

УДК 54.057

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

© 2023 г. Ю. Г. Кряжев^{1,*}, О. Ю. Подьячева^{2,**}, М. В. Тренихин^{1,***}, Т. И. Гуляева^{1,****},
И. В. Аникеева^{1,*****}, Ю. М. Вольфович^{3,*****}, А. Ю. Рычагов^{3,*****}

¹ Центр новых химических технологий ФГБУН “ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”
(Омский филиал) (Центр новых химических технологий ИК СО РАН), 644040 Омск, Россия

² ФГБУН “ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН” (Институт катализа СО РАН),
630090 Новосибирск, Россия

³ ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
119071 Москва, Россия

*e-mail: carbonfibre@yandex.ru

**e-mail: pod@catalysis.ru

***e-mail: tremv@yandex.ru

****e-mail: tangul-8790@ihcp.ru

*****e-mail: irina_anikeeva@inbox.ru

*****e-mail: yuvolf40@mail.ru

*****e-mail: rychagov69@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Показана возможность синтеза углерод-углеродных наноконкомпозитов со встроенными в углеродную матрицу нановолокнами путем двухступенчатого дегидрохлорирования (под действием щелочи с последующей карбонизацией) карбоцепного хлорполимера. В качестве исходного хлорполимера использовался хлорированный поливинилхлорид, в качестве наноразмерного компонента – азотсодержащие углеродные нановолокна (N-УНВ). Структура полученных наноконкомпозитов исследована методами электронной микроскопии, текстурные параметры – методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Введение N-УНВ в углеродную матрицу и активация полученного углерод-углеродного наноконкомпозита в среде CO₂ способствовали формированию микро-, мезопористого материала с площадью удельной поверхности ~1100 м²/г. Показано, что полученные наноконкомпозиты характеризуются высокой энергетической емкостью и КПД по энергии при испытаниях в качестве электродов электрохимических суперконденсаторов.

Ключевые слова: углерод-углеродные наноконкомпозиты, хлорированный поливинилхлорид, углеродные материалы, углеродная матрица, азотсодержащие углеродные нановолокна, пористые материалы, электроды суперконденсаторов

DOI: 10.31857/S0023117723010048, EDN: IOXOTA

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений в области современного материаловедения является управляемый синтез углеродных функциональных материалов с заданными свойствами, в частности, за счет встраивания¹ в углеродную матрицу нанодисперсных модификаторов. Преимуществом материалов наноконкомпозитного типа является

возможность сочетания в них как специфических свойств, характерных для наноразмерных частиц, так и полезных свойств матрицы, в которой эти частицы распределены. Получению наноконпозиционных углеродных материалов (УМ) посвящено большое количество исследований [1–4], и такие материалы находят применение в медицине [5], в агропромышленности [6], в экологической сфере [7, 8], в качестве биосенсоров [9] и электродов [10], компонентов электронных устройств [11], и сферы их использования продолжают расширяться. Отдельной областью исследований яв-

¹Термин “встраивание” включает образование композитных структур, не предполагающее возникновение химических связей между компонентами.

ляется получение углерод-углеродных наноконструкций (УУНК), которые содержат углеродные наночастицы (углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ), оксид графита (ОГ), восстановленный оксид графита (ВОГ), фуллерены и т.д.), встроенные в углеродную матрицу. Несмотря на все разнообразие композиционных материалов на основе углеродной матрицы, отсутствие растворимости и термопластичности УМ, прямое встраивание наночастиц в нее, весьма затруднено. В связи с этим возникает необходимость использования нетрадиционных подходов к получению наноконструкций, в частности, введение наномодификаторов в различные прекурсоры углеродной матрицы с дальнейшим формированием углеродных структур с распределенными в них наночастицами. Использование такого приема позволяет в широких пределах варьировать характеристики конечных УМ. Например, предварительное введение УНТ [12], УНВ [13], ОГ [14] в объем биомасс (древесина, лигнин) перед их карбонизацией позволило улучшить механические и электрохимические характеристики конечного материала, в отличие от материала, полученного без добавок. В работе [15] отмечается, что введение многослойных УНТ в углеродную матрицу на основе древесины, привело не только к улучшению прочностных характеристик, но и к росту площади удельной поверхности (по сравнению с УМ без добавки) и формированию ультрамикropористой матрицы, в связи с чем полученные УУНК проявили высокие адсорбционные характеристики по отношению к CO_2 и показали возможность их использования в качестве электродов суперконденсаторов (СК). УУНК также были синтезированы при карбонизации целлюлозно-бумажного шлама, модифицированного УНТ [16].

