

1.5.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Метод комбинационного рассеяния (КР) широко используют для проведения качественного анализа изменений в структуре УНС, а также определения его дефектности. Как правило, в КР-спектре УНС выделяют несколько характерных полос (Рисунок 16). G-линия в области $1580\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ связана с растягивающими колебаниями в графеновой плоскости, вызванными движением пар sp^2 -C атомов [117], и соответствует валентным колебаниям в идеальной графитовой решётке [118]. Полоса D ($\sim 1360\text{ см}^{-1}$) возникает при нарушении симметрии графеновых плоскостей за счёт краевых атомов или при допировании структуры материала гетероатомами [36,118–120]. Наличие последних обуславливает появление большого числа топологических дефектов, увеличение содержания которых приводит к росту интенсивности D-линии.

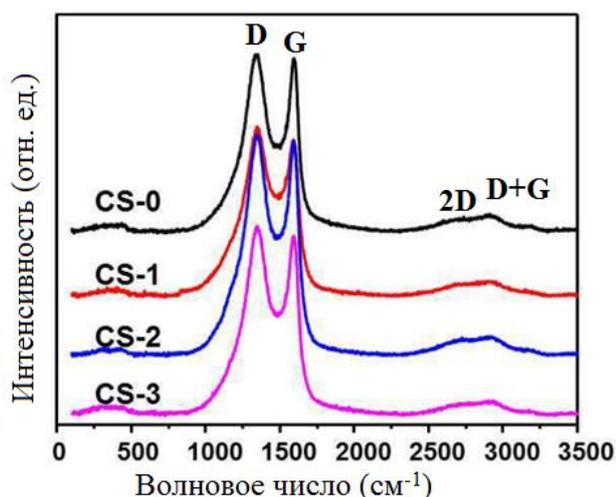


Рисунок 16 – КР-спектры азотдопированных sp^2 -нанопористых углеродных наноматериалов [26].

Отношение интенсивностей полос D и G в КР-спектре широко используют как параметр, характеризующий степень дефектности УНС [82,103]. Установлено, что введение азота [121] приводит к изменению степени упорядоченности гексагональной решётки и, как следствие, росту отношения I_D/I_G . В работе [36] показано, что с увеличением концентрации азота в N-УНТ с 1.5 до 8.4 % I_D/I_G увеличивается с 0.897 до 1.553, указывая на снижение кристалличности трубок в результате допирования. Полученные данные подтверждены методом ПЭМ: при большем содержании азота в углеродных слоях происходит нарушение «бамбукообразной» структуры с образованием более дефектной «гофрированной» поверхности. Увеличение интенсивности D-полосы при допировании связано с активацией фононных зон вне центральной зоны из-за ослабления строгих правил отбора для комбинационного рассеяния из-за процесса двойного резонанса [122].

В отличие от недопированных материалов, значения полуширин линий D и G, как правило, существенно выше в КР-спектрах гетерозамещённых структур [26,43,121–124]. Кроме того, положение D- и G-линий сдвигается в коротковолновую область при введении атомов азота, в то время как допирование бором приводит к сдвигу в сторону больших волновых чисел. Смещение положений D- и G-линий в результате гетерозамещения обусловлено изменением электронной структуры исследуемого материала [125]. Известно, что деформации сжатия/растяжения в графеновых плоскостях могут также приводить к сдвигу положения полос в КР-спектре [126,127]. В работе [128] показано, что введение азота приводит к смещению G-полосы в

коротковолновую область на величину 9 см^{-1} по сравнению с недопированным графеном. Такой сдвиг авторы объясняют деформациями сжатия, возникновение которых связано со следующими факторами: 1) пиррольный азот в составе пятичленного цикла создаёт напряжение в системе; 2) введение азота приводит к укорачиванию связей (длина C–N ниже, чем длина связи между соседними атомами углерода C–C).

В области КР-спектров УНС $2300 - 3300 \text{ см}^{-1}$ появляются широкие сигналы второго порядка – овертоны и комбинации колебательных мод графитовой решётки: при $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ (овертон 2D (G')) и $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ (комбинация G+D) [118,129]. Возникновение полосы 2D связано с двухфононным процессом двойного резонанса, который чувствителен к структурному упорядочению слоёв и электронной структуре графита [89]. Кроме основных линий, в КР-спектре также могут присутствовать полосы в области $100 - 300 \text{ см}^{-1}$, обусловленные наличием примесей в материале, а также радиальными дыхательными колебаниями [122,130]. Радиальная дыхательная мода (РДМ) возникает только в одностенных УНТ и связана с растяжением и сжатием углеродных слоёв.

Метод математического анализа в области $800 - 2000 \text{ см}^{-1}$ позволяет выделить дополнительные компоненты, характеризующие различные дефектные состояния в углеродной структуре материала: D4 (I) ($1100 - 1200 \text{ см}^{-1}$), D3 (D'') ($1490 - 1500 \text{ см}^{-1}$), D2 (D') ($1600 - 1620 \text{ см}^{-1}$) [40,118,121,131] (Рисунок 17). Как правило, возникновение широкого плеча D4 линии D1 связывают с наличием ионных примесей на поверхности УНС, растягивающими колебаниями C–C/C=C полиеновых структур, разупорядоченностью графитовой решётки [118,129]. Кроме того, полоса D4 может быть следствием нарушения симметрии графеновых плоскостей в результате введения в структуру материала атомов азота (Рисунок 17) [121], в то время как полоса D2 обусловлена колебаниями решётки графеновых слоёв на поверхности графитового кристалла [118]. В большинстве работ возникновение линии D3 относят к дефектам упаковки, турбостратированию в укладке графеновых слоёв [50], а также используют как параметр, свидетельствующий о содержании в материале аморфного углерода [118].

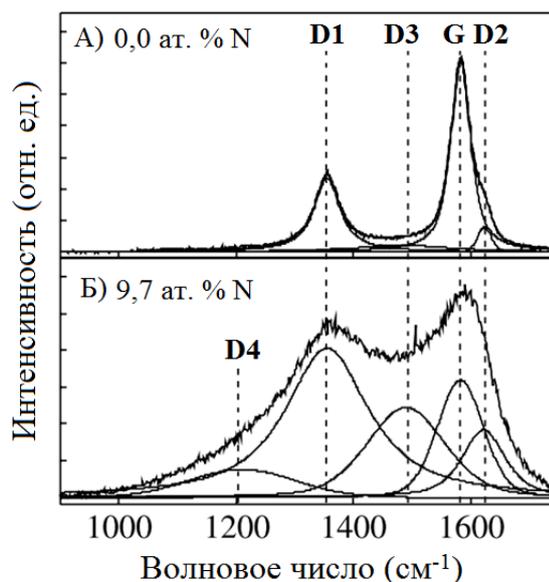


Рисунок 17 – Деконволюция КР-спектров УНТ в области 900 – 1700 см⁻¹ [121].

1.6. Системы хранения энергии на основе гетерозамещенных УНС: суперконденсаторы

1.6.1. Использование водных электролитов в СК

Применение УНС в составе суперконденсаторных сборок широко изучено для систем на основе водных электролитов, в качестве которых используют H₂SO₄, Na₂SO₄, КОН и др. [9,132]. Использование различных хлоридов ограничено вследствие проявления ими восстановительных свойств. Соответствие размеров гидратированных ионов электролита значениям удельной площади, пористости УНС является ключевым фактором, определяющим их адсорбцию на поверхности углеродного материала. Показано [133], что скорость миграции гидратированных ионов во внутренние поры активированного угля увеличивается в ряду Li⁺ < Na⁺ < K⁺, что обусловлено уменьшением их гидратированного радиуса. При этом снижение значений гидратированного радиуса повышает доступность пор углеродного материала ионам электролита, уменьшая эквивалентное последовательное сопротивление.

Так как основной принцип работы суперконденсатора основан на электростатическом взаимодействии ионов электролита с поверхностью электрода, повышение эксплуатационных характеристик СК достигается за счёт введения псевдоёмкости, которая обеспечивается наличием как кислород-, так и азотсодержащих функциональных групп на поверхности и в структуре УНС [57].

В работе [90] изучено влияние карбоксильных, фенольных, карбонильных и хинонных групп на ёмкостные характеристики СК. Поверхностные О-группы могут быть разделены на два класса в зависимости от их кислотности (карбоксильные, лактонные, фенольные) и основности (кетонные, хинонные, карбонильные) [134]. При этом основной вклад в значение псевдоёмкости обеспечивается за счёт обратимых процессов между кислотными и гидроксильными группами в щелочных средах и основными функциональными группами и протонами в кислых средах [90].

Как известно [51], азот встраивается в структуру УНС в виде пиридиновой, пиррольной, замещающей, пиридоновой форм, а также в виде различных окисленных групп. В работе [135] выявлена линейная корреляция между значениями удельной ёмкости и содержанием азота в карбонизированных N-полимерах ($S_{\text{ВЕТ}} \approx 800 \text{ м}^2/\text{г}$): повышение содержания N с 1.9 до 7.2 ат.% в исследуемом материале приводило к росту ёмкости с 127 до 201 Ф/г в растворе 1 М H_2SO_4 . Такая зависимость обусловлена псевдо-фарадеевскими процессами переноса заряда, протекающих с участием N-функциональных групп [136–138].

В работе [64] изучено влияние типа атома-допанта на ёмкостные характеристики активированных углей (АУ; N-АУ; В-АУ; В,N-АУ). Установлено, что одновременное введение атомов азота и бора в углеродные слои приводит к синергетическому эффекту и заметному увеличению ёмкости: АС (108 Ф/г) < В-АУ (132 Ф/г) < N-АУ (156 Ф/г) < В,N-АУ (176 Ф/г) (плотность тока 0.5 А/г).

В работе [57] изучено влияние степени допирования на её вклад в создание псевдоёмкости. Показано, что рост азота с 0 до 6 масс.% в структуре графена приводит к увеличению общей площади кривой циклической развёртки (Рисунок 18, а). Установлено, что удельная ёмкость достигает максимального значения 212 Ф/г при содержании азота в N-графене 6 масс. %. Несмотря на общее увеличение псевдоёмкости, вводимой азотом, общее значение ёмкости двойного электрического слоя (ДЭС) падает при высокой концентрации N вследствие роста внутреннего сопротивления материала (Рисунок 18, б).

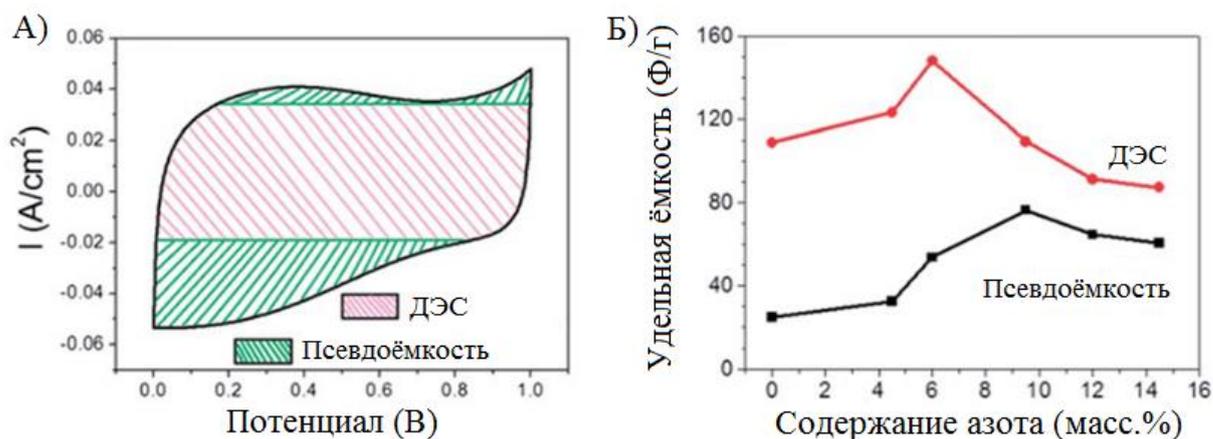


Рисунок 18 – Циклическая развёртка (скорость сканирования 25 мВ/с) и формирование псевдоёмкости на поверхности N-графена (содержание азота 6 масс.%) (а); влияние содержания азота на вклад, создаваемый ДЭС и фарадеевскими процессами, в общее значение удельной ёмкости материала (б) [57].

Значение ёмкости определяются не только степенью допирования материала, но его морфологией и условиями модификации структуры УНС. Так, при введении азота в структуру графена его удельная ёмкость повышалась с 69 до 282 Ф/г [139]. Азотдопированный мезопористый углерод с содержанием N 6.63 масс.%, полученный пиролизом меламин, демонстрировал ёмкость 289 Ф/г при использовании в качестве электролита 6 М КОН [59]. Напротив, полученные в литературе значения удельной ёмкости для азот-замещённых УНТ не превышали 60 Ф/г [47,140], что, вероятнее всего, обусловлено их низкой удельной поверхностью, а также морфологией. Одним из методов повышения доступной поверхности N-УНТ ионам электролита является их окислительная обработка кислотами-окислителями, в результате которой происходит открытие внешних концов трубок. В работе [47] изучено окисление поверхности N-УНТ смесью кислот $H_2SO_4+HNO_3$. В результате функционализации значения удельной ёмкости материала в водном растворе электролита 1 М KCl демонстрировали резкий рост с 42 до 146 Ф/г. В работе [141] предложен эмульсионный подход, позволяющий получать плотно упакованные N-сферические агломераты УНТ. Такая компактная пористая структура способствовала увеличению плотности, а также повышению проводимости углеродной системы. Согласно данным спектроскопии импеданса (Рисунок 19) и значениям падения омического напряжения заряд-разрядных кривых, введение азота уменьшает сопротивление переноса заряда, а также снижает общее сопротивление поверхности электрода, благодаря чему азотдопированные сферические

частицы демонстрируют удельную ёмкость 201 Ф/г (при плотности тока 0.2 А/г), которая в 3.1 раза превышает значение, определенное для недопированных структур.

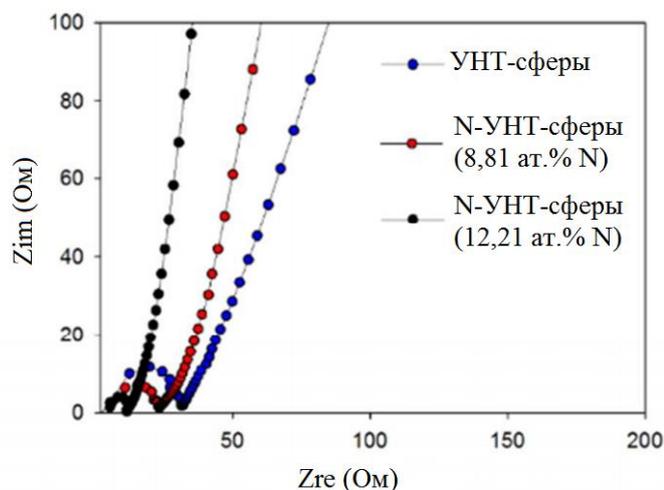


Рисунок 19 – Электрохимическая спектроскопия импеданса сферических агломератов УНТ [141].

Таким образом, варьирование концентрации гетероатомов N/O, а также модификация поверхности УНС определенными функциональными группами и подбор соответствующего им электролита может приводить к значительному повышению псевдоёмкости за счёт протекающих окислительно-восстановительных процессов [90,136].

1.6.2. Неводные электролиты в СК: ионные жидкости

В отличие от систем, основанных на водных электролитах, рабочий потенциал которых ограничен электрохимической стабильностью воды (< 1 В), использование неводных сред позволяет достигать бóльших значений ширины электрохимического окна (ЭХО) (> 2.5 В).

