

УДК 661.666:544.636

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 2020 г. Ю. В. Суровикин<sup>1,\*</sup>, А. Г. Шайтанов<sup>1,\*\*</sup>, А. В. Лавренов<sup>1,\*\*\*</sup>, И. В. Резанов<sup>1,\*\*\*\*</sup>,  
А. В. Сырьева<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

\*e-mail: suruv@mail.ru

\*\*e-mail: shagomsk@rambler.ru

\*\*\*e-mail: lavr44@gmail.com

\*\*\*\*e-mail: rezanov\_ilya@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: syrieva@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 07.04.2020 г.

Принята к публикации 15.07.2020 г.

Рассмотрены различные факторы влияния углеродных матриц на текстурные, структурные и электрохимические свойства наноконкомпозитов на основе высокодисперсного технического углерода после термоокислительного воздействия водяным паром. Приведены результаты измерения электросопротивления наноконкомпозитов с коксопековой и пироуглеродной матрицами, а также тестирования этих материалов методом циклической вольтамперометрии двухэлектродной ячейки типа Swagelok с водным электролитом. Установлено оптимальное соотношение пироуглеродной матрицы и технического углерода, при котором удельная емкость электрода имеет максимальную величину и сопоставима с величинами для электродов на основе активных углей, широко используемыми в мировой практике.

Ключевые слова: *наноконкомпозиты, технический углерод, пироуглерод, пековый кокс, пористая структура, спектроскопия КР, рентгеноструктурный анализ, электросопротивление, удельная емкость, суперконденсатор*

DOI: 10.31857/S0023117720060110

В различных электрохимических системах получения и хранения электроэнергии применяются суперконденсаторы (СК), способные накапливать и передавать энергию большой мощности [1–5]. Возможности энергонакопления СК тесно связаны с физико-химическими свойствами пористых углеродных материалов, составляющих основу электродов и обладающих относительно высокими поверхностью и электронной проводимостью [6–8]. Однако производство специальных высокопористых углеродных материалов для этих целей в РФ отсутствует и лучшие образцы отечественных накопителей энергии получены на основе зарубежных активных углей. В этой связи работы, направленные на создание отечественной технологии синтеза углеродных компонентов для высокоэффективных СК, имеют большую актуальность.

В качестве высокопористых углеродных материалов для накопителей энергии могут представлять интерес углерод-углеродные наноконкомпозиты (НК) на основе технического углерода [9]. Одной из разновидностей таких материалов являются композиты, состоящие из технического углерода

(ТУ) и пека различного происхождения. В основном композиты с матрицей из пекового кокса используют в электроугольном производстве при изготовлении электродов и других изделий. Как правило, такие НК получают многократным пропитыванием пеком исходной заготовки, а в качестве наполнителя используют малоактивные или низкодисперсные марки ТУ П803 и П805-Э [10–13].

Более широкое практическое применение (от нефтепереработки до медицины) получили гранулированные наноконкомпозиты с использованием в качестве связующего пиролитического углерода. Во ВНИИТУ была разработана технология матричного синтеза и на основе среднечисперсной марки ТУ П514 организовано опытно-промышленное производство пористых НК, которые существенно превосходят традиционные активные угли по механической, термической и химической стойкости и обладают на порядок меньшим содержанием неуглеродных примесей [14–16]. Ключевым элементом конструирования НК являются трехмерные агрегаты технического углерода, состоящие из прочно сросшихся нанораз-

мерных частиц и выступающие в роли армирующего наполнителя. Свойства частиц ТУ до и после термогазохимической модификации, а также условия синтеза и свойства матричной составляющей, ее соотношение с наполнителем формируют конечные свойства нанокompозита [17–21].

В настоящей работе представлены результаты исследования текстурных, структурных и электрохимических (удельная емкость и электросопротивление) характеристик высокопористых электродных материалов, полученных на основе активных или высокодисперсных марок технического углерода (П234 и N115) и матричных составляющих различного происхождения (пироуглеродной и коксопекковой). Результаты тестирования электродных материалов в двухэлектродной ячейке представлены в сравнении с зарубежными активными углями, широко используемыми в производстве суперконденсаторов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрены углерод-углеродные нанокompозиты (НК) на основе технического углерода (ТУ) марок: П234 (удельная поверхность по БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) = 102 м<sup>2</sup>/г; абсорбция по ДБФ ( $A_{\text{ДБФ}}$ ) = 102 см<sup>3</sup>/100 г; технические условия 38 41527-93, ЦНХТ ИК СО РАН) и N115 ( $S_{\text{БЭТ}}$  = 140 м<sup>2</sup>/г,  $A_{\text{ДБФ}}$  = 113 см<sup>3</sup>/100 г, ASTM D 1765-2004, ООО Омсктехуглерод).