Полученные материалы показали высокие характеристики при испытаниях в качестве катодных электрокатализаторов для топливных элементов. Одним из методов синтеза УУНК также является CVD-осаждение углеродных наночастиц. Например, иерархически структурированные пористые УУНК получали CVD-осаждением УНВ из ацетилена на углеродные микроволокна с никельсодержащим катализатором [17]. Авторы [17] отмечают, что подобные материалы могут быть использованы в качестве разделительных мембран. УУНК, содержащие нанопластинки графена, получали карбонизацией и графитизацией вспененного нефтяного пека, в объем которого предварительно вводили используемые наночастицы [18]. По сравнению с УМ, которые не были модифицированы нанопластинками графена, синтезированные в представленной работе УУНК проявили повышенные электрохимические характеристики при их испытаниях в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуля-

торов. Из каменноугольного пека были получены УУНК, в матрице которых распределены нанопластинки графена или частицы нанодиама [19]. Введение данных наночастиц способствовало улучшению электрических, механических и термических свойств матрицы.

В целом введение наноразмерного компонента может обеспечить придание материалу заданных свойств и расширить область его использования. Благодаря комбинации уникальных свойств углеродной матрицы (термо- и жаростойкость, сорбционные свойства, комплекс специфических электрофизических свойств) и вводимых углеродных наночастиц (высокая проводимость, эмиссионные свойства, высокая удельная поверхность) научное развитие направления по получению УУНК является одним из актуальных в области синтеза наноконструкционных материалов.

Ранее [20, 21] был предложен подход к получению УУНК со встроенными в углеродную матрицу частицами наноглобулярного углерода (НГУ) и восстановленного оксида графита (ВОГ), основанный на двухступенчатом формировании аморфной углеродной матрицы из промышленно доступных карбоцепных хлорполимеров (поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный ПВХ, полимеры и сополимеры винилиденхлорида). На первой стадии осуществляется дегидрохлорирование хлорполимеров под действием оснований в органических средах с образованием обогащенных углеродом полимеров с системой сопряжения (поливиниленов), на второй стадии выделенные поливинилены при температурах до 400°C вступают в межцепную конденсацию с формированием sp^2 -углеродных структур [22]. Схема формирования углеродной матрицы из хлорполимеров на примере ПВХ приведена на рис. 1.

Следует отметить, что дегидрохлорирование хлорполимеров позволяет перевести ковалентно связанный хлор в ионное состояние, что исключает образование высокотоксичных хлорорганических соединений при последующих термообработках, необходимых для формирования структуры УМ. Поэтому предложенный подход к получению УМ позволяет решить актуальную задачу разработки экологически значимой технологии переработки карбоцепных хлорполимеров в востребованные продукты в мягких условиях. При использовании предлагаемого нами способа не происходит выделения в атмосферу опасных органических веществ, что, например, наблюдается при применении традиционных процессов утилизации полимерных отходов с использованием высокотемпературных обработок (мусоросжигание).

Возможность осуществления дегидрохлорирования хлорполимеров в растворах позволила

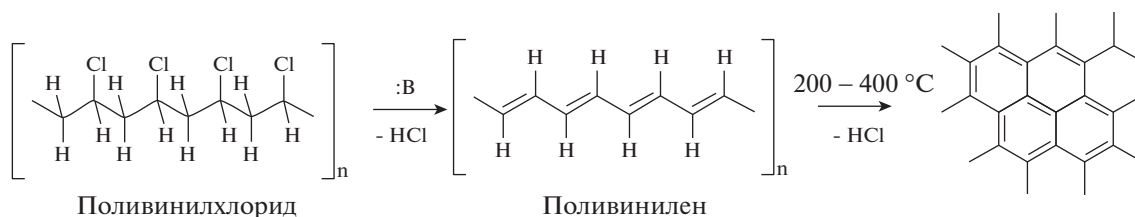


Рис. 1. Схема формирования углеродной матрицы из ПВХ.

в мягких условиях вводить модифицирующие нанодобавки (ВОГ, НГУ) в прекурсор углерода на стадии синтеза поливиниленов. Дальнейшая карбонизация и активация выделенных после дегидрохлорирования карбоцепного хлорполимера с углеродными добавками материалов привели к формированию пористых УУНК. Показано, что встраивание различных нанодисперсных модификаторов в углеродную матрицу позволяет варьировать текстуру и свойства получаемых нанокompозитов [20, 21]. В частности, было установлено, что модификация УМ 1% ВОГ приводит к формированию нанокompозита с площадью удельной поверхности до $1800 \text{ м}^2/\text{г}$ с развитой сетью микро- и мезопор. Полученный УУНК показал высокие значения удельной энергетической емкости (до 200 Ф/г в водных растворах 1 М LiClO_4 и 6 М KOH со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с) при испытании его в качестве электрода СК.

В продолжение предыдущих исследований в данной работе была изучена возможность введения в углеродную матрицу УНВ. В качестве наноразмерного модификатора была использована добавка мезопористых азотсодержащих УНВ (N-УНВ), в которых на внешнюю поверхность выходят множественные края графеновых плоскостей, состоящих из атомов углерода и азота (содержание азота в N-УНВ составляет 3%) [23, 24]. Предполагается, что N-УНВ будут служить дополнительными центрами формирования развитой пористой структуры композита, при этом атомы азота N-УНВ будут способствовать взаимодействию углеродных волокон с хлорированным ПВХ. По нашему мнению, полученные с N-УНВ нанокompозиты могут представить практический интерес в качестве микро-, мезопористых адсорбентов, а также электродов электрохимических СК.