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой расплавы органических солей, находящихся в жидком состоянии в широком интервале температур. Благодаря высокой термической стабильности, негорючести, высокой ионной проводимости ($>10^{-1}$ См/см [142]), крайне низкому давлению насыщенных паров, широким значениям электрохимического окна ИЖ рассматриваются как перспективные электролиты при использовании в системах хранения и преобразования энергии.

В состав ИЖ входит объемный органический катион, в качестве которого используют различные четвертичные соли аммония $[R_4N]^+$, фосфония $[R_4P]^+$ [143],

замещенные ароматические (пиридиный, имидазолий [144,145]) и насыщенные (пиперидиний, пирролидиний [146]) циклические амины, и неорганический/органический анион: BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , Cl^- , CH_3COO^- , CF_3SO_3^- , $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, TFSI⁻. Типы катиона и аниона, а также длина алкильных заместителей в цепи существенно влияют на физические свойства ИЖ: вязкость, температуру плавления, электропроводность, электрохимическую стабильность и др.

Для достижения высоких ёмкостных значений СК необходимо учитывать химический состав и свойства ИЖ, структуру поверхности на границе электрод/электролит. В частности, размер ионов ИЖ, их ориентация под действием электрического поля, поляризуемость влияют на толщину и диэлектрическую константу создаваемого ДЭС [147].

Вязкость ИЖ является одним из ключевых факторов, определяющих транспортные свойства ионов электролита. Изучение СК-сборок на основе активированного угля показало [148], что увеличение вязкости ИЖ в ряду $[\text{TES}_3][\text{TFSI}]$, $[\text{BMIM}]\text{Cl}$, $[\text{OMA}][\text{TFSI}]$ способствовало заметному падению значений ёмкости с 244 до 7.9 Ф/г за счет снижения электропроводности данных электролитов. Для уменьшения вязкости и, соответственно, увеличения подвижности носителей заряда используют различные органические растворители (ацетонитрил [143], пропиленкарбонат [149] и др.). Так, добавление ацетонитрила приводило к росту электропроводности системы $[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4] - \text{CH}_3\text{CN}$, при этом максимум электропроводности 29 мСм/см соответствовал концентрации $[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, равной 3.4 моль/л [143]. Влияние растворителя на вязкость и электропроводность ИЖ широко изучено для растворов $[\text{PYR}_{14}][\text{TFSI}]$ в различных карбонатах [150,151] и нитрилах [151,152]. Установлено, что в пределах одного класса максимальные значения электропроводности определяются размерами молекул растворителя: увеличение молекулярной массы приводит к росту вязкости и снижению подвижности ионов электролита (Таблица 3).

Таблица 3 – Физические свойства ИЖ [PYR₁₄][TFSI] и ее смесей с различными растворителями (ACN – ацетонитрил, BuCN – бутиронитрил, PhCN – бензонитрил, BnCN – бензилнитрил, PC – пропиленкарбонат, BC – бутиленкарбонат, DMC – диметилкарбонат; M – молекулярная масса; σ – наибольшие значения электропроводности, C σ _{max} и η – соответствующая им концентрация и вязкость ИЖ; ЭХО – электрохимическое окно) [151].

	ИЖ	Молекулярный растворитель						
	[PYR ₁₄][TFSI]	ACN	BuCN	PhCN	BnCN	DMC	PC	BC
M (г/моль)	422	41	69	103	117	90	103	116
C σ _{max} (масс.%)	–	57	57	56	56	56	56	45
σ (мСм/см)	2.48	45	20	10	8	15	12	9
η (Па·с)	100	1.6	2.3	4.3	6.7	3.5	6.2	7.8
ЭХО (В)	5.90	5.53	4.6	4.6	4.19	5.90	5.90	5.90

Ширина ЭХО определяет область рабочих напряжений, а также энергетические характеристики СК. Измерение ЭХО проводят в трехэлектродной ячейке с использованием различных противоэлектродов (Pt, Ag, стеклоуглерод и т.д.), которые должны обладать инертностью по отношению к измеряемой ионной жидкости. Полученные значения ЭХО большинства ИЖ составляют 2 – 6 В [153]. Галогенид-анионы, такие как F⁻ и Br⁻, подвергаются анодному окислению при низких потенциалах, вследствие чего уменьшают ширину ЭХО до 2 – 3 В [154,155]. Напротив, анионы имидных фторпроизводных (TFSI⁻, FSI⁻) окисляются при относительно высоких потенциалах, при этом величина ЭХО достигает 4 – 4.6 В [155,156]. Кроме того, возможные окислительно-восстановительные процессы, протекающие на поверхности электрода, могут заметно влиять на ширину ЭХО. В работе [156] исследовано взаимодействие между ионами ИЖ и поверхностью электрода. Установлено, что кислородсодержащие группы, присутствующие на поверхности графена, участвуют в электрохимических процессах, в результате которых анион TFSI⁻ теряет кислород, а также происходит присоединение гидроксильных поверхностных групп к катиону EM⁺; в результате таких процессов величина ЭХО сужается с 4.6 В до 3.7 В в случае использования Pt и графена в качестве рабочего электрода соответственно (Рисунок 20).

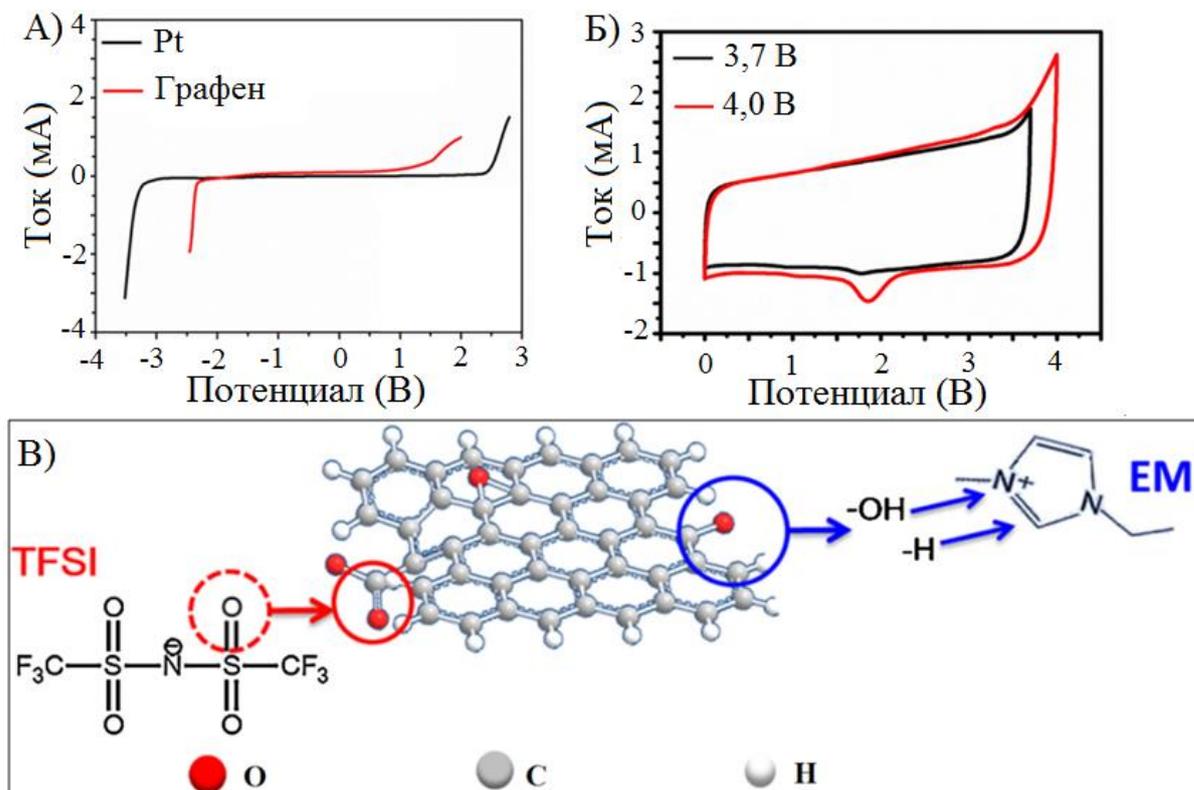


Рисунок 20 – Ширина ЭХО ИЖ EMI/TFSI (a) и циклическая вольтамперограмма, измеренные с использованием Pt и графена как рабочих электродов; взаимодействие между ионами ИЖ и кислородсодержащими группами, присутствующими на поверхности графенового электрода [156].

Основной механизм накопления заряда в СК основан на обратимой электростатической адсорбции ионов электролита на пористой поверхности УНС. Согласно модели Гельмгольца, при поляризации электрода с площадью S происходит диффузия противоположно заряженных ионов электролита к электроду, на поверхности которого образуется двойной электрический слой – конденсатор ёмкостью C_{Γ} с атомарным расстоянием d между его обкладками [15]:

$$C_{\Gamma} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{S}{d} \quad (6)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме, ε_r - диэлектрическая проницаемость электролита. В этом случае увеличение площади УНС должно приводить к пропорциональному росту ёмкости СК. Однако, несмотря на высокие значения удельной площади поверхности активированных углей, достигающих $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ [8,157–159], их высокая микропористость приводит к низкой удельной ёмкости, которая не превышает $140 - 330 \text{ Ф/г}$ в водных [8] и $70 - 120 \text{ Ф/г}$ в неводных средах [136,160]. В

этом случае высокая удельная поверхность УНС не всегда может гарантировать достижение больших ёмкостных характеристик рассматриваемых материалов. Таким образом, определяющий вклад в значение ёмкости вносит не удельная площадь поверхности, а доля доступной поверхности электрода ионам электролита, в частности, соответствие пор электродного материала размерам катиона/аниона ИЖ. Как правило, ионы ИЖ сольватированы молекулами растворителя. Образование сольватной оболочки приводит к увеличению размера пор, обеспечивающего доступ ионам электролита к внутренней поверхности поры УНС для формирования ДЭС. В этом случае отношение размера пор D к размеру сольватированного иона электролита d_c может рассматриваться как мера доступности поверхности электрода ионам электролита. Так, размер катиона d_c EMIM⁺ составляет 0.97 нм [71], в то время как для BMIM⁺ – 1.00 нм [161]. В работе [153] изучена взаимосвязь пористости аморфного углерода (AC) и N-допированных графеновых листов с содержанием азота 4.2 ат. % (NGs) [71] и удельной ёмкости (Рисунок 21). Анализ методом DFT позволил выявить несколько областей, соответствующих вкладу пор разного размера в общий объём пор. В области I ($D/d_c < 1$) (Рисунок 21, б) поры электрода были полностью не доступны катионам электролита EMIM⁺. При этом 68.55 % общего объёма пор AC оказались незадействованными в создании ДЭС, вследствие чего удельная ёмкость такого материала не превысила 120 Ф/г (при плотности тока 0.5 А/г). Ёмкость GNs вследствие благоприятной упаковки пор составила 306 Ф/г, а удельная энергия – 170.2 Вт·ч/кг.

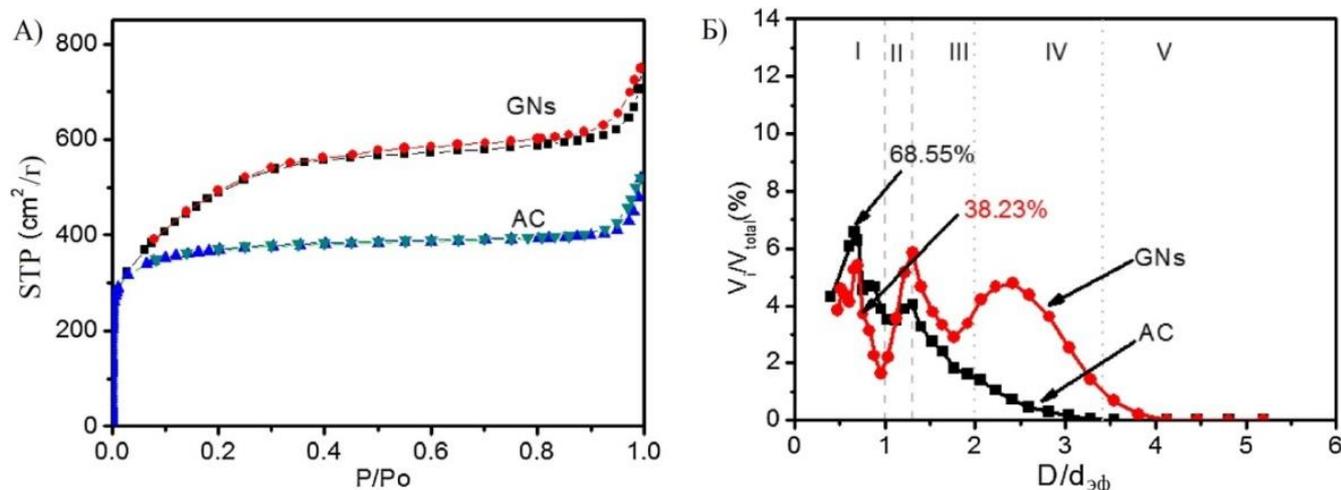


Рисунок 21 – Изотермы адсорбции/десорбции азота (а), отношение размера пор к эффективному размеру катиона EMIM⁺ для аморфного углерода (AC) и азотдопированных графеновых листов (GNs) [71].

Аналогичные результаты получены для углей в работе [162]: низкая ёмкость изученных материалов обусловлена лишь небольшой долей удельной поверхности, доступной ионам электролита, в то время как основной вклад в общее значение площади поверхности вносят поры, размер которых существенно ниже размера иона ИЖ. Микропоры могут также принимать участие в накоплении заряда за счёт удаления сольватной оболочки при движении иона электролита вглубь поры под действием градиента потенциала [163], размер которой соответствует или превышает размер десольватированного иона. Действительно, накопление заряда напрямую определяется доступностью пор ионам электролита, в частности, определяющую роль в формировании ДЭС на границе раздела электрод/электролит играет соответствие размера пор размеру ионов электролита. На Рисунке 22 показаны вольтамперные кривые, полученные при изучении электродных материалов, обладающих разным размером пор, в составе трёхэлектродной ячейки на основе 1.5 М $N^+Et_4BF_4^-$ в ацетонитриле [164]. Установлено, что форма кривых ЦВА асимметрична для образцов с малым размером пор (< 0.76 нм). При этом наблюдаемые искажения в отрицательной области потенциалов связаны с возникающими ограничениями по переносу катионов в пористой структуре материала, которые полностью исчезают при увеличении размера пор до размера, сопоставимого с размером десольватированного катиона (0.76 нм для N^+Et_4).

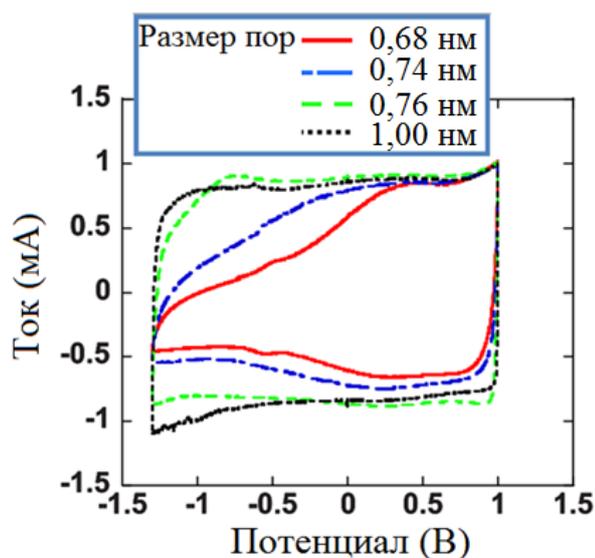


Рисунок 22 – Влияние размера пор в материале на форму кривых ЦВА (электролит –1.5 М $N^+Et_4BF_4^-$ в ацетонитриле) [164].