НК с пироуглеродной матрицей (НК/ПУ) синтезировали термическим разложением пропан-бутановой фракции (ГОСТ Р 52087-2003) в подвижном слое гранулированного технического углерода при температуре 900°C. Степень газотермической модификации (ГТМ) частиц ТУ ( $\alpha$ , %) оценивали как относительный прирост массы единицы объема исходного технического углерода (П234 и N115) с размером гранул 0.63–1.0 мм [18].

НК с матрицей из пекового кокса (НК/ПК) были получены смешением порошка среднетемпературного каменноугольного пека (фракция <0.5 мм, ГОСТ 10200-83, ОАО Губахинский кокс) и технического углерода марки П234, нагревом и прессованием заготовок (диаметром 0.03 м и высотой 0.05 м) с последующим обжигом в условиях промышленной печи при температуре 1200°C. Соотношение ТУ и порошка пека в исходной смеси было 1 : 1. Относительный прирост массы ТУ в исходной заготовке в виде кокса после карбонизации пека составлял ~30% [22]. Заготовку после обжига измельчали и в дальнейшем использовали зерна нанокompозита размером 0.63–1.0 мм.

Развитие пористой структуры НК с различными матричными составляющими осуществляли окислением в среде водяного пара при 900°C на установке, аналогичной при проведении ГТМ.

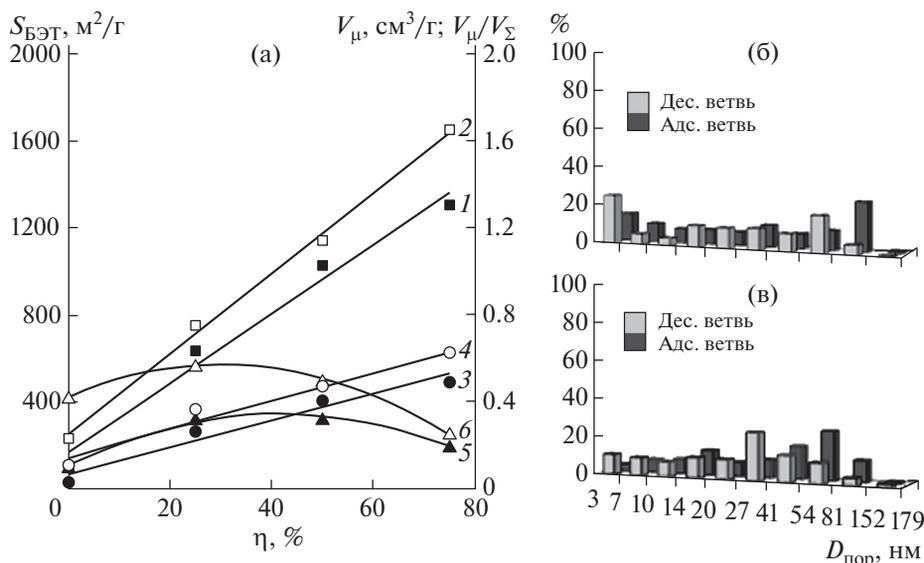
Степень термоокислительной модификации водяным паром (ТОМ) НК ( $\eta$ , %) рассчитывали как относительную потерю массы единицы объема исходной навески [18]. При подготовке НК для последующей термоокислительной модификации и сравнительных исследований относительный прирост массы технического углерода в виде пироуглеродной матрицы, так же как и коксовой, составлял ~30%.

Текстурные и структурные характеристики, а также функциональные свойства полученных НК после ТОМ сравнивали со свойствами порошков зарубежных активных углей (АУ): *Norit DLC Supra 30* ( $S_{\text{БЭТ}}$  = 1541 м<sup>2</sup>/г) и *Kuraray YP-80F* ( $S_{\text{БЭТ}}$  = 2074 м<sup>2</sup>/г).