Данная работа посвящена синтезу УУНК с использованием промышленно-доступного хлорполимера – хлорированного ПВХ (в качестве прекурсора углеродной матрицы) и нанодисперсного углеродного модификатора - N-УНВ, а также исследованию некоторых физических и электрохимических характеристик полученного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного полимерного материала в работе использовали хлорированный ПВХ, производства Химпромставка (г. Стерлитамак, Башкортостан, Россия) с содержанием Cl 61.5 мас. % (ГОСТ 10004-72).

Использованные в данной работе N-УНВ получали разложением этилен-аммиачной смеси на Ni-Cu-катализаторе при 550°C [23]. Соотношение N/C в N-УНВ составляет 3 вес. %, азот находится в пиридиноподобном, пиррольном и графитоподобном электронном состояниях с преобладанием пиридиноподобного азота ($>40\%$) [25].

Пористый УМ получали комбинацией химического дегидрохлорирования хлорированного ПВХ и термической обработки полученного поливинилена. Дегидрохлорирование осуществляли в 1 мас. % растворе полимера в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии KOH (соотношение полимер:щелочь 1:2 мас.) при 20°C в течение 6 ч при постоянном перемешивании.

Добавку N-УНВ в количестве 2–5% от массы хлорированного ПВХ вводили в реакционную смесь перед добавлением щелочи в виде дисперсии в ДМСО. Стабилизация дисперсии частиц N-УНВ в растворе хлорированного ПВХ в ДМСО достигалась ультразвуковой обработкой в течение 15–45 мин погружным ультразвуковым диспергатором УЗД1-0.063/22. Распределение частиц в дисперсии определялось с использованием оптического микроскопа “Микромед – 1”.

Продукт дегидрохлорирования осаждали в воду, отфильтровывали и промывали водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl^- .

Термообработку выделенного продукта (поливинилена или аддукта “поливинилен – N-УНВ”) осуществляли в трубчатой печи SNOL 7.2/1100 в токе CO_2 в две стадии: карбонизация (200°C , 400°C , по 2 ч) и активация (900°C , 1 ч).

Морфологию полученных материалов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа TEM 2100 “JEOL” (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектро-

метром *INKA 250* “*Oxford Instruments*”. Также исследование образцов проводили методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием микроскопа *JSM-6460LV* “*JEOL*”, оснащенного спектрометром рентгеновского микроанализа *INCA x-Act* “*Oxford Instruments*”.

Текстурные характеристики УМ определяли из анализа изотерм адсорбции–десорбции азота при 77 К, полученных на объемной вакуумной статической установке *ASAP-2020M* “*Micromeritics*”, Удельную поверхность (S_{BET}) оценивали методом *BET* в интервале относительных давлений 0.01–0.1. Адсорбционный объем пор (V_{ads}) определяли по адсорбции азота при относительном давлении 0.990. Объем микропор (V_{mic}) оценивали, применяя α_s -метод. Для получения кривых распределения пор по размерам применяли метод *BJH* для адсорбционной ветви. Средний диаметр пор рассчитывали как отношение $4V_{ads}$ к S_{BET} .

Электрохимические исследования проводились в универсальной конденсаторной ячейке асимметричного типа. Масса рабочего электрода (5–9 мг) подбиралась таким образом, чтобы емкость вспомогательного электрода \sim в 50 раз превышала емкость рабочего электрода. Это позволяет рассматривать вспомогательный электрод как условно неполяризуемый, при этом изменение напряжения ячейки на 98% определяется поляризацией рабочего (исследуемого электрода). Полученные циклические вольт-амперные кривые (ЦВА) представлены в форме вольт-фарадных зависимостей, для чего производилось деление тока на скорость развертки напряжения.

Поскольку емкость вспомогательного электрода многократно превышает емкость рабочего электрода, изменение напряжения, в условиях эксперимента, определяется потенциалом рабочего электрода относительно стационарного потенциала вспомогательного.

В качестве вспомогательного электрода использовались четырехслойные электроды на основе высокоемкой активированной углеродной ткани *SN 900* компании *Kuraray* (Япония). В качестве электролита использовался водный раствор 0.5M H_2SO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез УУНК включал в себя следующие стадии:

– Совмещение растворов хлорированного ПВХ и дисперсии N-УНВ в ДМСО. Соотношение “N-УНВ: хлорированный ПВХ” было рассчитано, исходя из необходимости получения конечного углеродного нанокompозита с содержанием N-УНВ порядка 2 и 5%.

– Дегидрохлорирование хлорированного ПВХ (в присутствии добавки N-УНВ) под действием КОН при комнатной температуре с целью синтеза поливинилена (прекурсора углерода).

– Карбонизация выделенной композиции “поливинилен-N-УНВ” в среде CO_2 при 200°C – 2 ч, 400°C – 2ч с формированием sp^2 -углеродных структур.

– Активация полученных в п. 3 углеродных структур при 900°C с целью развития пористой структуры в конечном УМ.