Как правило, введение гетероатомов в структуру УНС способствует росту ёмкостных характеристик за счёт создания активных центров, улучшающих перенос заряда, а также адсорбцию ионов электролита на электродной поверхности. Авторы [69] изучили влияние гетерозамещения на удельную ёмкость пористого N-графена. Введение азота в структуру углеродного материала осуществляли высокотемпературным спеканием оксида графена и мочевины. N-графен (содержание N 7.05 ат.%) характеризовался высокими значениями удельной площади поверхности 517.9 м²/г и общего объема пор 1.59 см³/г в отличие от восстановленного, не содержащего азота графена (182.4 м²/г; 0.24 см³/г). В результате допирования и увеличения мезопористости ёмкость электрода существенно увеличилась с 41 до 301 Ф/г (при плотности тока 1А/г) в составе суперконденсатора на основе ИЖ BMIM[PF₆]. Кроме того, введение в состав материала пиридинового азота способствовало созданию псевдоёмкости. Благодаря наличию неподеленной пары пиридиновый азот также способствовал адсорбции ионов ИЖ, улучшая смачиваемость поверхности электрода и понижая диффузионное сопротивление [26].

ИЖ [BMIM]TFSI (электрохимическое окно 3.5 В) была использована в ДСК в качестве электролита в работе [67]. Рассчитанная ёмкость N-графена (содержание N 7.01 %) составила 170.1 Ф/г в отличие от недопированного материала (124.5 Ф/г). Рост ёмкости авторы связывали с улучшением взаимодействия между поверхностью электрода и ионом имидазолия ИЖ за счет его связывания с неподеленной парой электронов атомов азота, а также с увеличением электропроводности вследствие переноса заряда от атомов азота к углероду. Удельная энергия материала составила 72.37 Вт·ч/кг.

В работе [5] изучено влияние двух основных факторов, определяющих ёмкостные характеристики электродов, – пористости материала и гетерозамещения. Синтез азотдопированного материала проводили через реакции тримеризации с использованием 1,3,5-трицианобензола в качестве N-содержащего мономера при 400 – 700 °С. Установлено, что с ростом температуры процесса происходило двухкратное увеличение как удельной площади поверхности с 1212 до 2482 м²/г, так и общего объема пор, в то время как содержание азота уменьшилось с 17.67 до 7.67 масс.%. При этом значения удельной емкости таких материалов практически не отличались и составили 147.1 и 151.7 Ф/г (0.1 А/г) для УНС, полученных при 400 и 700 °С соответственно. Данный факт

авторы связывали с уменьшением относительной диэлектрической проницаемости в ряду $\epsilon_{700} < \epsilon_{650} < \epsilon_{600} < \epsilon_{550}$ за счет заметного снижения числа N-активных центров на поверхности УНС, которое приводило к ослаблению взаимодействия между электродом и раствором электролита EMIM-BF₄, несмотря на то, что рост температуры синтеза способствовал улучшению проводимости материала. Однако определяющая роль при создании ёмкости ДЭС в данной работе не может быть отнесена только к введению атомов азота в структуру УНС. Так, углеродные наноллисты, полученные карбонизацией целлюлозы с последующей активацией КОН, не допированные атомами азота и обладающие схожими пористыми характеристиками ($S_{\text{ВЕТ}}=2183 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=1.42 \text{ см}^3/\text{г}$), показали близкую емкость 147 Ф/г при использовании аналогичного электролита EMIM-BF₄ [144]. Таким образом, полученные высокие значения емкости УНС были обусловлены, вероятнее всего, в большей степени не допированием структуры, а морфологическими особенностями углеродного материала, в частности, высокой пористостью, которая облегчала диффузию ионов ИЖ и способствовала снижению внутреннего сопротивления.

В работе [30] показано, что значения ёмкости зависят не от общего содержания, а от типа азота, встроенного в углеродную структуру. Наибольшему содержанию азота 16.56 % в углеродных наноллистах соответствовало наименьшее значение ёмкости 76.25 Ф/г, в то время как при понижении концентрации N до 13.99 и 7.01% ёмкость увеличилась до 259.4 и 160.88 Ф/г соответственно при использовании EMIBF₄ в качестве электролита. Такая зависимость с выраженным максимумом (Рисунок 23, а) напрямую определялась соотношением различных состояний азота в материале (Рисунок 23, б). Методом РФЭС установлено, что образцы g-CN_{700°C} и g-CN_{800°C} характеризовались практически одинаковым содержанием пиррольного и графитового азота, при этом незначительное снижение доли пиридинового N с 9.34 до 6.78 % приводило к существенному росту электропроводности материала с 6.4 до 382 См/м. Роль пиррольного N заключалась в увеличении плотности поверхностного заряда электрода и, как следствие, улучшении его ёмкостных характеристик. Дальнейший рост электропроводности сопровождался сильным падением числа N-активных центров на поверхности и снижением ёмкости.

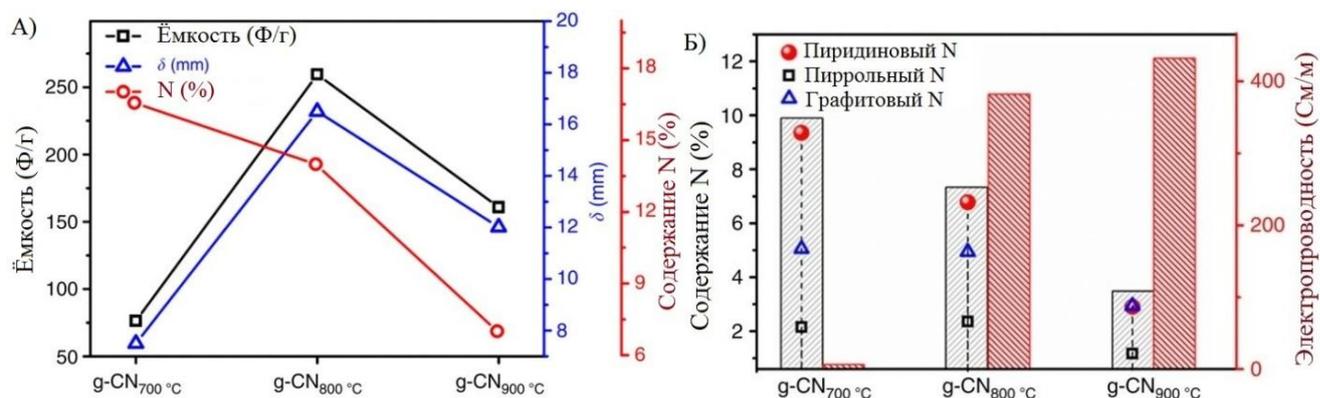


Рисунок 23 – Зависимость ёмкости УНС от общего содержания азота (а), доля различных азотных состояний в общем содержании азота и электропроводность материала (б) [30].

Таким образом, удельная ёмкость УНС зависит главным образом не от величины удельной площади поверхности, а от морфологических особенностей материала, в частности, от соответствия между размерами пор углеродной структуры электрода и размерами ионов электролита, которое определяет транспортную доступность при пористой структуре ионам электролита в процессе накопления заряда и формирования ДЭС. Введение в структуру материала гетероатомов создаёт активные центры. Формируемые на поверхности азотсодержащие функциональные группы улучшают адсорбцию ионов электролита в порах электрода, а также вносят вклад в формирование псевдоёмкости.

1.7. Выводы из обзора литературы

Анализ литературы показывает, что азотдопированные углеродные наноматериалы широко применяют в составе устройств хранения и преобразования энергии при создании электродов. Ёмкостные характеристики суперконденсаторных сборок во многом определяются морфологическими (структурными) особенностями, наличием функциональных поверхностных групп и дефектностью электродного материала. Одним из методов контроля пористой структуры и степени гетерозамещения N-УНС является модификация параметров синтеза (температуры, продолжительности, типа прекурсорной смеси), которые позволяют получать электродный материал с заданными физико-химическими характеристиками, в частности, с определённым

распределением пор и типом гетероатомов в структуре электрода. Соответствие размера пор размеру ионам электролита, а также доля микро- и мезопористости являются важными параметрами, влияющими на эффективность накопления заряда и транспортную доступность пористой структуры электрода ионам электролита при формировании ДЭС. Определяющая роль азота заключается в формировании активных азотных центров на поверхности углеродного материала. Тип азотного состояния (пиррольный, пиридиновый, замещающий и др.) изменяет электронную структуру УНС, обуславливая p- или n-тип проводимости. Кроме того, введение азота в графеновые слои повышает электропроводность, а также улучшает адсорбцию ионов электролита в пористой структуре N-УНС. Замена водных электролитов, использование которых ограничено электрохимической стабильностью воды, на ионные жидкости позволяет значительно расширить рабочий потенциал напряжений и, соответственно, повысить удельную энергию суперконденсатора.

Настоящая работа посвящена синтезу и модификации углеродных наноматериалов (малослойных графитовых фрагментов, углеродных нанотрубок) и их азотзамещённых аналогов, изучению влияния пористой структуры и степени гетерозамещения на ёмкостные характеристики материала, удельную энергию и мощность суперконденсаторных сборок.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты и оборудование

Для синтеза УНС использовали следующие реагенты и газы: магния нитрат, 6-водный (Ч, «Вектон»); кобальта нитрат (II), 6-водный (Ч, «Химмед»); аммоний молибденовокислый, 4-водный (Ч, «Вектон»); лимонная кислота, безводная (ХЧ, «Химреактив»), аминокислота (Ч, «Вектон»); кислота хлористоводородная (ХЧ, «Компонент-реактив»); ацетонитрил (ХЧ, «Компонент-реактив»); бензол (ХЧ, «Компонент-реактив»); гексан (ХЧ, «Компонент-реактив»); аммоний щавелевокислый, 1-водный (ЧДА; «Вектон»); этиловый спирт (95 об.%, «Медхимпром»); изопропиловый спирт (Ч, «Экос-1»); реактив Фишера; тетраметиламмоний бис(трифторметансульфонил)имид $N^+Me_4TFSI^-$ (≥ 97.0 %, «Sigma Aldrich»); тетраэтиламмоний бис(трифторметансульфонил)имид $N^+Et_4TFSI^-$ (≥ 99.0 %, «Sigma Aldrich»); тетрабутиламмоний бис(трифторметансульфонил)имид $N^+Bu_4TFSI^-$ (≥ 99.0 %, «Sigma Aldrich»); гексилтриметиламмоний бис(трифторметансульфонил)имид $N^+Me_3HexTFSI^-$ (≥ 95.0 %, «Wako Chemicals»); 1-этил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид EMIMTFSI (≥ 99.0 %, «Sigma Aldrich»); 1-бутил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид BMIMTFSI (≥ 99.0 %, «Sigma Aldrich»); поливинилиденфторид PVDF («Arkema»); токопроводящая сажа Super C65 (≥ 99.98 %, «MTI Corporation»); н-метилпирролидон (NMP) (ХЧ, «Компонент-реактив»); азот (99.6 %, «Эр Ликвид»); аргон (99.993 %, «Эр Ликвид»). Сборку СК осуществляли с использованием фильтров из микрофибры GF/F (Whatman).

Оборудование: печь трубчатая TZF 12/100/900 («Carbolite»); формирователь газовых потоков («Мета-Хром»); термостат HAAKE P5 («Thermo Scientific»); потенциостат Biologic VSP 219 («Bio-Logic Science Instruments SAS»); кулонометрический титратор Фишера модификации «Эксперт-007М» («Эконикс-Эксперт»); герметичный бокс («Спектроскопические системы»); сушильный шкаф («Binder»); муфельная печь CWF 1100 («Carbolite»); плитка с магнитной мешалкой C-MAG HS 10 («ИКА»); гидравлический пресс MSC-110 («MTI KJ Group»); термовальцы

(«Shandong GELON LIB Co., LTD»); электронные весы AW 220 («Shimadzu Corporation») и MX5 («Metler Toledo»).

2.2. Синтез углеродных наноструктур

Синтез катализатора роста УНТ $\text{Mo}_2\text{Co/MgO}$ проводили согласно следующей методике: к смеси, состоящей из 50.02 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.85 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 3.53 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, добавляли раствор, полученный смешением 8.30 г $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и 11.34 г лимонной кислоты в 12.00 мл воды; полученную смесь интенсивно перемешивали до полного растворения компонентов и сушили при 200 °С в течение 4 часов; порошок коричневого цвета дополнительно отжигали при 500 °С для удаления органических примесей.

Синтез темплата MgO для получения МГФ проводили с использованием следующей методики: к навеске $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 160 г, растворенной в 0.5 л дистиллированной воды, прикапывали при постоянном перемешивании раствор, полученный при растворении 80 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2 л воды; после прикапывания перемешивали дополнительно в течение 4 часов и фильтровали, промывая изопропиловым спиртом, с последующей сушкой до постоянной массы при 120 °С; далее проводили двухстадийный отжиг на воздухе в муфельной печи при 500 °С в течение 4 часов и при 600 °С в течение 1 часа.

Получение УНС (УНТ, N-УНТ, МГФ, N-МГФ) проводили пиролитическим разложением соответствующих прекурсоров в кварцевом реакторе длиной 1.5 м диаметром 50 мм, помещённом в трубчатую печь TZF 12/100/900 (Рисунок 24).

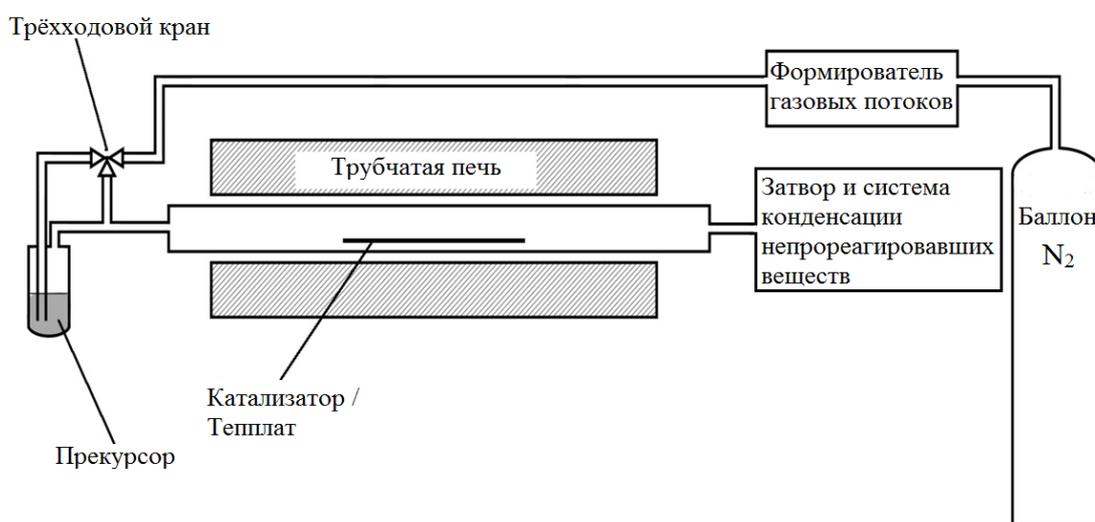


Рисунок 24 – Схема установки синтеза УНС.

В процессе нагрева азот (200 мл/мин) пропускали через реактор для вытеснения воздуха и создания инертной среды. После достижения требуемой температуры с помощью формирователя переключали подачу газа и барботировали азот с заданной объёмной скоростью (500 мл/мин и 1000 мл/мин при синтезе УНТ и МГФ соответственно) через склянку Дрекслея с находящимся в ней прекурсором, пары которого разлагались на поверхности катализатора/темплат, помещённого на дне реактора. Непрореагировавшие пары на выходе из реактора конденсировали в этаноле в склянке Дрекслея. После окончания синтеза вновь переключали газовые потоки и охлаждали продукты реакции в токе азота до комнатной температуры. Очистку полученных УНС от металлических примесей проводили путём их кипячения в 10 масс.% HCl в течение 8 часов при постоянном перемешивании на магнитной мешалке с обратным холодильником с последующим фильтрованием и промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и сушкой при 120 °С до постоянной массы. Удаление неструктурированных форм углерода проводили путём отжига на воздухе УНС при температуре 350 °С в течение 2 часов. Условия синтеза УНС приведены в Таблице 4.