Текстурные характеристики НК и АУ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке *Sorptomatic-1900 (Carlo Erba Instruments)* и с помощью анализатора *AREA-meter II (Juve)*. По изотермам адсорбции–десорбции рассчитывали: удельную поверхность  $S_{\text{БЭТ}}$  (метод Брунауэра–Эммета–Теллера), объем микропор  $V_{\mu}$  (уравнение Дубинина–Радушкевича ТОЗМ) и распределение пор по размерам в диапазоне 3.1–179.3 нм (метод Доллмора–Хилла [23]). Суммарный адсорбционный объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) определяли при  $P/P_s = 0.996$ .

Электрохимические исследования углерод-углеродных нанокompозитов и АУ проводили с использованием двухэлектродной ячейки типа *Swagelok*. При формировании электрода порошок НК или АУ смешивали с токопроводящей добавкой (ацетиленовым ТУ марки *Denka Black*), электролитом (2М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и под давлением 40 атм сжимали в пресс-форме (внутренний диаметр 10 мм) с помощью гидравлического пресса *ПГ-10*. Размол и смешение активного компонента и токопроводящей добавки электрода (при соотношении 9:1) выполняли на вибрационной мельнице *Pulverizette 0 (Fritsh)*. Между электродами размещали смоченный электролитом сепаратор марки *TF4030 (Nippon Kodoshi Corp.)*. С помощью потенциостата-гальваностата *Elins P-20X (ООО Элинс)* в потенциостатическом режиме снимали циклические вольтамперограммы в диапазоне напряжений 0–0.8 В при скорости развертки 5, 10, 20 и 50 мВ/с и рассчитывали удельную емкость двойного электрического слоя  $C$  (Ф/г) [17]. Электрическое сопротивление  $R_p$  (Ом) порошков нанокompозитов и активных углей измеряли под давлением 200 атм по методике [20]. Для формирования электродов и измерения электрического сопротивления гранулированный нанокompозит размалывали до порошка с размером частиц менее 45 мкм.

Рентгеноструктурные исследования образцов НК и АУ выполнены на порошковом дифракто-



**Рис. 1.** (а) – Влияние ТОМ ( $\eta$ , %) НК на основе ТУ П234 на текстурные характеристики:  $S_{\text{БЭТ}}$  (1 – ПУ; 2 – ПК),  $V_{\mu}$  (3 – ПУ; 4 – ПК),  $V_{\mu}/V_{\Sigma}$  (5 – ПУ; 6 – ПК); Распределение пор по размерам ( $D_{\text{пор}}$ , нм) в диапазоне 3.12–179.2 нм НК на основе ТУ П234 ( $\eta = 75\%$ ): (б) – ПУ и (в) – ПК.

метре *D8 Advance (Bruker)* в  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении. Образцы сканировали в области углов  $10\text{--}70^\circ$  ( $2\theta$ ) в присутствии внутреннего стандарта Si (*SRM 640d NIST*). Для обработки данных использовали программу *Fityk*. После учета вклада фонового рассеяния рефлексы аппроксимировали функцией *Split Pearson 7*. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР)  $L_a$  и  $L_c$ , а также межплоскостное расстояние  $d_{002}$  рассчитывали соответственно по формулам Селякова–Шеррера и Вульфа–Брэгга. В качестве численных значений коэффициента “формы” были использованы значения 0.89 для пика (002) и 1.84 – для пика (10) [24].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света порошков НК и АУ снимали на дисперсионном Раман-спектрометре *Nicolet DXR Smart Raman (Thermo Fisher Scientific)* при возбуждении He–Ne газовым лазером ( $\lambda = 633$  нм) со спектральным разрешением  $3\text{ см}^{-1}$ . Спектры КР обрабатывали с помощью программы *Origin Lab*. После учета фона спектральные полосы аппроксимировали функцией Лоренца и определяли следующие характеристики: положения максимумов ( $\omega$ ), интенсивности  $D$ ,  $G$  и  $G'$  ( $I_D$ ,  $I_G$  и  $I_{G'}$ ) и ширину на половине высоты ( $FWHM$ ) этих полос.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты сравнительных исследований физико-химических свойств и электрохимических испытаний углерод-углеродных наноконкомпозитов на основе высокодисперсного технического углерода П234 и углеродных матриц различного про-

исхождения до и после ТОМ приведены на рис. 1–3 и в табл. 1.