Условия получения стабильных дисперсий N-УНВ в используемом растворителе (ДМСО) были определены сериями предварительных экспериментов. Для этого проводили ультразвуковую обработку ДМСО, в котором находились агломераты N-УНВ. Характер распределения частиц N-УНВ в растворителе оценивали с помощью оптического микроскопа. Было установлено, что через 8 ч ультразвуковой обработки исследуемого раствора происходило относительно равномерное распределение частиц N-УНВ в объеме растворителя с образованием дисперсии, устойчивой в течение 5 сут.

Образование УУНК было подтверждено методом ПЭМ. На рис. 2 приведены ЭМ – изображения углеродной матрицы, синтезированной в тех же условиях, что и УУНК, но без добавления нанодисперсного модификатора (рис. 2, б), и использованных в работе N-УНВ (рис. 2, а). Как видно из снимка (рис. 2, а), в углеродных нановолокнах базисные плоскости располагаются под углом 45–90° относительно оси роста волокна, образуя упаковку “рыбья кость” или “колода карт”. Образец УМ (рис. 2, б) представляет собой разупорядоченную аморфную углеродную матрицу без дополнительных компонентов в своем объеме.

На ПЭМ-снимках УУНК, в которые вводились N-УНВ (рис. 3, а, б), наблюдаются УНВ диаметром 15–30 нм, находящиеся в объеме углеродной матрицы. Углеродная матрица характеризуется типичной для аморфного углерода структурой разупорядоченных графеновых слоев. Пустоты, расположенные между нановолокнами и наночастицами матрицы, вероятно, являются ответственными за развитую сеть мезопор.

Результаты спектрального анализа, полученные методом ЭДС от образцов УУНК с добавками N-УНВ, подтверждают образование углеродного материала с содержанием углерода не менее 95% (рис. 3, в).

Параметры пористой структуры полученных УУНК были исследованы методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Изотермы для исследуемых образцов активированных углеродных материалов приведены на рис. 4.

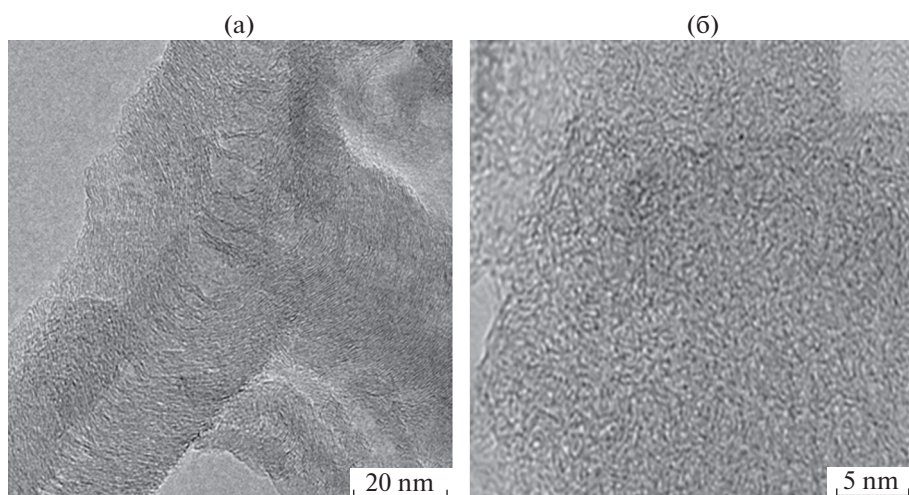


Рис. 2. ПЭМ-изображения N-УНВ (а) и углеродной матрицы, полученной без наночуглеродной добавки (б).

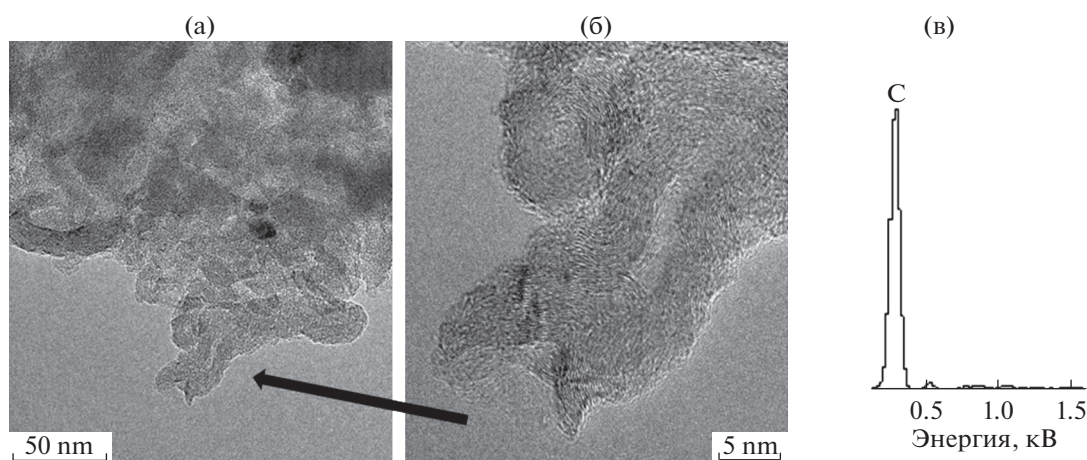


Рис. 3. ПЭМ-изображения УУНК, в котором N-УНВ распределены в объеме аморфной углеродной матрицы (а), (б), фрагмент ЭДА спектра данного образца (в).