Для изучения основных параметров, определяющих пористые и морфологические особенности, степень гетерозамещения УНС и ёмкостные характеристики СК-сборок, синтез УНС проводили, варьируя условия их получения:

- 1) Продолжительность и температуру синтеза УНС для изменения удельной площади поверхности;
- 2) Тип N-прекурсора (ацетонитрил, н-бутиламин, пиридин), долю ацетонитрила в прекурсорной смеси, температуру для изменения содержания азота.

Таблица 4 – Условия синтеза материалов*.

Катализатор/ Темплат	T (°C)	Прекурсор	τ	Шифр материала
MgO	800	C ₆ H ₁₄	15 мин	МГФ-800-15
MgO	800	C ₆ H ₁₄	30 мин	МГФ-800-30
MgO	800	C ₆ H ₁₄	60 мин	МГФ-800-60
MgO	800	C ₆ H ₁₄	90 мин	МГФ-800-90
MgO	900	C ₆ H ₁₄	15 мин	МГФ-900-15
MgO	800	CH ₃ CN:C ₆ H ₆ = 1:9 (об.)	30 мин	N-МГФ-0.1

MgO	800	CH ₃ CN:C ₆ H ₆ = 1:1 (об.)	30 мин	N-МГФ-0.5
MgO	800	CH ₃ CN	30 мин	N-МГФ-1.0/ N-МГФ-А-800-30
MgO	800	CH ₃ CN	15 мин	N-МГФ-А-800-15
MgO	800	CH ₃ CN	60 мин	N-МГФ-А-800-60
MgO	800	CH ₃ CN	90 мин	N-МГФ-А-800-90
MgO	900	CH ₃ CN	15 мин	N-МГФ-А-900-15
MgO	900	CH ₃ CN	30 мин	N-МГФ-А-900-30
MgO	900	CH ₃ CN	60 мин	N-МГФ-А-900-60
MgO	900	CH ₃ CN	90 мин	N-МГФ-А-900-90
MgO	800	n-BuNH ₂	15 мин	N-МГФ-Б-800-15
MgO	800	n-BuNH ₂	30 мин	N-МГФ-Б-800-30
MgO	800	n-BuNH ₂	60 мин	N-МГФ-Б-800-60
MgO	800	n-BuNH ₂	90 мин	N-МГФ-Б-800-90
MgO	900	n-BuNH ₂	15 мин	N-МГФ-Б-900-15
MgO	900	n-BuNH ₂	30 мин	N-МГФ-Б-900-30
MgO	900	n-BuNH ₂	60 мин	N-МГФ-Б-900-60
MgO	900	n-BuNH ₂	90 мин	N-МГФ-Б-900-90
MgO	800	C ₅ H ₅ N	15 мин	N-МГФ-П-800-15
MgO	800	C ₅ H ₅ N	30 мин	N-МГФ-П-800-30
MgO	800	C ₅ H ₅ N	60 мин	N-МГФ-П-800-60
MgO	800	C ₅ H ₅ N	90 мин	N-МГФ-П-800-90
MgO	900	C ₅ H ₅ N	15 мин	N-МГФ-П-900-15
MgO	900	C ₅ H ₅ N	30 мин	N-МГФ-П-900-30
MgO	900	C ₅ H ₅ N	60 мин	N-МГФ-П-900-60
MgO	900	C ₅ H ₅ N	90 мин	N-МГФ-П-900-90
Mg,Co/MgO	750	C ₆ H ₁₄	5 ч	УНТ-750
Mg,Co/MgO	650	CH ₃ CN	5 ч	N-УНТ-650
Mg,Co/MgO	750	CH ₃ CN	5 ч	N-УНТ-750
Mg,Co/MgO	850	CH ₃ CN	5 ч	N-УНТ-850

*А – ацетонитрил, Б – н-бутиламин, П – пиридин.

2.3. Характеризация электролитов – ионных жидкостей

В качестве электролитов изучены две серии ионных жидкостей, отличающихся размером катиона: $N^+Me_4TFSI^-$, $N^+Et_4TFSI^-$, $N^+Bu_4TFSI^-$ и EMIMTFSI, BMIMTFSI (Рисунок 25). В рассматриваемых ИЖ содержание воды, которое контролировали при помощи кулонометрического титрования по Карлу-Фишеру, не превышало 50 ppm. В качестве органического растворителя при изучении электропроводности растворов ИЖ использовали ацетонитрил. Очистку CH_3CN проводили путём его кипячения над P_2O_5 в течение часа с последующей отгонкой и сбором фракции при температуре 81 – 82°C и сушкой над молекулярными ситами (КА, 3 Å) в течение 2 недель. После очистки все реагенты хранили в герметичном боксе в атмосфере аргона (содержание $H_2O < 1.0$ ppm, $O_2 < 1.5$ ppm).

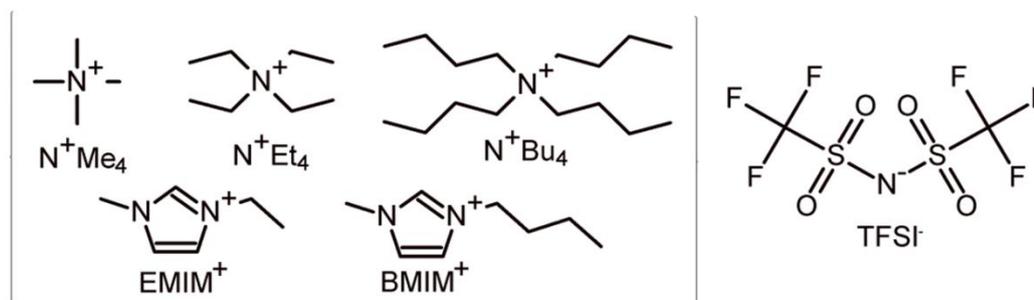


Рисунок 25 – Структуры ионных жидкостей.

Измерение удельной электропроводности ИЖ и их растворов в ацетонитриле проводили в стеклянной ячейке с двумя Pt-электродами ($S_{эл} = 1$ см²). Для расчёта константы ячейки использовали растворы хлорида калия (0.01 н, 0.02 н, 0.1 н, 1.0 н) с известной электропроводностью [165]. Удельную электропроводность определяли методом спектроскопии импеданса в интервале частот 0.01 – 200 кГц с амплитудой 10 мВ. Каждое измерение повторяли трижды. Значение удельной электропроводности ИЖ и их растворов в ацетонитриле рассчитывали как $\sigma = \sigma_{экс} \cdot k$, где $k = 0.5$ см⁻¹ – константа ячейки, а $\sigma_{экс}$ – усреднённое значение электропроводности, полученное в результате измерения. Для построения температурной зависимости $\sigma(T)$ измерение удельной электропроводности проводили при температурах 298 – 368 К (расплавы ИЖ при $T_{комн}$: EMIMTFSI, BMIMTFSI), 298 – 348 К (растворы ИЖ в CH_3CN) с шагом 5 К. Предварительно перед каждым измерением термостатировали ячейку в течение 10

минут. Обработку полученных зависимостей осуществляли с использованием программного обеспечения Origin Pro 8.5.1.

2.4. Монтаж и тестирование СК

Подготовка электродной пасты для нанесения: УНС, связующее PVDF и токопроводящая сажа, взятые в массовом соотношении 8:1:1, тщательно перетерли в агатовой ступке, к полученной смеси добавляли NMP до получения однородной пастообразной суспензии, которую далее перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 часов при комнатной температуре.

Полученную пасту наносили шпателем на токовый коллектор – Ni-пену ($d = 1$ см), предварительно обезжиренную этиловым спиртом, и сушили при 120 °С до постоянной массы для удаления NMP и примесей воды. После сушки электроды прокатывали на термовальцах. Такое прессование позволяет уменьшить контактное сопротивление между коллектором и нанесённым углеродным материалом.

Монтаж СК-сборок осуществляли в герметичном боксе по технологии «coin cell» (Рисунок 26). Предварительно симметричные электроды пропитывали раствором электролита – ИЖ в ацетонитриле. Концентрация ИЖ соответствовала концентрации, при которой удельная электропроводность растворов максимальна. Герметизацию собранных ячеек проводили в гидравлическом прессе, предназначенном для запечатывания СК-сборок типа «coin cell».



Рисунок 26 – Монтаж суперконденсатора по технологии «coin cell».

Характеризацию СК проводили с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), гальваностатического заряд – разряда (ГЗР), а также спектроскопии импеданса. Так как суперконденсатор состоит из двух симметричных электродов, то его ёмкость $C_{СК}$ рассчитывается как ёмкость двух последовательно

соединённых конденсаторов, имеющих ёмкость двойного электрического слоя, равную ёмкости одного электрода $C_{эл}$:

$$\frac{1}{C_{СК}} = \frac{1}{C_{эл_1}} + \frac{1}{C_{эл_2}} \quad (7)$$

В случае симметричного суперконденсатора $C_{эл_1} = C_{эл_2} = C_{эл}$. Таким образом, $C_{эл} = 2C_{СК}$. Отсюда удельная ёмкость электрода в расчёте на массу активного сухого вещества определяется как:

$$C_s = \frac{C_{эл}}{(m/2)} = \frac{2C_{СК}}{(m/2)} = \frac{4C_{СК}}{m} \quad (8)$$

где m – масса активного вещества на двух электродах.

Расчёт удельной ёмкости методом ЦВА проводили путём интегрирования площади развёртки, ограниченной вольт-амперными кривыми:

$$C_{ЦВА} = \frac{2 \int_{U_1}^{U_2} I(U) dU}{(U_2 - U_1)vm} \quad (9)$$

где v – скорость развёртки ($v = 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 1500$ мВ/с), $\Delta U = U_2 - U_1$ – разность потенциалов (В) ($\Delta U = 3$ В). Заряд – разрядные кривые регистрировали при плотности тока $i = 0.5, 1, 2, 5, 7$ и 10 А/г. Ёмкость электрода определяли как наклон кривой разряда:

$$C_{ГЗР} = \frac{4I}{m dV/dt} \quad (10)$$

Удельная энергия E (Втч/кг) и мощность P (кВт/кг) СК рассчитаны как:

$$E = \frac{C_{ЦВА} \times \Delta V^2}{8 \times 3.6} \quad (11)$$

$$P = \frac{E}{t/3.6} \quad (12)$$

2.5. Методы исследования

2.5.1. Термический анализ

Определение чистоты УНС проводили методом синхронного термического анализа (СТА), сочетающего в себе дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ) в атмосфере воздуха с использованием прибора NETZSCH STA 449 PC LUXX с подключенным в линию квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aoelos (СТА-МС). Калибровка прибора выполнена с

использованием навесок эталонных веществ (In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au) высокой чистоты с известными температурами и энтальпиями фазовых переходов. Реперными точками для калибровки по температуре были температуры начала эффектов плавления металлов, для калибровки по чувствительности – площади пиков плавления. Точность прибора в определении температуры $\pm 3\text{K}$, энтальпии $\pm 3\%$ в выбранных условиях проведения анализа (скорость нагрева, материал тиглей, тип газовой среды и скорости потоков газов). Для получения корректной линии потери веса в условиях эксперимента регистрировали базовую линию с двумя пустыми тиглями. Перед проведением анализа навеску образца массой 10 – 20 мг в корундовом тигле с крышкой помещали в прободержатель, расположенный в печи с нагревателем из карбида кремния. Измерения массы исследуемого образца относительно массы пустого тигля проводили при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха в интервале температур 30 – $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения «NETZSCH - analysis».

Наличие аморфного углерода определяли по участку падения массы до $400\text{ }^\circ\text{C}$ [95]. Установлено, что содержание аморфной фазы в МГФ и N-МГФ незначительно (Рисунок 27). При этом небольшая ступень падения массы в интервале до $200\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует удалению адсорбированной воды с поверхности материала при нагревании. Напротив, в полученных в данной работе УНТ и N-УНТ содержание аморфной фракции выше и достигает 4 – 6 масс. %. С целью удаления аморфных примесей УНТ и N-УНТ отжигали при $350\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Чистоту материала после отжига контролировали повторным термическим анализом (Рисунок 28).

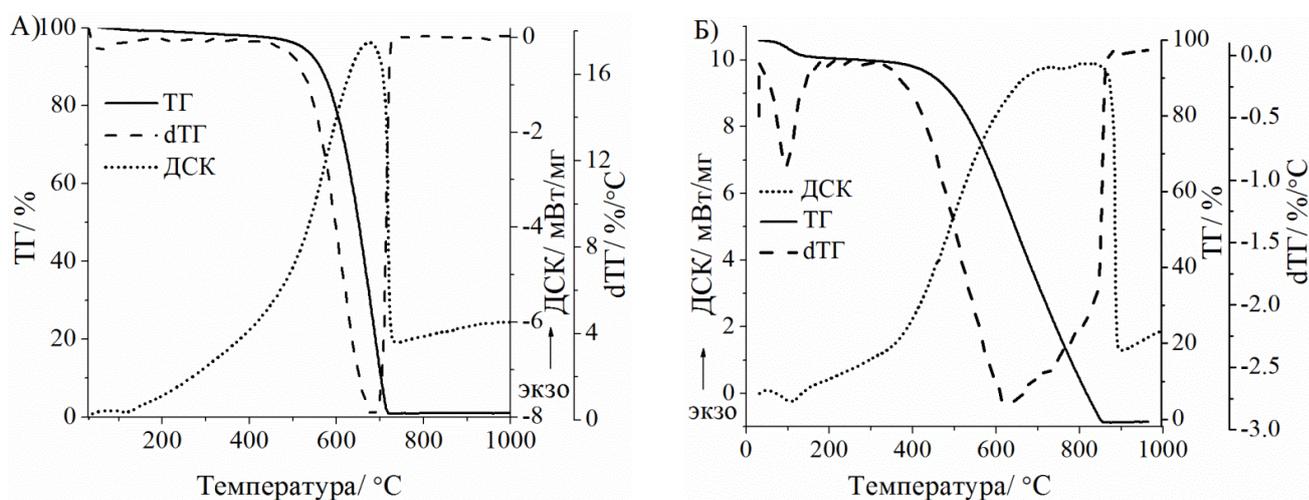


Рисунок 27 – ТГ, ДСК, dТГ – кривые МГФ-800-30 (а) и N-МГФ-А-800-30 (б).

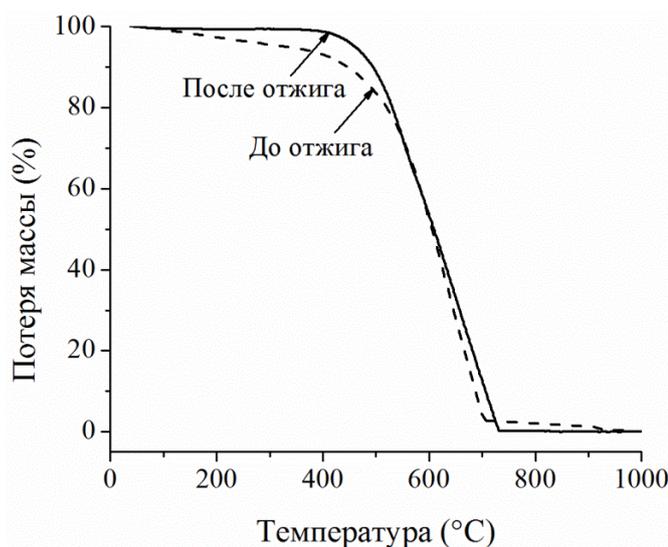


Рисунок 28 – Кривые потери массы N-УНТ-750 до (а) и после отжига на воздухе (б).