Установлено различное влияние матричной составляющей на текстурные характеристики наноконкомпозитов. При одинаковых степенях термоокислительной модификации удельная поверхность наноконкомпозита  $S_{\text{БЭТ}}$  с коксопековой матрицей во всех случаях остается выше, чем у наноконкомпозита с пироуглеродной. Причем параметры пористой структуры исходных НК уже на стадии их приготовления имеют отличия, а при ТОМ до  $\eta = 75\%$  разница в  $S_{\text{БЭТ}}$  достигает максимального значения ( $S_{\text{БЭТ}} = 1650\text{ м}^2/\text{г}$  для НК/ПК и  $1302\text{ м}^2/\text{г}$  для НК/ПУ). В результате ТОМ кривые (рис. 1) изменения удельной поверхности для обоих НК имеют практически такие же положение и наклон, как аналогичные кривые, наблюдаемые при сильном росте удельной поверхности для высокодисперсных ТУ П234, П145 и N115 [18].

Несмотря на общий характер изменения основных текстурных параметров ( $S_{\text{БЭТ}}$  и  $V_{\mu}$ ), распределения пор по размерам у исследуемых наноконкомпозитов имеют существенные отличия. Оба отношения  $V_{\mu}/V_{\Sigma}$  по мере ТОМ проходят через максимум (отличаются практически вдвое) с различной скоростью:  $V_{\mu}/V_{\Sigma} = 0.57$  при  $\eta = 25\%$  для НК/ПК и только  $V_{\mu}/V_{\Sigma} = 0.32$  при  $\eta = 40\%$  для НК/ПУ. Происходит перераспределение пор с уменьшением доли микропор и увеличением доли тонких мезопор, количество которых преобладает в наноконкомпозите с ПУ матрицей. При сильном окислении ( $\eta = 75\%$ ) доля тонких мезопор

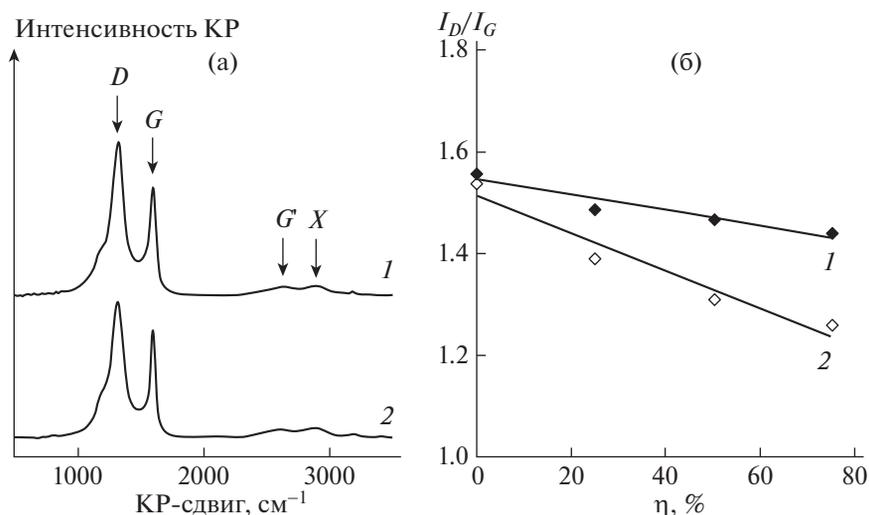


Рис. 2. (а) – Спектры КР НК на основе ТУ П234: 1 – ПУ; 2 – ПК; (б) – Влияние ТОМ ( $\eta$ , %) НК на основе ТУ П234 на  $I_D/I_G$ : 1 – ПУ; 2 – ПК.