Для УМ без модификатора характерна ветвь адсорбции I типа с узкой петлей гистерезиса, подобной типу *H4*, что обычно указывает на наличие преобладающей микропористости в материале. Изотермы адсорбции-десорбции азота композиций N-УНВ/УМ демонстрируют ветвь адсорбции как комбинацию I и II типа изотерм по номенклатуре *IUPAC* [26]. Для таких изотерм характерен как выраженный подъем в области низких P/P_0 , который связан с заполнением микропор, так и наличие петли гистерезиса типа *H3* в области более высоких относительных давлений, что предполагает присутствие существенной доли мезопор. Отсутствие насыщения при $P/P_0 = 1$ указывает на наличие в пористом пространстве макропор, не полностью заполненных конденсатом.

Исходя из анализа полученных изотерм, были рассчитаны текстурные параметры пористых УУНК, а также УМ без добавки (табл. 1).

Как видно из табл. 1, УМ в отсутствие модифицирующей добавки представляет собой практически микропористый материал, доля микропор составляет 86%. Введение 2% N-УНВ в углеродную матрицу способствует небольшому увеличению удельной поверхности при выраженном развитии мезопористости по сравнению с УМ без N-УНВ, объем мезопор увеличивается с 0.04 до 0.46 $\text{см}^3/\text{г}$, достигая 70% от суммарного объема пор. Введение 5% N-УНВ приводит к еще более значительным изменениям параметров пористой структуры и удельной поверхности. Так, площадь удельной поверхности и объем микропор увеличиваются в 1.5 раза с 651 до 1097 $\text{м}^2/\text{г}$, а объем мезопор становится 0.71 $\text{см}^3/\text{г}$, при этом соотношение вклада микропор и мезопор остается таким же, как и при введении 2% N-УНВ.

На рис. 4, а представлены кривые распределения пор по размерам (КРПР), полученные с применением метода *VJH*. При введении 2% N-УНВ

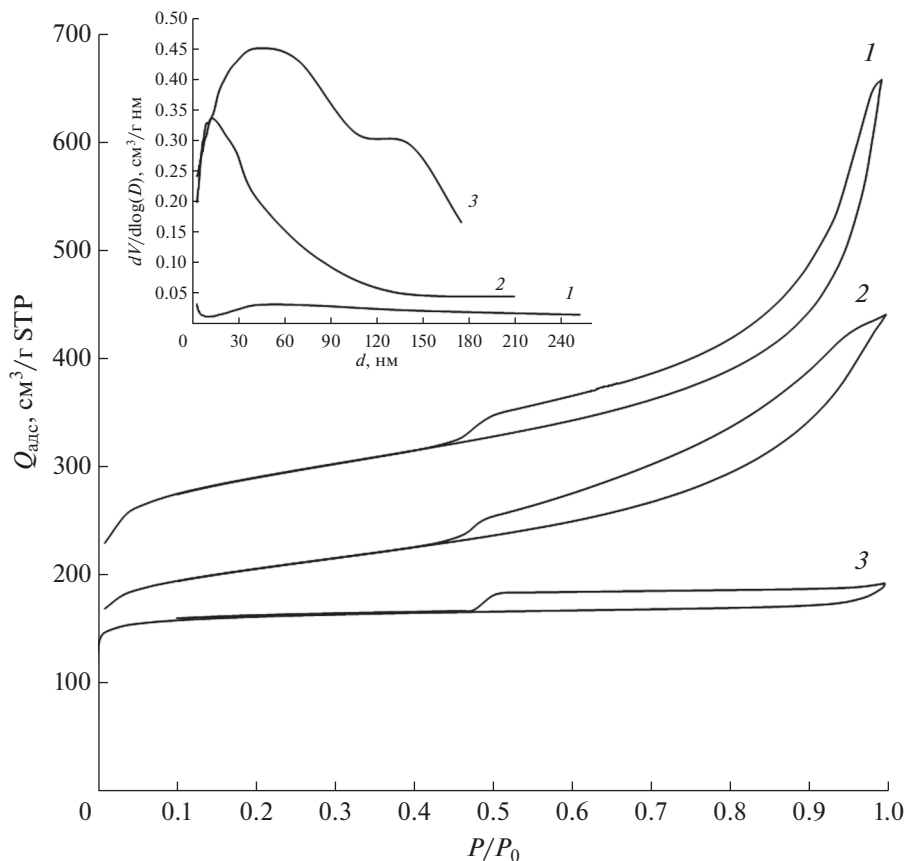


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и кривые распределения пор по размерам УМ без добавки (1) и УУНК – 2% N-УНВ/УМ (2), 5% N-УНВ/УМ (3).