С целью минимизации влияния следовых количеств кислорода в аргоне, поступающего в камеру анализатора, на термограммы и кривые десорбции в ходе изучения механизма термической деградации (раздел 3.3.2) использовали методику, основанную на проведении двойного нагрева [92]: изучаемый образец нагревали до 1200 °С в инертной атмосфере, затем охлаждали до комнатной температуры и, не вынимая образец из камеры прибора, повторяли данную процедуру. Полученные в результате второго нагрева зависимости ионного тока, приведённые на единицу массы образца, вычитали из данных первого нагрева.

2.5.2. Электронная микроскопия

Морфологию УНС изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JEOL JSM-6390LA. Исследуемый материал (менее 1 мг) наносили на двухсторонний токопроводящий углеродный скотч, предварительно приклеенный на медно-цинковый прободержатель, и вакуумировали в камере микроскопа до остаточного давления 10^{-6} мм. рт. ст. Микрофотографии регистрировали при ускоряющем напряжении 20 – 25 кВ и фокусном расстоянии 8 – 12 мм.

Структурные особенности УНС исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEOL JEM 2100 F UHR/Cs, снабженного анализатором спектров энергетических потерь электронов (EELS), а также корректором и хроматическими aberrациями (Cs). Пробоподготовка образца включала его диспергирование в этаноле в ультразвуковой ванне «Сапфир»

(«НПО Сапфир») в течение 5 минут. Далее каплю полученной суспензии наносили на медную сетку, покрытую полимером. Регистрацию микрофотографий ПЭМ проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ.

2.5.3. Низкотемпературная адсорбция азота

Изучение пористых характеристик УНС проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе поверхности «Autosorb-1C/MS/TPR» («Quantachrome Inc.»). Перед проведением исследования образцы дегазировали при 250 °С в течение 3 часов. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения анализатора. Значения удельной площади поверхности рассчитывали согласно модели BET, распределение пор по размерам – ВЖН и DFT. Общий объём пор определяли по участку насыщения изотерм при $P/P^\circ = 0.99$.

2.5.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Изучение состава поверхности УНС, типа и содержания функциональных групп, присутствующих на углеродной поверхности, проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Спектры РФЭС регистрировали 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). Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения CasaXPS и Origin Pro 8.5.1.

2.5.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на микроскопе “LABRAM HR 800 UV”, снабжённым монохроматором. Регистрацию спектров образцов проводили с использованием дифракционной решётки 2400 штрихов/мм и штатного 100X объектива. Время накопления интенсивности спектра составляло 50 мс. В качестве источника возбуждения спектра использовали газовый аргоновый лазер мощностью ~5 мВт (длина волны 514.5 нм) с водяным охлаждением. КР спектры каждого образца регистрировали пять раз с разных участков для определения стандартного отклонения и получения достоверных значений.

Математический анализ полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Origin Pro 8.5.1 и четырёхпараметрической модели [166] для характеристики МГФ и N-МГФ и пятипараметрической [131] – для УНТ-750 и N-УНТ. КР-спектры полученных материалов разложены в области первого порядка 800 – 2000 см^{-1} с выделением следующих компонент: D4 (1150–1200 см^{-1}), D1 (1350–1380 см^{-1}), D3 (1490–1520 см^{-1}), G (1590–1610 см^{-1}) и D2 (1600 – 1620 см^{-1}). В четырёхпараметрической модели линии D4, D1 и D3 описаны с использованием профиля Gaussian, а G-линии – с использованием Pseudo-Voigt (Рисунок 29, а). В пятипараметрической модели анализ компонентов проведён функцией Lorentz (Рисунок 29, б). Отнесение линий подробно рассмотрено в главе 1.5.4. Выбор модели обусловлен структурным различием МГФ и N-МГФ. При этом возникновение линии D2 связано с ассиметричной дыхательной модой в малых графеновых кластерах, наличие которых приводит к сдвигу G-линии в область больших волновых чисел, в результате чего происходит сильное перекрытие линий D2 и G, приводящее к появлению в КР спектрах МГФ одной объединённой полосы в области 1590 – 1620 см^{-1} [166].

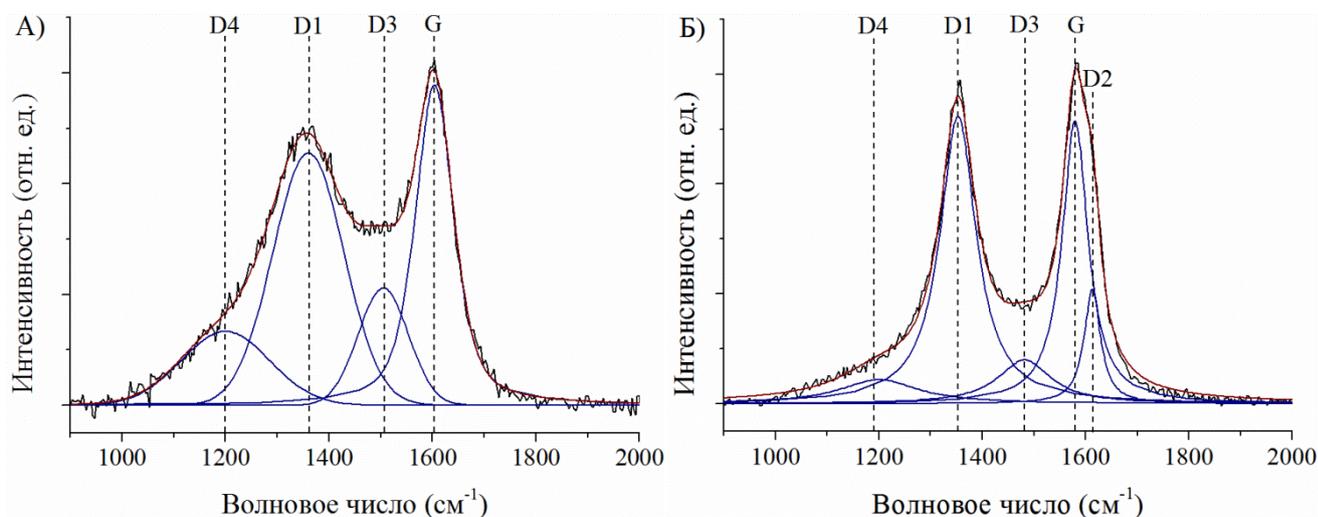


Рисунок 29 – Деконволюция КР-спектра образца МГФ-А-800-15 (а) и УНТ-750 (б).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Транспортные свойства ионных жидкостей

3.1.1. Концентрационная зависимость электропроводности растворов ионных жидкостей

Рассматриваемые в данной работе ИЖ представляют собой твёрдые порошки ($N^+Me_4TFSI^-$, $N^+Et_4TFSI^-$, $N^+Bu_4TFSI^-$), а также вязкие жидкости (EMIMTFSI, BMIMTFSI) при комнатной температуре. С целью улучшения электропроводящих свойств ИЖ в качестве электролитов использовали их растворы в ацетонитриле [167]. Использование ацетонитрила в качестве растворителя обусловлено его высокой электрохимической стабильностью, низкими значениями плотности и вязкости [168]. В работе [169] показано, что среди органических растворителей ацетонитрил обеспечивает наивысшую электропроводность 1.0 М раствора $N^+Et_4TFSI^-$ (~46 мСм/см при 25 °С), в отличие от 1,2-диметоксиэтана (~17 мСм/см), тетрагидрофурана (~10 мСм/см), DMSO (~9 мСм/см), γ -бутиролактона (~8 мСм/см), пропиленкарбоната (~5 мСм/см). Несмотря на то, что большинство рассматриваемых растворителей характеризуется высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости, вязкость ацетонитрила наименьшая ($\eta = 0.341$ сП [170]). Следовательно, CH_3CN улучшает процессы сольватации и диссоциации ионов ИЖ, повышая электропроводность их растворов.

Анализ полученных значений удельной электропроводности растворов ИЖ в CH_3CN (Рисунок 30) проводили с использованием четырёхпараметрического уравнения Кастеля-Амиса [171], которое широко применяется для исследования электропроводности систем на основе неводных электролитов [172–174]:

$$\sigma = \sigma_{max} \left(\frac{x_1}{x_{1,max}} \right)^n \exp \left[m \left(x_1 - x_{1,max} \right)^2 - n \left(\frac{x_1 - x_{1,max}}{x_{1,max}} \right) \right] \quad (13)$$

где σ_{max} – наибольшее значение удельной электропроводности раствора и соответствующая ему мольная доля ИЖ x_{max} , n и m – параметры аппроксимации (Таблица 5). Установлено, что значения σ_{max} и x_{max} уменьшаются с ростом размера катиона. Так, согласно модели Робинсона – Стокса [170], эффективный радиус катионов N^+Me_4 , N^+Et_4 и N^+Bu_4 составляет 0.347, 0.400 и 0.494 нм соответственно. Так как

электропроводность пропорциональна мобильности ионов, наблюдаемые зависимости обусловлены большей вязкостью, возникающей за счёт ван-дер-ваальсовых взаимодействий между длинными алкильными цепями катионов [175]. Как результат, x_{max} сдвигается в сторону меньших значений мольных долей с ростом размера катиона (Таблица 5).

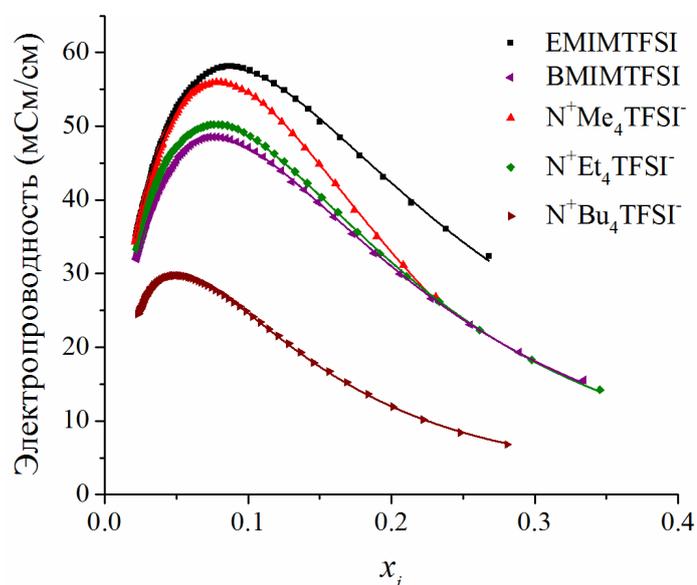


Рисунок 30 – Удельная электропроводность растворов ИЖ в ацетонитриле.

Таблица 5 – Параметры уравнения Кастеля-Амиса ($R^2 \geq 0.998$).

ИЖ	x_{max}	σ_{max} , мСм/см	m	n
$N^+Me_4TFSI^-$	0.080 ± 0.001	55.91 ± 0.03	2.315 ± 0.470	0.837 ± 0.006
$N^+Et_4TFSI^-$	0.077 ± 0.001	50.24 ± 0.05	5.587 ± 0.246	0.829 ± 0.005
$N^+Bu_4TFSI^-$	0.051 ± 0.001	29.81 ± 0.02	14.435 ± 0.539	0.803 ± 0.007
EMIMTFSI	0.087 ± 0.002	57.91 ± 0.02	6.214 ± 0.294	0.846 ± 0.005
BMIMTFSI	0.077 ± 0.001	48.43 ± 0.02	5.923 ± 0.249	0.827 ± 0.004

Установлено, что использование ацетонитрила значительно повышает электропроводность EMIMTFSI и BMIMTFSI с 9.15 мСм/см [172] до 57.91 ± 0.02 мСм/см и с 4.0 [176] мСм/см до 48.43 ± 0.02 мСм/см соответственно, в то время как наибольшие значения электропроводности растворов EMIMTFSI в γ -бутиролактоне и BMIMTFSI в пропилен карбонате не превышали 19.37 мСм/см [172] и 13.0 мСм/см [177] при 298.15 К.

3.1.2. Температурная зависимость электропроводности растворов ионных жидкостей

Температурную зависимость электропроводности ИЖ анализировали с использованием уравнений Аррениуса, Вогеля-Фулчера-Таммана (ВФТ) для стеклообразующих жидкостей и уравнения Литовица для ассоциированных ИЖ. Мольная доля ИЖ в растворах ацетонитрила соответствовала x_{max} (Таблица 5).

Согласно уравнению Аррениуса электропроводность ИЖ увеличивается с ростом температуры по следующему закону:

$$\sigma(T) = A_{\sigma}^A \exp^{-E_a^A/RT} \quad (14)$$

где A_{σ}^A – предэкспоненциальный множитель, соответствующий значению электропроводности при бесконечной температуре, E_a^A – энергия активации электропроводности и R – универсальная газовая постоянная. Рассчитанные параметры аппроксимации электропроводности ИЖ и их растворов представлены в Таблице 6. При реализации прыжкового механизма электропроводности зависимость $\ln\sigma-1/T$, как правило, линейна [178–180]. В этом случае в уравнении Аррениуса параметр A_{σ}^A может рассматриваться как величина, характеризующая вероятность такого прыжка, а E_a^A как энергия переноса иона из исходного в вакантное состояние [178]. 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 (Рисунок 31). Наблюдаемое отклонение от аррениусовской прямой в случае чистых ИЖ может быть обусловлено ион-ионными и/или ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями [181]. В случае бинарных систем добавление ацетонитрила приводит к росту мобильности ионов ИЖ и, следовательно, повышению электропроводности и снижению значений энергии активации растворов по сравнению с чистыми ИЖ (Таблица 6). 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 [182]. 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.

Таблица 6 – Параметры аппроксимации температурной зависимости электропроводности ИЖ и их растворов в CH₃CN методом Аррениуса.

ИЖ	A_{σ}^A , мСм/см	E_a^A , кДж/моль	R ²
Без добавления ацетонитрила			
EMIMTFSI	13743 ± 1443	18.2 ± 0.3	0.9971
BMIMTFSI	23358 ± 2861	21.7 ± 0.4	0.9974
Растворы ИЖ в ацетонитриле			
N ⁺ Me ₄ TFSI ⁻	882 ± 25	7.1 ± 0.1	0.9987
N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	840 ± 12	7.5 ± 0.1	0.9998
N ⁺ Bu ₄ TFSI ⁻	639 ± 10	8.1 ± 0.1	0.9997
EMIMTFSI	795 ± 8	6.9 ± 0.1	0.9999
BMIMTFSI	805 ± 11	7.3 ± 0.1	0.9997

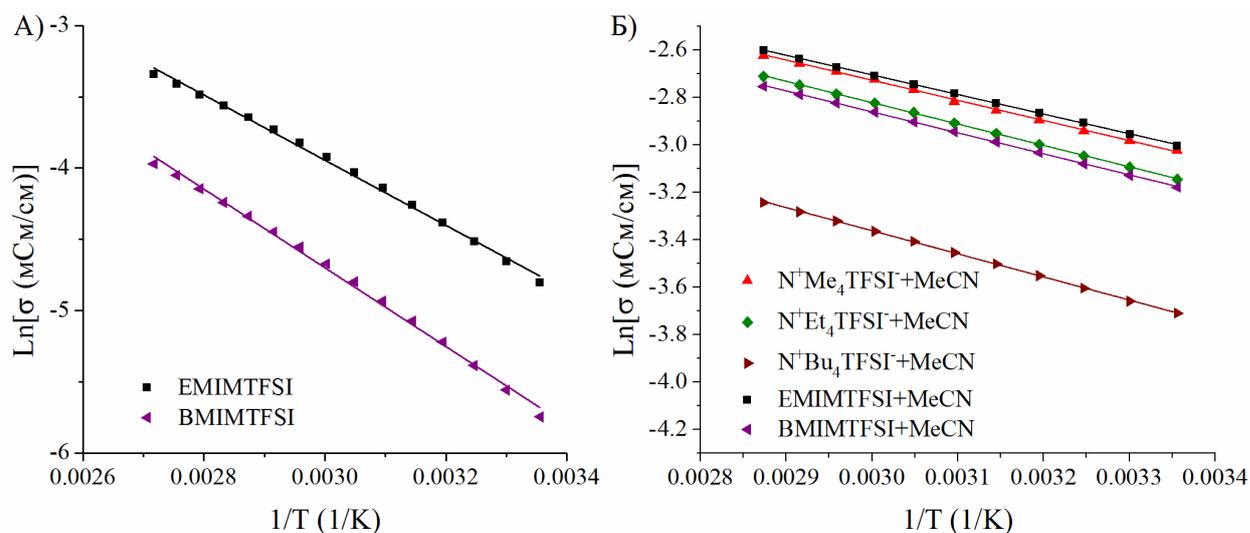


Рисунок 31 – Аппроксимация методом Аррениуса кривых электропроводности ИЖ (а) и их растворов в ацетонитриле (б).