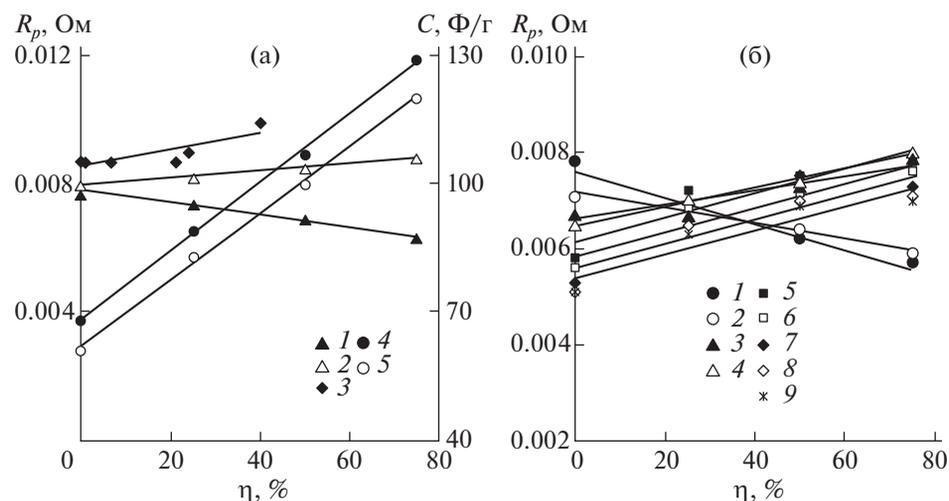


Рис. 3. (а) – Влияние ТОМ ( $\eta$ , %) на  $R_p$  (Ом) НК на основе ТУ П234 (1 – ПУ; 2 – ПК) и ТУ N115 после термообработки при  $T = 3000^\circ\text{C}$  (3), и удельную емкость  $C$  (Ф/г) НК на основе ТУ П234 (4 – ПУ; 5 – ПК) при скорости развертки 5 мВ/с; (б) – Влияние ТОМ ( $\eta$ , %) на  $R_p$  (Ом) НК на основе ТУ N115 и ПУ с  $\alpha$  (%): 1 – 20%, 2 – 40%, 3 – 50%, 4 – 60%, 5 – 80%, 6 – 100%, 7 – 120%, 8 – 130%, 9 – 136%.

размером в диапазоне 3–7 нм в НК/ПУ составляет 25% (рис. 1б), а в случае с НК/ПК доля пор таких же размеров достигает только 10% (рис. 1в). Причем разница в количестве тонких мезопор в конечном продукте может быть решающей при разработке электрохимических систем с оптимальным соотношением размеров пор и ионов электролита [15, 25, 26].

Различия в текстурных характеристиках НК в определенной степени коррелируют с изменениями спектральных и рентгеноструктурных параметров. Наблюдаемые расхождения в значениях параметров спектров КР и рентгеноструктурного

анализа (РСА) для НК с разными матрицами приведены на рис. 2 и в табл. 1.

Общий вид спектров КР у нанокмозитов НК/ПК и НК/ПУ практически одинаковый и представлен на рис. 2а. В области спектров второго порядка ( $2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ) наблюдаются два широких и низкоинтенсивных пика, один из которых является обертоном (пик  $2D$  или  $G'$ ), а второй (пик  $X$ ), наиболее вероятно, имеет составную частоту полос первого порядка  $D+G$ . Эти пики у исходного ТУ П234 либо отсутствуют, либо появляются после различных видов воздействия [18, 19]. Окисление нанокмозитов водяным паром

**Таблица 1.** Параметры спектров КР и рентгеноструктурного анализа ТУ П234 и НК на его основе с различными матрицами до и после термогазохимических модификаций