КРПР композита имеет распределение пор по размерам в области 3–100 нм с выраженным вкладом мезопор до 30 нм и максимумом на КРПР 15 нм. Введение до 5% N-УНВ приводит к более широкому КРПР до 200 нм с увеличением вклада крупных мезопор 30–50 нм и некоторой доли макропор и основной максимум распределения сдвигается до 50 нм.

Из анализа полученных данных можно заключить, что введение нановолокон в значительной степени способствует формированию мезопористости в композитных материалах, вероятно, за

счет образования дополнительного пористого пространства между встраиваемыми волокнами и углеродной матрицей. Добавка 5% нановолокон приводит к более широкому распределению пор в УМ с наибольшим адсорбционным удельным объемом пор за счет формирования заметной доли крупных мезопор. Таким образом, введение 2–5% N-УНВ в аморфную углеродную матрицу дает возможность получения микро-, мезопористого УМ с развитой пористой структурой и с вкладом мезопор в суммарный объем пор до 70%. Аналогичная тенденция наблюдалась при введении ВОГ в углеродную матрицу, полученную на основе ПВХ: происходило увеличение площади удельной поверхности и доли мезопор при сравнении с материалом, полученным без добавок углеродных наночастиц [21].

Ввиду того, что при введении 5% N-УНВ был получен микро-, мезопористый углеродный композит с площадью удельной поверхности более 1000 м²/г (что отвечает требованиям, предъявляемым к характеристикам электродов СК), данный образец был исследован в качестве электрода электрохимического СК.

Таблица 1. Текстульные параметры пористых УУНК, N-УНВ, УМ без модификатора

Состав материала	$S_{ВЕТ}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г
5%N-УНВ/УМ	1097	0.33	0.71
2%N-УНВ/УМ	772	0.21	0.46
УМ	651	0.25	0.04
N-УНВ	338	0.01	0.73

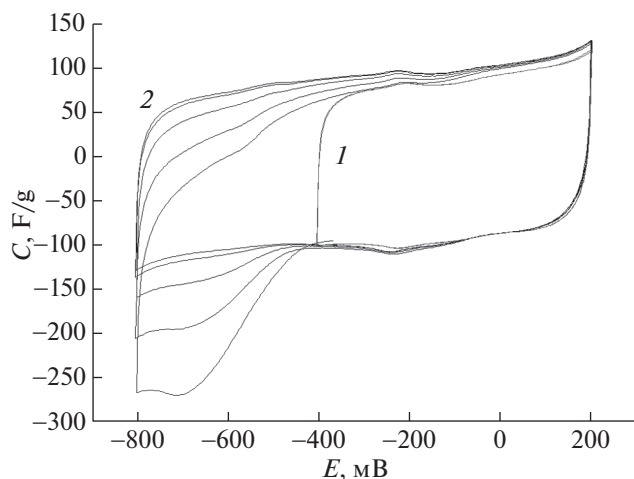


Рис. 5. ЦВФ-кривые 5% N-УНВ/УМ при скорости развертки 10 мВ/с: 1 – до потенциала восстановления, 2 – отрицательнее потенциала восстановления.

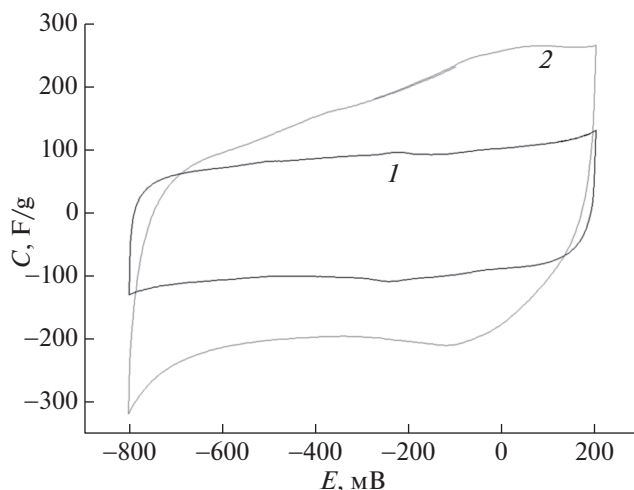


Рис. 6. ЦВФ-кривые при скорости развертки 10 мВ/с: 1 – установившаяся кривая до окисления, 2 – кривая после окисления.

При проведении электрохимических испытаний полученные УУНК показали относительно быструю гидрофилизацию: рост емкости через сутки после контакта с электролитом не превышает 5%. Средняя емкость при скоростях развертки потенциала от 5 до 20 мВ/с составила ~100 Ф/г. Данное значение емкости сопоставимо с типичными значениями для микро-, мезопористых материалов с удельной поверхностью ~1000 м²/г [27].

На поверхности материала имеются окисленные структуры (вероятно, содержащие кислород), необратимое восстановление которых начинается при потенциалах менее –450 мВ (рис. 5). После 5–6 циклов при скорости развертки потенциала 10 мВ/с циклические вольт-фарадные кривые (ЦВФ) приобретают устойчивую, близкую к прямоугольной форму, характерную для заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) [28, 29].