В отличие от уравнения Аррениуса, двухпараметрическое уравнение Литовица [183] основано на допущении, что энергия активации представляет собой функцию сильного ван-дер-ваальсового взаимодействия в жидкости. При использовании данного подхода величина E_a^L выражается как $E_a^L = B_L/T^2$, где B_L соответствует константе, эквивалентной энергии активации. Таким образом, температурная зависимость электропроводности описывается следующим уравнением:

$$\sigma(T) = A_{\sigma}^L \exp^{-B_L/RT^3} \quad (15)$$

Аппроксимация температурной зависимости электропроводности с использованием метода Литовица показана на Рисунке 32. Установлено (Таблица 7), что рассчитанные значения параметра B_L в растворах ниже, чем в случае чистых ИЖ. Кроме того, величина B_L падает с уменьшением размера катиона. Подобная зависимость энергии активации от размера алкильного заместителя для гомологического ряда чистых ИЖ имидазолиевого типа ранее была показана в работе [184].

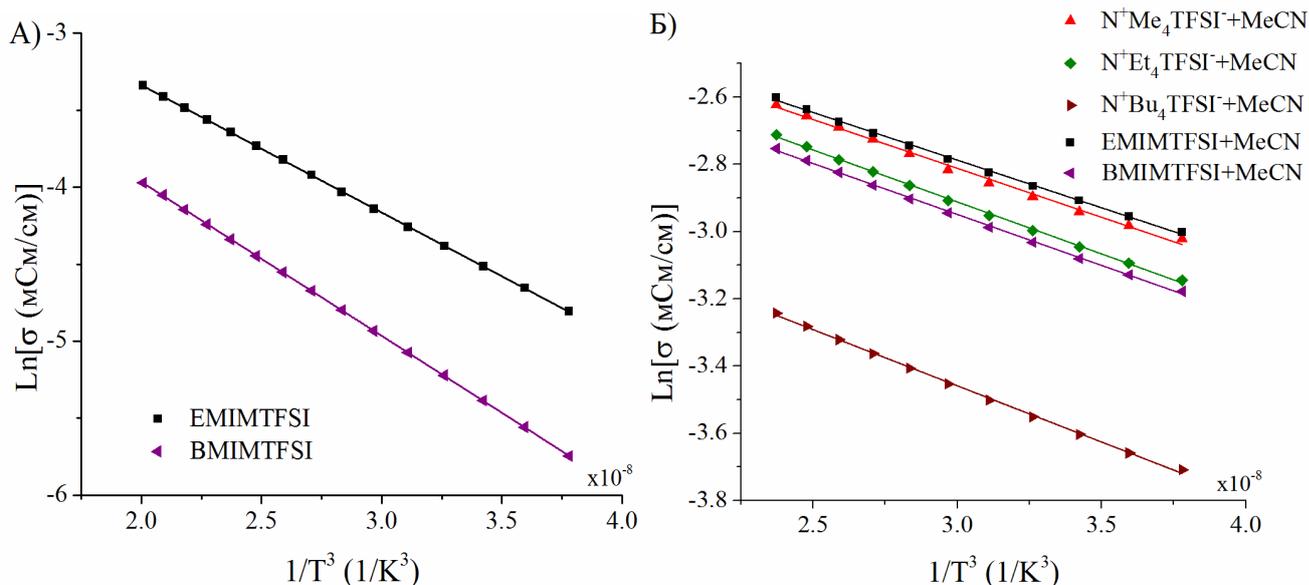


Рисунок 32 – Аппроксимация методом Литовица кривых электропроводности ИЖ (а) и их растворов в ацетонитриле (б).

Таблица 7 – Параметры аппроксимации температурной зависимости электропроводности ИЖ методом Литовица.

ИЖ	A_{σ}^L , мСм/см	B_L , кДж·К ² /моль	R ²
Без добавления ацетонитрила			
EMIMTFSI	187 ± 1	689271 ± 900	0.9999
BMIMTFSI	140 ± 1	831621 ± 1596	0.9999
Растворы ИЖ в ацетонитриле			
N ⁺ Me ₄ TFSI ⁻	145 ± 3	245074 ± 5203	0.9957
N ⁺ Et ₄ TFSI ⁻	139 ± 2	259273 ± 2820	0.9989
N ⁺ Bu ₄ TFSI ⁻	87 ± 1	280438 ± 2984	0.9989

EMIMTFSI	145 ± 2	237760 ± 2983	0.9985
BMIMTFSI	131 ± 1	254174 ± 2551	0.9991

Температурную зависимость электропроводности чистых ИЖ и их растворов в ацетонитриле (Рисунок 33) также изучали с использованием эмпирического уравнения Вогеля-Фулчера-Таммана, которое широко применяется для характеристики транспортных свойств стеклообразующих жидкостей [172,175,185–188]:

$$\sigma(T) = A_{\sigma}^{VFT} \exp^{-B_{VFT}/(T-T_0)} \quad (16)$$

где A_{σ}^{VFT} , B_{VFT} и T_0 соответствуют параметрам аппроксимации (Таблица 8). Предэкспоненциальный множитель A_{σ}^{VFT} равен предельному значению электропроводности, которое пропорционально концентрации носителей заряда. Величина B_{VFT} (в К) связана с энергией активации как $E_a^{VFT} = B_{VFT}R$ (кДж/моль) [177]. «Температура Вогеля» T_0 соответствует температуре, при которой прекращается любое движение ионов [180,189]. Физическое значение параметра T_0 может быть объяснено с точки зрения теории Адама – Гиббса [190]. Согласно [190], T_0 является температурой, при которой конфигурационная энтропия переохлаждённой жидкости становится равной нулю. Напротив, температура стеклования T_g определяется как температура, при которой значения вязкости и электропроводности жидкости достигают 10^{12} Па·с [191] и 10^{-12} См/м [175] соответственно, либо время релаксации системы превышает 100 с [175], при этом, в отличие от T_0 , при температуре T_g в рассматриваемой жидкости могут происходить незначительные изменения конформационных состояний. В этом случае параметр T_0 может рассматриваться как «идеальная» температура стеклования, при которой транспортные свойства переохлаждённой жидкости полностью исчезают. Так как ионные жидкости могут образовывать ассоциаты, то перенос заряда осуществляется вследствие сегментарного движения молекул. В этом случае сегментарное движение приводит к разрушению координационной сферы сольватированного иона, формируя «свободный объём», в который диффундируют ионы под действием электрического поля [179]. В работе [192] показано, что количество молекул, входящих в состав одного кластера, увеличивается при уменьшении температуры и становится постоянным вблизи температуры стеклования. Установлено, что рассчитанная по уравнению ВФТ энергия активации увеличивается с ростом длины алкильной цепи, коррелируя с данными, полученными на основе уравнений Аррениуса и Литовица. Подобное влияние размера

катиона на значение энергии активации ранее показано в литературе для серий ИЖ имидазолиевого ряда с анионами BF_4^- [175] и Tf_2N^- [184,185].

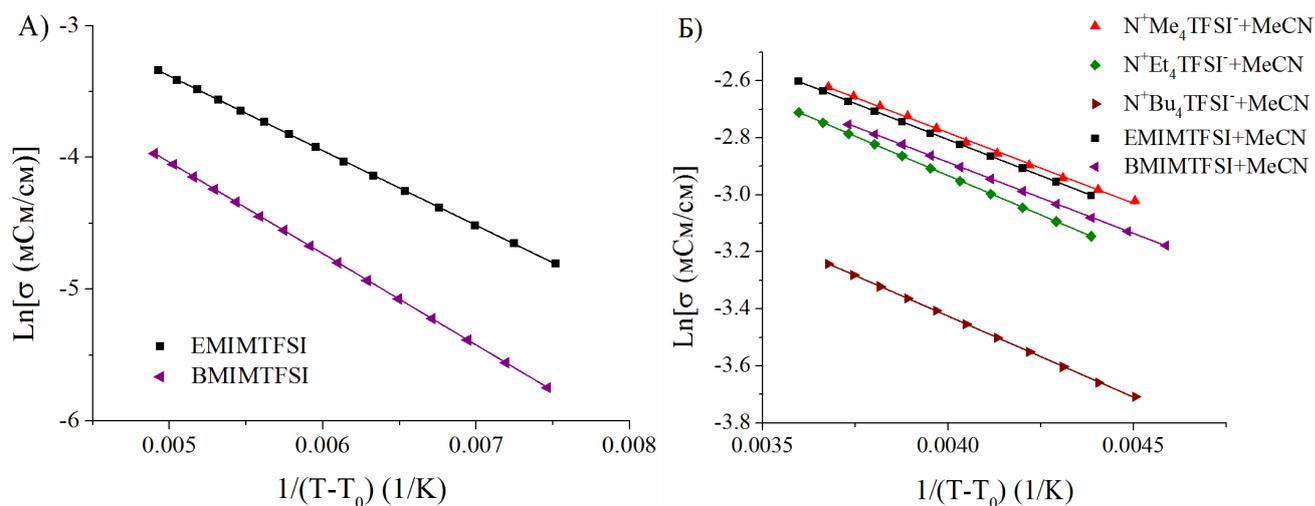


Рисунок 33 – Аппроксимация методом Вогеля-Фулчера-Таммана кривых электропроводности ИЖ (а) и их растворов в ацетонитриле (б).

Таблица 8 – Параметры аппроксимации температурной зависимости электропроводности ИЖ методом Вогеля-Фулчера-Таммана.

ИЖ	A_{σ}^{VFT} , мСм/см	B_{VFT} , К	E_a^{VFT} , кДж/моль	T_0 , К	R^2
Без добавления ацетонитрила					
EMIMTFSI	583 ± 27	569 ± 16	4.7 ± 0.1	165 ± 2	0.9999
BMIMTFSI	563 ± 31	692 ± 19	5.8 ± 0.2	164 ± 2	0.9999
Растворы ИЖ в ацетонитриле					
$\text{N}^+\text{Me}_4\text{TFSI}^-$	552 ± 26	497 ± 47	4.1 ± 0.4	76 ± 14	0.9987
$\text{N}^+\text{Et}_4\text{TFSI}^-$	482 ± 47	551 ± 49	4.6 ± 0.4	70 ± 11	0.9999
$\text{N}^+\text{Bu}_4\text{TFSI}^-$	315 ± 41	568 ± 65	4.7 ± 0.5	76 ± 14	0.9999
EMIMTFSI	548 ± 52	524 ± 53	4.4 ± 0.4	70 ± 17	0.9999
BMIMTFSI	411 ± 29	600 ± 34	5.0 ± 0.3	80 ± 8	0.9999

Добавление ацетонитрила к чистым ИЖ (EMIMTFSI, BMIMTFSI) приводит к снижению значений B_{VFT} и увеличению электропроводности данных систем. Рост скорости носителей заряда в ацетонитрильных растворах обуславливается снижением доли взаимодействий между ионами ИЖ. Подобные зависимости показаны ранее для бинарных смесей ИЖ имидазолиевого ряда с алкильными заместителями различной длины в γ -бутиролактоне [172]. В работе [177] изучены термодинамические свойства

растворов ИЖ (BMIMBF₄, BMIMTFSI, Py₁₄TFSI) в пропиленкарбонате. Установлено [177], что сольватация катиона BMIM⁺ молекулами растворителя выше, в отличие от Py₁₄⁺, вследствие чего энергии активации для BMIMBF₄, BMIMTFSI больше значения, рассчитанного для Py₁₄TFSI.

Как правило, параметр T_0 определяют на основе температурной зависимости электропроводности [177,180,185,193–196] и вязкости [184,185,193,195,197,198]. Так, в работе [184] значения T_0 рассчитывали, используя данные вязкости для ИЖ, и полученный параметр T_0 фиксировали в уравнении при аппроксимации температурной зависимости электропроводности. Однако, как показано в работах [187,193,195], значения T_0 не зависят от используемого массива данных. Так, величины T_0 , рассчитанные на основе данных электропроводности и вязкости, оказались практически одинаковы [187,193–195]. Согласно Таблице 8, значения T_0 близки друг другу в пределах одного гомологического ряда ИЖ. При этом температуры T_0 , определённые для растворов ИЖ в ацетонитриле, ниже по сравнению с данными, полученными для чистых ИЖ. Меньшие значения T_0 в растворе указывают на то, что добавление к ионной жидкости ацетонитрила приводит к увеличению «свободного объёма» в рассматриваемой системе. Подобная зависимость ранее показана для ИЖ имидазольного типа с различными анионами [177,185,187,195]: увеличение длины алкильной цепи в гомологическом ряду не оказывало влияния на значения T_0 .

Значения энергий активации, рассчитанные с использованием уравнения Аррениуса, выше энергий активации, определённых методом ВФТ, предположительно, вследствие различия механизмов переноса заряда, лежащих в основе каждой модели. Подход ВФТ рассматривает взаимодействие между ассоциированными парами катион – анион, и энергия переноса носителя заряда определяется ближайшим окружением иона, совершающего перескок. В случае ионной жидкости при температуре, близкой к температуре стеклования, такой мобильный ион окружён кластерами, состоящими из нескольких молекул, а перенос заряда может осуществляться посредством прыжка иона от одного кластера к другому подобно механизму Гротгуса [199] (Рисунок 34). Согласно уравнению Аррениуса, ионы неассоциированы и энергия активации рассматривается как энергия, необходимая для переноса заряда в вакантное положение.

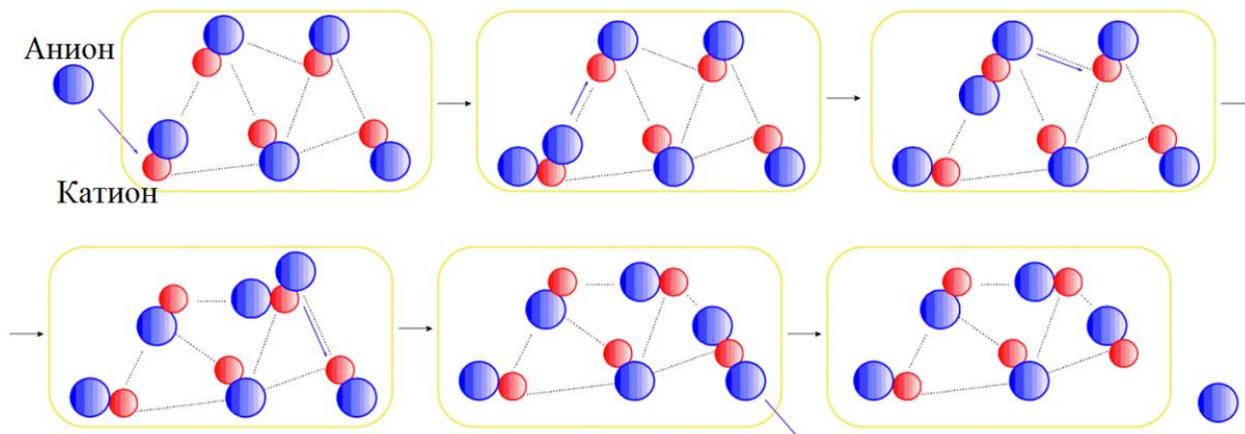


Рисунок 34 – Схема переноса носителя заряда при реализации механизма электропроводности Гротгуса.