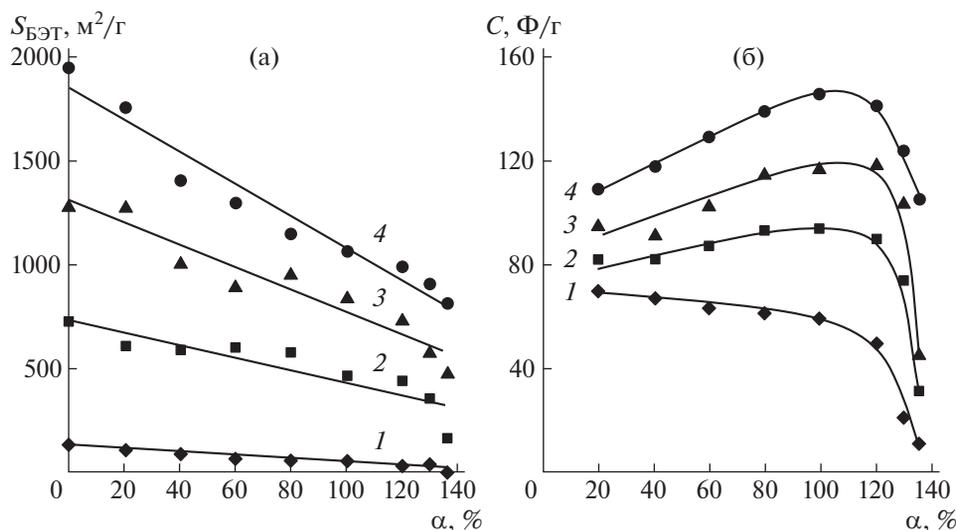
Образец	$\eta$ , %	<i>D</i> -полоса		<i>G</i> -полоса		<i>G'</i> -полоса		$d_{002}$ , нм	$L_c$ , нм	$L_a$ , нм
		$\omega$ , см <sup>-1</sup>	<i>FWHM</i> , см <sup>-1</sup>	$\omega$ , см <sup>-1</sup>	<i>FWHM</i> , см <sup>-1</sup>	$\omega$ , см <sup>-1</sup>	<i>FWHM</i> , см <sup>-1</sup>			
ТУ	–	1328	303	1584	84	–	–	0.364	1.3	3.1
	50	1318	190	1587	70	2643	196	0.362	1.2	3.9
ТУ ТМ 1600°C [18]	–	1327	95	1592	70	2653	147	0.349	2.2	5.3
НК/ПК	–	1332	241	1593	82	2618	356	0.358	1.4	3.6
	25	1315	197	1590	64	2587	267	0.357	1.5	3.8
	50	1315	182	1594	59	2598	299	0.356	1.5	4.0
	75	1310	147	1596	49	2588	261	0.355	1.6	4.2
НК/ПУ	–	1323	233	1586	82	2588	283	0.355	1.6	3.8
	25	1318	197	1588	71	2633	240	0.354	1.6	3.8
	50	1315	174	1589	66	2622	224	0.354	1.6	4.0
	75	1312	147	1592	58	2612	239	0.354	1.5	4.1

приводит к аналогичному изменению параметров полос спектров КР. В отличие от постепенного сближения параметров полосы *D*, различия в отношениях  $I_D/I_G$  при окислении каждого из нанокмозитов, наоборот, усиливаются и достигают максимальной величины.

На рис. 26 приведены отношения  $I_D/I_G$  нанокмозитов при ТОМ с  $\eta = 25–75\%$ . Более низкие отношения  $I_D/I_G$  у исходных нанокмозитов, чем у ТУ П234 ( $I_D/I_G = 1.71$ ), снижаются еще больше и это снижение происходит с разной скоростью: до значения 1.26 у НК/ПК и до 1.44 у НК/ПУ при одинаковых *FWHM*<sub>*D*</sub>, равных 147 см<sup>-1</sup>. Эти изменения в основном связаны с разным количеством элементов структуры, отвечающих за интенсивность полосы *D*. Если  $I_G$  не зависит от типа краев, то  $I_D$ , наоборот, зависит во многом от краевых дефектов. Только края слоев графеновых упаковок в приповерхностных областях частиц и границ пор дают интенсивный сигнал *D*. Причем “зигзагообразные” края слоев графеновых упаковок, как бы они ни располагались, дают меньший вклад в интенсивность  $I_D$ , чем края типа “кресло”. Если в НК с ПУ матрицей исходное соотношение “зигзагов” и “кресел” в оставшихся после окисления структурах изменяется в пользу “кресел” и они в НК/ПУ дают высокий остаточный сигнал  $I_D$ , то в НК/ПК графеновые фрагменты в базальных частях и по краям упаковок являются более активными и доступными для окисления, чем в матрицах ПУ. Этим и обусловлено большее количество микропор и, соответственно, более высокая  $S_{БЭТ}$  в НК/ПК. Косвенным подтверждением расхождения этих величин для НК являются также результаты рентгеноструктурного анализа: отличия в исходных размерах  $d_{002}$ , равных

0.358 нм для матрицы ПК и 0.355 нм для матрицы ПУ. Наиболее дефектные и небольшие кристаллиты, которых больше в НК/ПК, вероятно, окисляются целиком, уменьшая общее количество краев типа “кресел” и “зигзагов” (не затрагивая их соотношение) и тем самым частицы дают низкий сигнал  $I_D$  и более низкое отношение  $I_D/I_G$ , что и вызывает разный наклон аппроксимационных кривых для  $I_D/I_G$  от  $\eta$  (рис. 26).