Форма ЦВФ кривых, близкая к прямоугольной, позволяет сделать вывод о том, что КПД по энергии (отношение энергии разряда к энергии заряда) данного материала может превышать КПД классических микропористых углей, для которых характерны специфические сорбционные “хвосты” на краях интервала заряжения ДЭС при испытаниях в кислых средах [30]. Рост катодной поляризации не приводит к росту анодной емкости, что также отличает данный материал от классических микропористых активированных углей [31].

На ЦВФ кривой наблюдается ряд явных и скрытых максимумов, что, по всей видимости, обусловлено наличием поверхностных функциональных групп разной природы, в том числе азотных центров N-УНВ [28, 29, 32]. Для микропористых углей при увеличении интервала заряжения

в область отрицательных потенциалов всегда наблюдается значительный рост анодной (разрядной) емкости за счет специфической сорбции ионов в микропорах.

Одной из особенностей данного материала является значительный рост емкости со 100 Ф/г до 200 Ф/г при электрохимическом окислении (рис. 6), вероятно, обусловленный редокс-реакциями поверхностных групп. Данный факт позволяет говорить о существенном вкладе в поверхность структур, близких по реакционной способности к призматическим плоскостям кристалла графита.

Согласно электрохимическим данным, полученный УУНК может быть рекомендован для СК, применяемых для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей [33, 34]. Это обусловлено достаточно высоким КПД по энергии. Как показано в [31, 35] для двойнослойного конденсатора, характеризующегося прямоугольной формой ЦВА и ЦВФ кривых. КПД по энергии приближается к 100% вследствие отсутствия электрохимической поляризации, что наблюдается в аккумуляторах. После окисления, которое приводит к гидрофилизации углеродных материалов, а следовательно, и к повышению их емкости в водных электролитах, данный материал может быть рекомендован для тяговых (энергетических) электрохимических СК [36, 37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиции обогащенного углеродом поливинилена (реакционно-способного прекурсора углерода – продукта дегидрохлорирования хлорполимера), модифицированного частицами N-УНВ. Термообработка в среде CO₂

полученных композиций с целью их карбонизации и активации привела к образованию пористых УУНК со встроенными в объем углеродной матрицы нановолокнами, что подтверждено методом электронной микроскопии.

Показано, что использование N-УНВ в качестве модифицирующей добавки позволяет существенно изменять текстурные свойства нового материала по сравнению с микропористым углеродом, образующимся в отсутствие наноразмерного модификатора. Введение N-УНВ в углеродную матрицу способствовало формированию микро- и мезопор в материале со значительным преобладанием (до 70%) мезопор.