На Рисунке 35 показаны корреляции между параметрами E_a и A_σ , определённые для растворов ИЖ в ацетонитриле. Установлено, что в рамках модели ВФТ (Рисунок 35, в) наблюдается чёткая линейная зависимость $A_\sigma^{VFT} - E_a^{VFT}$ в гомологическом ряду тетраалкиламмонийных ИЖ с симметричным катионом $N^+Me_4 - N^+Et_4 - N^+Bu_4$. В отличие от подходов Литовица и ВФТ, метод Аррениуса не позволяет определить предельную электропроводность с высокой точностью, поскольку не учитывает возможную ассоциацию между ионами в чистой ИЖ и в ацетонитрильных растворах.

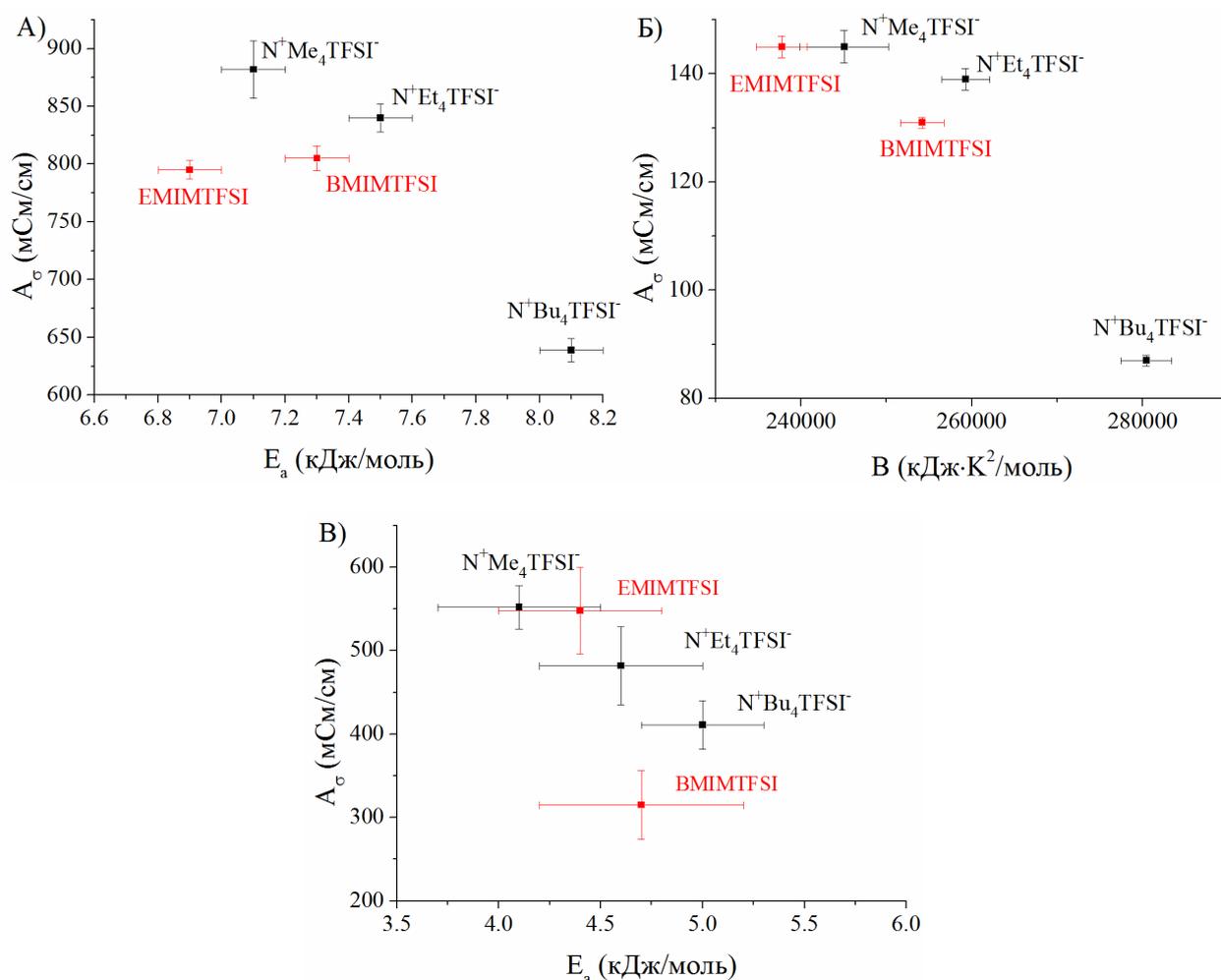


Рисунок 35 – Корреляции между параметрами аппроксимации A_σ и E_a , определённые для растворов ИЖ в ацетонитриле с использованием уравнений Аррениуса (а), Литовица (б) и ВФТ (в).

3.2. Влияние пористой структуры малослойных графитовых фрагментов (МГФ) на ёмкостные характеристики СК

3.2.1. Физико-химическая характеристика МГФ

Физико-химические параметры МГФ контролировали путём варьирования продолжительности синтеза материалов [200,201]. Методом ПЭМ (Рисунок 36) показано, что МГФ повторяют форму темплата MgO и представляют собой стопку нескольких графеновых слоёв, изогнутых по краям. 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), указывая на увеличение числа графеновых плоскостей. Напротив, форма полученных частиц, а также их морфология не зависят от длительности и температуры синтеза.

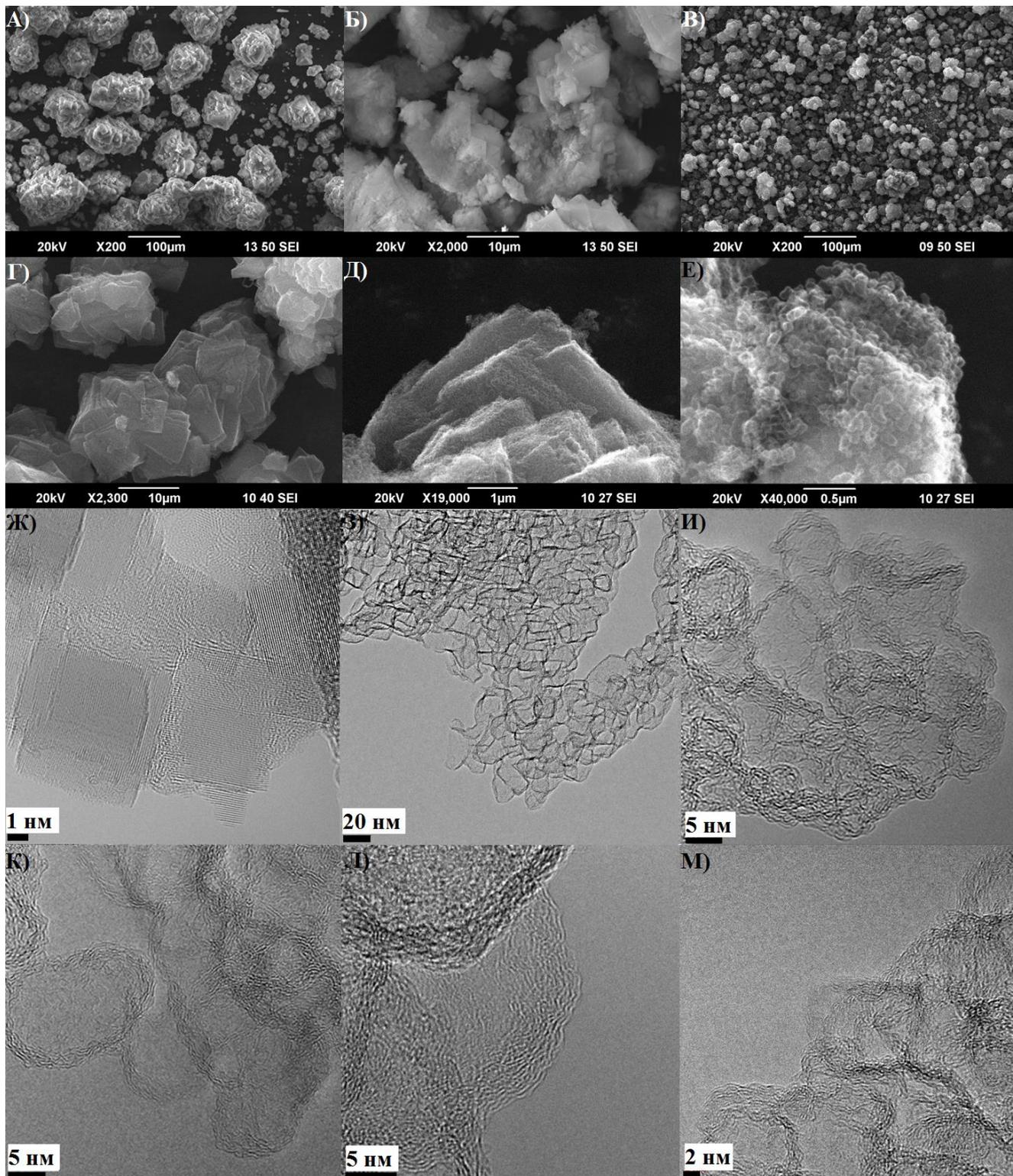


Рисунок 36 – Микрофотографии СЭМ темплата MgO (а, б) и МГФ-800-15 (в – е).
 Микрофотографии ПЭМ темплата MgO (ж), МГФ-800-15 (з, и), МГФ-800-30 (к), МГФ-
 800-90 (л) и МГФ-900-15 (м).

Образование структурных дефектов изучено методом КР-спектроскопии (Таблица 9). Путём математической обработки КР-спектров полученных материалов (Рисунок 29, а) установлено, что отношение линий S_{D1}/S_G растёт в ряду образцов МГФ-800-15/МГФ-

900-15 – МГФ-800-30 – МГФ-800-60 – МГФ-800-90, указывая на увеличение разупорядоченности графеновых слоёв [166]. Предположительно, образование графеновых слоёв сопровождается появлением дефектов внутри отдельно взятой углеродной плоскости, которые приводят к появлению большего числа дефектов в последующих последовательно осаждаемых слоях. Уменьшение отношения S_{D3}/S_G с ростом времени синтеза указывает на снижение турбостратного характера упаковки графеновых плоскостей [121,202]. Напротив, отношение S_{D4}/S_G , которое характеризует наличие полиеновых фрагментов [203], практически не меняется вследствие того, что при высокой температуре образующие неструктурированные формы углерода графитизируются в процессе синтеза. Повышение температуры синтеза с 800 °С до 900 °С позволяет получать менее дефектные структуры.

Таблица 9 – Данные КР-спектроскопии МГФ.

УНС	S_{D1}/S_G	S_{D3}/S_G	S_{D4}/S_G
МГФ-800-15	1.10 ± 0.13	0.45 ± 0.10	0.24 ± 0.03
МГФ-800-30	1.11 ± 0.15	0.44 ± 0.07	0.24 ± 0.03
МГФ-800-60	1.20 ± 0.09	0.34 ± 0.09	0.22 ± 0.02
МГФ-800-90	1.22 ± 0.10	0.33 ± 0.07	0.25 ± 0.03
МГФ-900-15	1.06 ± 0.03	0.42 ± 0.06	0.27 ± 0.09

Химический состав МГФ изучен методом РФЭС. Общая концентрация кислорода уменьшается с увеличением времени синтеза с 2.1 ат. % (МГФ-800-15) до 1.0 ат. % (МГФ-800-90). Незначительное содержание кислорода на поверхности материала (Таблица 10) может быть связано с образованием кислородсодержащих групп, формирующихся в местах локализации дефектов (вакансий, краевых атомы и т.д.). Метод низкотемпературной азотной порометрии использован для характеристики текстурных характеристик полученных материалов.

Таблица 10 – Текстуальные параметры МГФ.

УНС	$O_{РФЭС}$, ат, %	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}^a$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}^a$	V_{DFT} , $\text{см}^3/\text{г}^a$	S_{DFT} , $\text{м}^2/\text{г}^b$	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}^b$
МГФ-800-15	2.1	0.15	2.38	2.53	1770	1720
МГФ-800-30	1.3	0.05	2.82	2.87	1200	1230
МГФ-800-60	1.6	0.00	3.14	3.14	870	900

МГФ-800-90	1.0	0.00	2.34	2.34	630	660
МГФ-900-15	1.6	0.00	2.19	2.19	530	590

^a Общий бѐм пор (V_{DFT}), бѐм микро- ($V_{\text{микро}}$) и мезопор ($V_{\text{мезо}}$), удельная поверхность (S_{DFT}) рассчитаны согласно методу DFT.

^b Удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) определена согласно методу ВЕТ.

Комбинация изотерм адсорбции – десорбции II и IV типов (Рисунок 37) соответствует макро- и мезопористым материалам соответственно [204]. Появление резкого скачка на ветви десорбции МГФ-800-15 в интервале $p/p^0 = 0.4-0.5$ указывает на наличие пор типа «бутылочное горлышко» с узким диаметром, меньшим критического размера (5 – 6 нм для молекул N_2 [204]). С увеличением времени синтеза вклад кавитации падает и полностью исчезает в изотермах МГФ-800-60 и МГФ-800-90. Вероятно, «наночешуйки», входящие в состав МГФ-800-15, не являются достаточно жѐсткими, так как количество слоѐв невелико. Таким образом, их деформация под воздействием друг друга приводит к получению более компактного материала с бѐльшей площадью контакта между графеновыми плоскостями и, как следствие, возникновению значительных коллективных эффектов, таких как «бутылочное горлышко». При увеличении времени синтеза образуются более плотные и, как результат, более жѐсткие частицы МГФ. Площадь контакта между ними уменьшается и поры становятся доступнее, снижая вклад коллективных эффектов в изотерму. Данный вывод подтверждается ростом общего бѐма пор при увеличении продолжительности синтеза МГФ с 15 до 60 минут (Таблица 10). Уменьшение бѐма пор при более высоких временах синтеза (90 минут) связано с ростом массы каждой частицы МГФ без значительных изменений в размере и форме. Следует отметить, что МГФ-800-15 и МГФ-800-30 содержат незначительную долю микропор, которые полностью исчезают в МГФ-900-15, МГФ-800-60 и МГФ-800-90. Кроме того, в состав изученных МГФ не входят узкие поры (<1 нм), которые, как известно, препятствуют переносу крупных ионов электролита вглубь пор материала электрода [144].

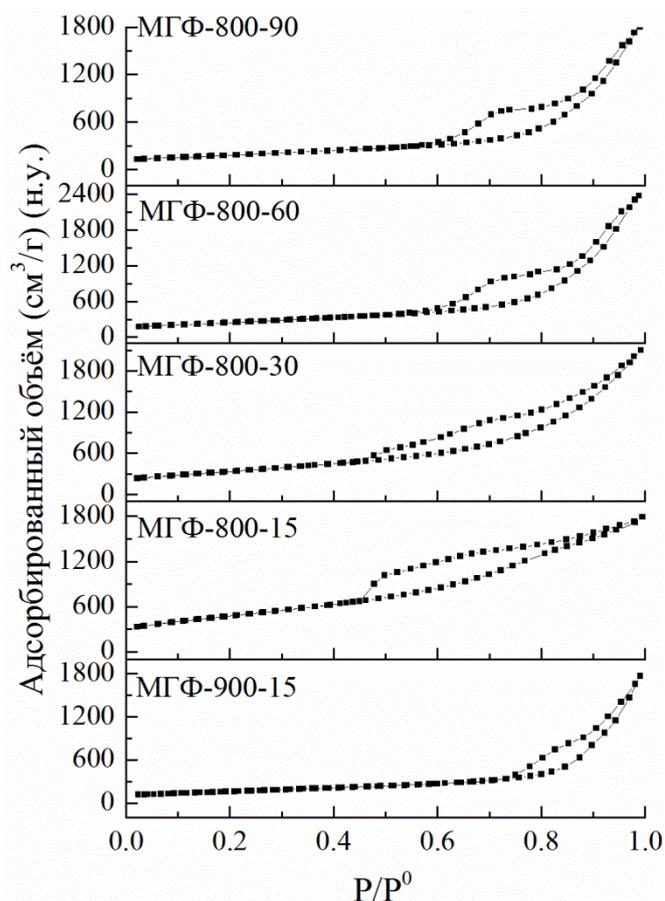


Рисунок 37 – Изотермы низкотемпературной адсорбции – десорбции азота для МГФ.