Однако электрохимические испытания показали, что более высокая удельная поверхность  $S_{БЭТ}$  нанокмозита НК/ПК не является решающим фактором, оказывающим влияние на удельную емкость электрода. Установлено, что при синхронных со степенью ТОМ и, соответственно с  $S_{БЭТ}$ , изменениях  $R_p$  и  $C$  характер этих изменений для каждого из нанокмозитов существенно отличается (рис. 3а). Оказалось, что несмотря на более высокую  $S_{БЭТ}$ , емкость НК/ПК всегда остается ниже емкости НК/ПУ, а влияние степени ТОМ на  $R_p$  имеет разнонаправленную зависимость. Если для НК с ПУ матрицей  $R_p$  со степенью ТОМ уменьшается подобно ТУ [17], то для НК на основе ПК матрицы  $R_p$ , наоборот, увеличивается. По всей видимости, это обусловлено тем, что новая углеродная фаза при формировании нанокмозита (по причине различий в механизмах ее образования из газообразных или жидких углеводородов) имеет разный характер совмещения с поверхностью частиц ТУ. Пироуглеродная матрица ( $\alpha = 30\%$ ) фактически имеет “островковый характер” отложений и поведение НК/ПУ при такой  $\alpha$  повторяет поведение частиц ТУ при ТОМ. Происходит удаление плохоупорядоченной центральной части частицы и увеличение путей проводимости за счет возрастания в сросшихся псевдосферических частицах общих



**Рис. 4.** (а) – Влияние ГТМ ( $\alpha$ , %) НК на основе ТУ N115 на  $S_{БЭТ}$  (м<sup>2</sup>/г) после ТОМ ( $\eta$ , %: 1 – 0, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75); (б) – Влияние ГТМ ( $\alpha$ , %) НК на основе ТУ N115 на  $C$  (Ф/г) при скорости развертки 5 мВ/с после ТОМ ( $\eta$ , %: 1 – 0, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75).

протяженных графеновых оболочек с делокализованными электронами. Коксопечковая матрица, наоборот, изначально сплошным слоем покрывает частицы и при окислении происходит сокращение путей для тока. Аналогичную с ПК матрицей зависимость изменения  $R_p$  от степени ТОМ (рис. 3а, кривая 3) имеет ТУ N115 после графитации при 3000°C [18]. При окислении гладкой поверхности таких частиц ТУ также происходит нарушение путей токопроводимости (изменение запрещенных зон вблизи точек Дирака графеновых слоев). По всей видимости, различия в электропроводности и являются одной из причин расхождения удельных емкостей электродов.

Кроме того, универсальные возможности технологии матричного синтеза НК с ПУ матрицей допускают тонкую настройку параметров пористой структуры, адаптированных к различным задачам сорбции и катализа, что также не менее важно и для эффективного совмещения НК с различными электролитами [14, 15]. В то же время

разработка НК на основе пека потребует многократного формирования “зеленых” заготовок с последующей карбонизацией и будет представлять собой более сложную и длительную технологию.

В этой связи важно оценить влияние количественного фактора ПУ матричной составляющей на свойства НК до и после термоокислительной модификации. На рис. 3–5 и в табл. 2 и 3 представлены результаты измерения физико-химических свойств НК с использованием в качестве армирующего наполнителя одной из промышленных марок высокодисперсного технического углерода N115.

Влияние ПУ матрицы на электрохимические свойства нанокompозита наглядно демонстрируют семейства кривых, представленных на рис. 3б и 4а, 4б. В рассмотренных диапазонах параметров  $\alpha$  и  $\eta$  наблюдается конкуренция процессов роста (из-за  $\eta$ ) и падения (из-за  $\alpha$ ) удельной поверхности (рис. 4а). В результате при компромиссном

**Таблица 2.** Параметры спектров КР и рентгеноструктурного анализа НК на основе ТУ N115

$\alpha$ , %	D-полоса		G-полоса		G'-полоса		$I_D/I_G$	$d_{002}$ , нм	$L_c$ , нм	$L_a$ , нм
	$\omega$ , см <sup>-1</sup>	$FWHM$ , см <sup>-1</sup>	$\omega$ , см <sup>-1</sup>	$FWHM$ , см <sup>-1</sup>	$\omega$ , см <sup>-1</sup>	$FWHM$ , см <sup>-1</sup>				
–	1321	257	1579	83	–	–	1.59	0.363	1.4	3.2
20	1328	229	1593	81	2626	286	1.52	0.359	1.4	3.5
40	1326	230	1591	78	2595	340	1.48	0.356	1.5	3.5
60	1324	223	1586	80	2650	252	1.52	0.356	1.6	3.8
80	1330	230	1594	78	2634	338	1.50	0.355	1.6	3.7
100	1328	213	1595	79	2616	265	1.51	0.354	1.7	3.8