Согласно данным электрохимических исследований, сочетание в созданном материале двух типов углеродных структур при удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ более 1000 м²/г и оптимальном для накопления электрического заряда соотношении микро- и мезопор обеспечивает достаточно высокие значения электрической емкости (около 200 Ф/г) и КПД по энергии (приближается к 100%). СК с такими электродами могут быть рекомендованы для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3)².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanjines R., Abad M.D., Vāju Cr., Smajda R., Mionic M., Magrez A. // Surf. and Coat. Techn. 2011. V. 206. I. 4. P. 727. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.025>
2. Zhong R., Sels B. // Appl. Cat. B: Env. 2018. V. 236. P. 518. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.012>
3. Zou W., Gao B., Ok Yo., Dong L. // Chemosphere. 2019. V. 218. P. 845. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.175>
4. Peng Y., Chen Sh. // Green Ener.&Envir.2018. V. 3. I. 4. P. 335. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.07.006>
5. Koyama S., Haniu H., Osaka K., Koyama H., Kuroiwa N., Endo M., Kim Y. A., Hayashi T. // Small. 2006. V. 2. I. 12. P. 1406. <https://doi.org/10.1002/sml.200500416>
6. Patel D., Kim H.-B., Dutta S. D., Ganguly K., Lim K.-T. // Materials. 2020. V. 13. I. 7. P. 1679. <https://doi.org/10.3390/ma13071679>
7. Vijaya Bhaskar Reddy A., Madhavi V., Ahmad, A., Madhavi G. // Green Energy and Technology. 2021. Springer. Singapore. P. 246. https://doi.org/10.1007/978-981-15-6699-8_1
8. Noamani S., Niroomand S., Rastgar M., Sadrzadeh M. // Npj Clean Water. 2019. V. 2. № 20. <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0044-z>
9. Jiang X., Wu Y., Mao X., Cui X., Zhu L. // Sensors and Actuators. B: Chemical. V. 153. I. 1. P. 158. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.023>
10. Su D.S., Schlogl R. // Chem. Eur. Spec. Iss.: MPI EnerChem. V. 3. I. 2. P. 136. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900182>
11. Dresselhaus M., Terrones M. // Proc. IEEE. 2013. V. 101. P. 1522. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2013.2261271>
12. Li Q., Chen L., Li X., Zhang J., Zhang X., Zheng K., Fang F., Zhou H., Tian X. // Compos. A Appl. Sci. Manuf. 2016. V. 82. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.11.014>
13. An H., Feng B., Su S. // Carbon. 2009. V. 47. I. 10. P. 2396. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.029>
14. Li X., Li X., Zhou J., Dong Y., Xie Zh, Caia W., Zhang Ch. // RSC Adv. 2017. I. 69. P. 43965. <https://doi.org/10.1039/C7RA08602D>
15. Zhang Y., Sun J., Tan J., Ma Ch.-H., Luo Sh., Li W., Liu Sh. // Fuel. 2021. V. 305. P. 121622. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121622>
16. Zhang B., Chen R., Yang Z., Chen Y., Zhou L., Yuan Y. // Intern. J. Hydr. Ener. 2019. V. 44. I. 59. P. 31094. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.045>
17. Krasnikova I., Mishakov I., Vedyagin A., Krivoshepkina P., Korneev D. // Comp. Comm. 2018. V. 7. P. 65–68. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.01.002>
18. Yang Y.-S., Wang C.-Y., Chen M.-M., Shi Zh.-Q., Zheng J.-M. // J. Solid St. Chem. 2010. V. 183. I. 9. P. 2116. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.07.011>
19. Khan M., Tiehu L., Hussain A., Raza A. // Diam. And Rel. Mater. 2022. V. 126. P. 109077. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109077>
20. Анিকেева И.В., Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. // ХТТ. 2012. № 4. С. 70. [Solid Fuel Chemistry. 2012. V. 46. № 4. P. 271. DOI: 10.3103/S0361521912040039]
21. Кряжев Ю.Г., Вольфович Ю.М., Мельников В.П., Рычагов А.Ю., Тренихин М.В., Солодовниченко В.С., Запелова Е.С., Лихолобов В.А. // Физ. хим. поверхности и защиты материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 266. [Prot. of Met. and Phys. Chem. of Surf. 2017. V. 53. № 2. С. 268. DOI: 10.1134/s2070205117020150] <https://doi.org/10.7868/s0044185617030111>
22. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. // ХТТ. 2012. № 5. С. 54. [Solid Fuel Chemistry. 2012. V. 46. № 5. P. 330. DOI: 10.3103/S0361521912050060]

² Физико-химические методы исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” и Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

23. *Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z.R.* // Catal. Today. 2015. V. 249. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.033>
24. *Shalagina A.E., Ismagilov Z.R., Podyacheva O. Yu., Kvon R.I., Ushakov V.A.* // Carbon. 2007. V. 45. P. 1808–1820.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.032>
25. *Podyacheva O.Y., Cherepanova S.V., Romanenko A.I., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Boronin A.I., Stonkus O.A., Suboch A.N., Puzynin A.V., Ismagilov Z.R.* // Carbon. 2017. V. 122. P. 475.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.094>
26. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* // Pure Appl. Chem. IUPAC Technical Report. 2015. V. 89. I. 9–10. P. 1051.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
27. *Inagaki M., Konno H., Tanaike O.* // J. of Pow. Sour. 2010. V. 195. I. 24. P. 7880.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.036>
28. *Conway B.* // Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. Springer Science & Business Media. 1999. 685 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>
29. *Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volkovich Yu.M.* // Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. JhonWiely& Sons Inc. Publisher. N.J. USA. 2015. 372 p.
30. *Volkovich Yu.M., Bograchev D.A., Rychagov A.Yu., Sosenkin V.E., Chaika M.Yu.* // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 19: 2771–2779.
<https://doi.org/10.1007/s10008-015-2804-0>
31. *Volkovich Yu.M., Bograchev D.A., Mikhailin A.A., Bagotsky V.S.* // Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 1351.
<https://doi.org/10.1007/s10008-013-2271-4>
32. *Подъячева О.Ю., Субоч А.Н., Яшиник С.А., Сальников А.В., Черепанова С.В., Кибис Л.С., Сименюк Г.Ю., Романенко А.И., Исмагилов З.Р.* // Журн. структурной химии. 2021. Т. 62. № 5. С. 827.
https://doi.org/10.26902/JSC_id72907
33. *Langendahl P.-A., Roby H., Potter S., Cook M.* // Energy Res. Soc. Sci. 2019. V. 58. P. 101277.
<https://doi.org/10.1016/j.erss.2019.101277>
34. *Chapaloglou S., Nesiadis A., Iliadis P., Atoniosa K., Nikolopoulos N., Grammelisa P., Yiakopoulos Ch., Antoniadis I., Kakaras E.* // Appl. Energy. 2019. V. 238.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.102>
35. *Вольфкович Ю.М.* // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 4. С. 197–238.
<https://doi.org/10.31857/S0424857021040101>
36. *Volkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S.* // Springer Publisher. London. 2014.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6377-0>
37. *Volkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A.* // Int. J. Nanotechnology. 2005. V. 2. P. 292.
<https://doi.org/10.1504/IJNT.2005.008066>