3.2.2. Суперконденсаторные сборки на основе МГФ

Форма вольт-амперных кривых СК на основе МГФ и $1.2 \text{ M N}^+\text{Et}_4\text{TFSI}^-$ (Рисунок 38) приближена к прямоугольной форме, характерной для СК, в которых механизм накопления заряда реализуется за счёт образования двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит [205,206]. Незначительные отклонения от прямоугольной формы кривых ЦВА, наблюдаемые при увеличении скорости сканирования с 5 до 1500 мВ/с, обусловлены диффузионными ограничениями, возникающими при движении иона электролита вглубь пор. В частности, рост скорости циклирования приводит к снижению времени, в течение которого ион электролита участвует в образовании ДЭС. Таким образом, часть пор, особенно пор сложной морфологии, становится недоступной для ионов электролита, которые не успевают проникнуть к углеродной поверхности.

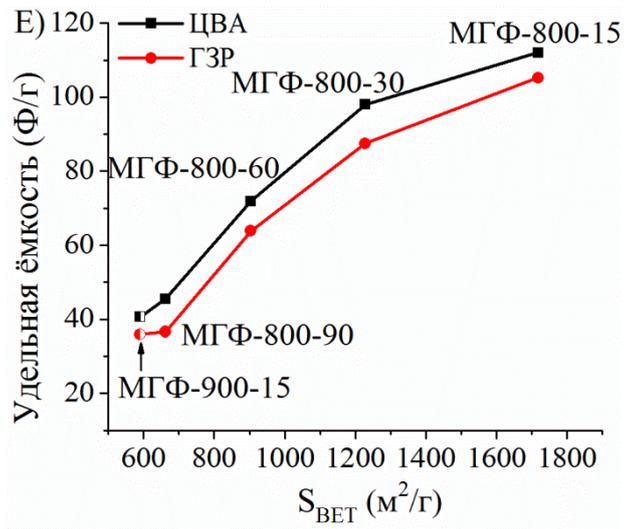
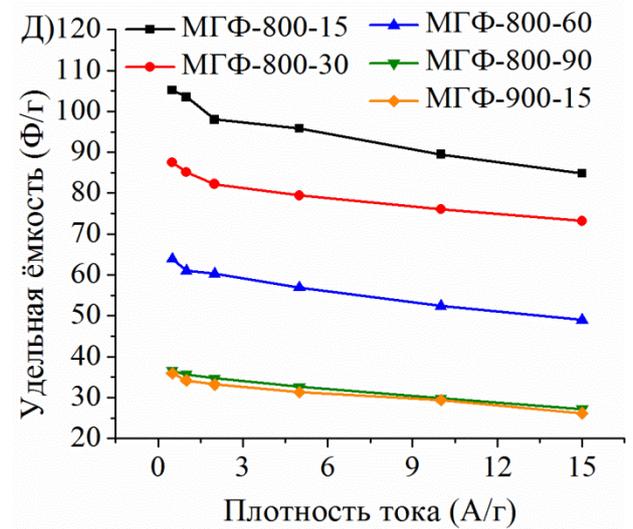
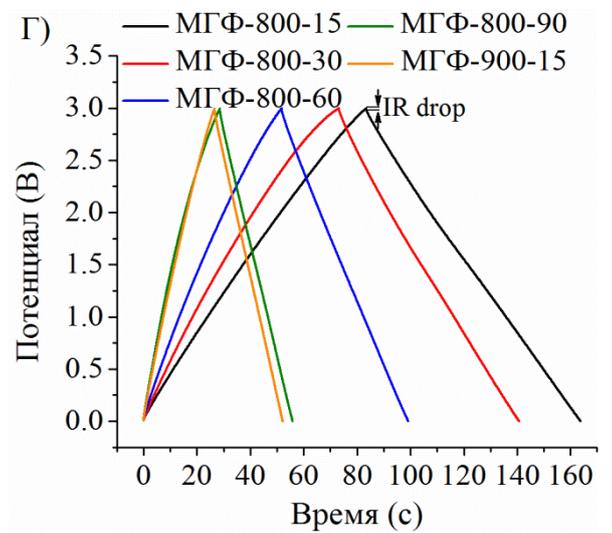
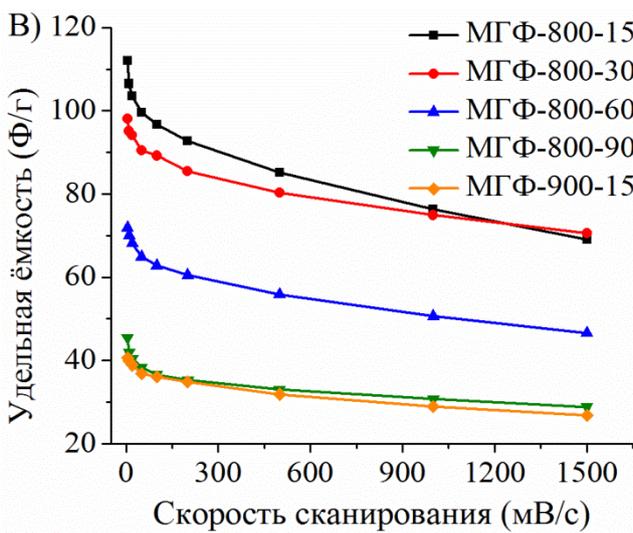
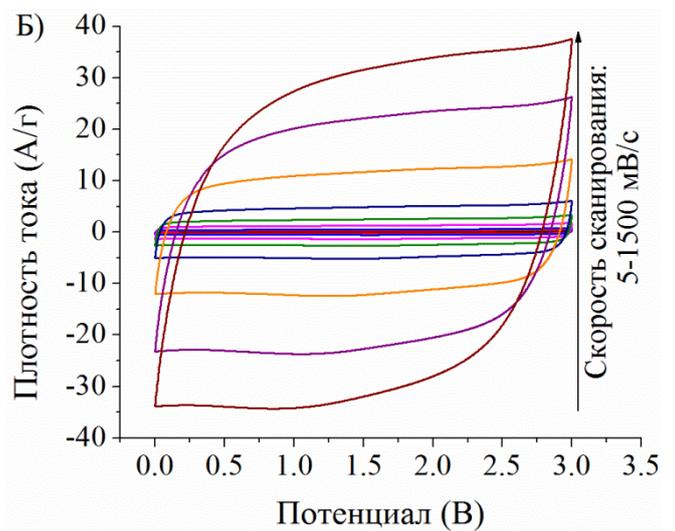
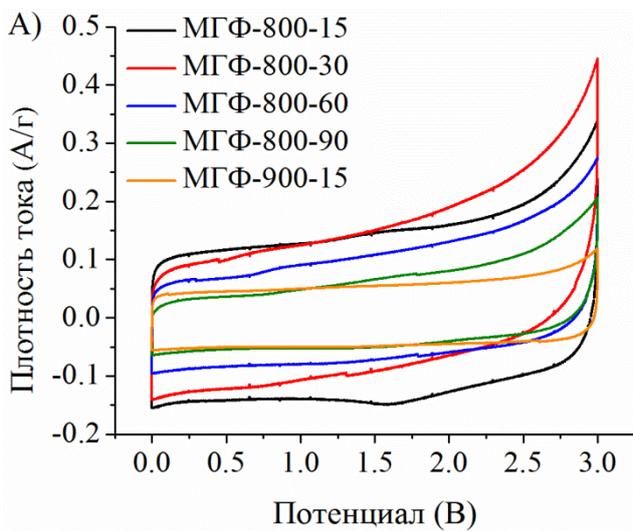


Рисунок 38 – Кривые ЦВА, зарегистрированные при скорости циклирования 5 мВ/с (а). Профили кривых ЦВА MGФ-800-15 при скоростях циклирования 5 – 1500 мВ/с (б). Удельная ёмкость MGФ от скорости циклирования (в). Заряд – разрядные кривые MGФ ($i=0.5$ А/г) (г). Удельная ёмкость MGФ от плотности тока (д). Удельная ёмкость MGФ, рассчитанная методами ЦВА ($v = 5$ мВ/с) и ГЗР ($i=0.5$ А/г), от удельной поверхности (е).

Значения удельной ёмкости, рассчитанные путём интегрирования площади развёртки (Рисунок 38, в), достигают наибольшего значения 112 Ф/г, 98 Ф/г, 72 Ф/г, 46 и 41 Ф/г для МГФ-800-15, МГФ-800-30, МГФ-800-60, МГФ-800-90 и МГФ-900-15 соответственно и уменьшаются при увеличении скорости циклирования. При высоких скоростях (>1000 мВ/с) значения удельной ёмкости МГФ-800-15 и МГФ-800-30 практически равны. Действительно, как показано выше (Рисунок 37), МГФ-800-15 образованы микропорами и мезопорами. При этом наличие кавитации в интервале $p/p^0 = 0.4 - 0.5$ указывает на присутствие также пор типа «бутылочное горлышко», то есть таких пор, доступ в которые осуществляется через поры меньшего размера. В этом случае присутствие пор типа «бутылочное горлышко» может обуславливать диффузионные ограничения при миграции ионов ИЖ к внутренней поверхности данных пор, которые становятся наиболее заметными при высоких скоростях циклирования.

Удельная ёмкость, рассчитанная по методу ГЗР (Рисунок 38), согласуется с данными ЦВА. При $i = 0.5$ А/г соответствующие значения ёмкости, определённые по наклону кривой разряда, равны 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). При увеличении плотности тока до 15 А/г удельная ёмкость МГФ-800-15 остаётся достаточно высокой и составляет 85 Ф/г. Удельная площадь МГФ падает с увеличением времени синтеза и температуры с 1720 м²/г (МГФ-800-15) до 660 м²/г (МГФ-800-90) и 590 м²/г (МГФ-900-15) (Таблица 10) в результате увеличения толщины получаемых частиц. Известно [136], что удельная ёмкость электрода пропорциональна удельной площади поверхности электрода и диэлектрической проницаемости электролита ϵ как $C = \epsilon S/d$, где d – эффективная толщина двойного слоя. Однако зависимость удельной ёмкости от $S_{\text{вет}}$ носит нелинейный характер (Рисунок 38, е). Подобная нелинейная зависимость наблюдалась ранее для СК на основе аэро/крио/ксерогель-углеродных электродов и электролита – ионной жидкости $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}^-$ [146]. Действительно, эффективный размер катиона N^+Et_4 в ацетонитриле (1.30 нм [15]) почти в два раза превышает размер в чистой ИЖ (0.67 нм [15]) вследствие образования сольватной оболочки. Согласно азотной порометрии, МГФ-800-15 преимущественно образованы мезопорами и небольшой долей микропор, размер которых сравним с размером ионов электролита. Следовательно, эффективное накопление заряда на поверхности данных микропор возможно только в случае удаления сольватной оболочки, окружающей ион электролита. С другой стороны,

микропоры также могут повышать омическое сопротивление при высоких скоростях заряда – разряда и приводить к снижению адсорбции ионов электролита [207]. Таким образом, высокие значения удельной ёмкости достигаются путём сочетания высокой удельной площади поверхности и оптимальной пористости электродного материала, которая обеспечивает доступность ионам электролита, участвующим в образовании ДЭС на углеродной поверхности.

Удельные значения энергии и мощности СК на основе МГФ показаны на диаграмме Рагона (Рисунок 39, а). При плотности тока 0.5 А/г удельная энергия МГФ-800-15 (32.8 Вт·ч/кг) значительно превышает значения, рассчитанные для МГФ-800-30 (27.3 Вт·ч/кг), МГФ-800-60 (19.9 Вт·ч/кг) и МГФ-800-90 (11.4 Вт·ч/кг). Более того, даже при большой величине удельной мощности (19.9 кВт/кг) МГФ-800-15 характеризуются высокой удельной энергией (24.3 Вт·ч/кг), в отличие от МГФ, полученных длительным синтезом. Рассчитанные в данной работе энергетические характеристики СК сопоставимы со значениями, определёнными для СК на основе углеродных материалов – активированного угля (19.2 Вт·ч/кг при 19.0 кВт/кг [150]), мезопористого углерода (47 Вт·ч/кг при 13 кВт/кг [146]), графена (49 Вт·ч/кг при 18 кВт/кг [208]), углеродных нанолитов (45.5 Вт·ч/кг при 0.75 кВт/кг [144], 56.1 Вт·ч/кг при 93.1 кВт/кг [145]) и электролитов – ионных жидкостей. Кроме того, СК на основе МГФ характеризуются высокой электрохимической стабильностью (Рисунок 39, б). Установлено, что при длительном циклировании в течение 2000 циклов при плотности тока 2 А/г удельная ёмкость сохраняет высокие значения и уменьшается на 6.8% (МГФ-800-15), 5.9% (МГФ-800-30), 5.2% (МГФ-800-60), 4.3% (МГФ-800-90) и 6.9 % (МГФ-900-15) от первоначального значения.

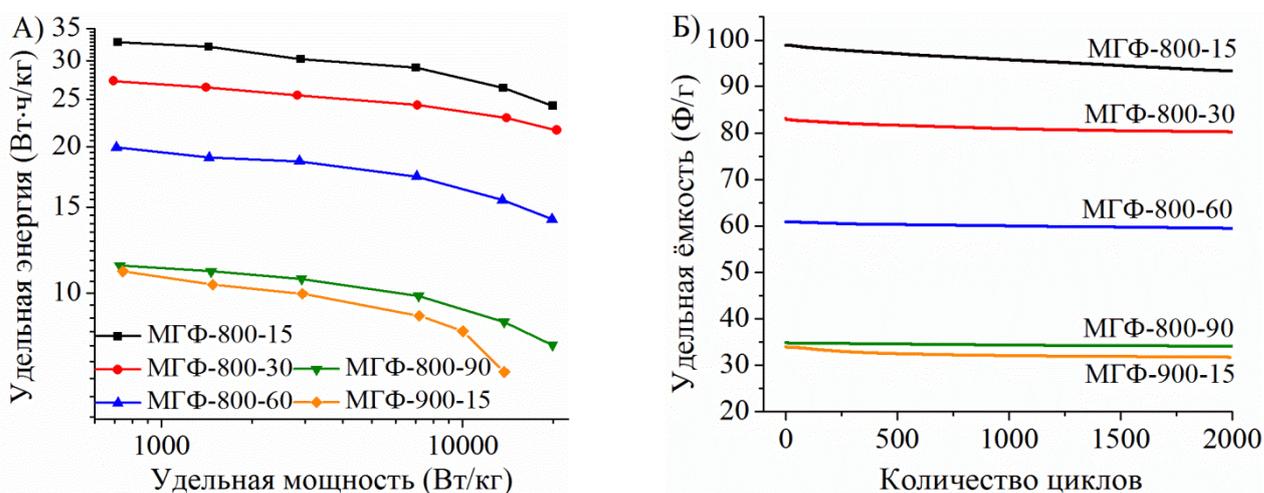


Рисунок 39 – Диаграмма Рагона (а). Удельная ёмкость от числа циклов ($i = 2$ А/г) (б).