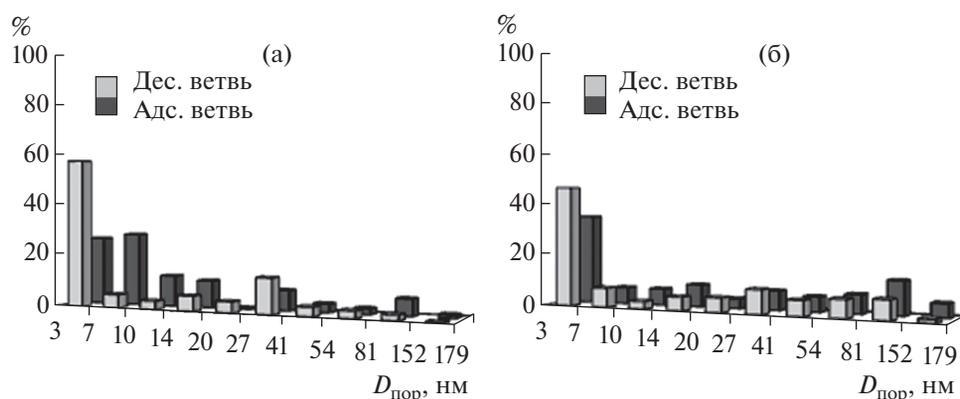


Рис. 5. Распределение пор по размерам ( $D_{\text{пор}}$ , нм) в диапазоне 3.12–179.2 нм: (а) – НК на основе ТУ N115 и ПУ ( $\alpha = 100\%$ ,  $\eta = 75\%$ ) и (б) – АУ *Norit DLC Supra 30*.

значении  $S_{\text{БЭТ}}$  уровня  $\sim 1100 \text{ м}^2/\text{г}$  удельная емкость ячейки  $C$  достигает максимального значения. Электрод на основе наноконкомпозита с  $\alpha = 100\%$  после ТОМ с  $\eta = 75\%$  имеет величину  $C = 146 \text{ Ф/г}$ . Дальнейшее повышение доли ПУ матрицы приводит к резкому падению удельной емкости. В то же время электропроводность ( $R_p^{-1}$ ) имеет разнонаправленную зависимость начиная уже с  $\alpha = 50\%$  (рис. 3б). Тенденция роста  $C$  и  $R_p^{-1}$  при этом аналогична изменениям, происходящим с этими же показателями при активации исходного ТУ [17], а начиная с  $\alpha = 50\%$  происходит смена “механизма электропроводности” вновь формируемого НК. Если до  $\alpha = 50\%$  материал имеет все признаки высокодисперсного состояния, то с увеличением доли матрицы материал становится монолитным и при измерении  $R_p$  прессованных порошков (после размолла гранул) уже микронных размеров контактное сопротивление (при общем снижении числа контактов) начинает оказывать более

заметное влияние. Кроме того, покрытие частиц сплошным слоем ПУ матрицы ( $\alpha > 50\%$ ) и последующее окисление также приводят к сокращению путей проводимости. В совокупности происходит более резкое увеличение  $R_p$  по сравнению с кривыми на рис. 3а. В целом увеличение количества (при  $\alpha > 50\%$ ) квазиграфеновых пироуглеродных слоев в наноконкомпозите приводит к постепенному снижению электросопротивления  $R_p$  при сохранении общей тенденции к его изменению при термоокислении.

При существенно более низкой поверхности ( $1074 \text{ м}^2/\text{г}$  для НК, 1541 и  $2074 \text{ м}^2/\text{г}$  для АУ *Norit DLC Supra 30* и *Kuraray YP-80F* соответственно) емкость НК/ПУ ( $146 \text{ Ф/г}$ ) сопоставима с емкостью стандартных АУ, используемых в промышленной практике ( $174$  или  $176 \text{ Ф/г}$  соответственно). Очевидно, формирование двойного электрического слоя (ДЭС), электропроводность и соответственно конечная величина емкости  $C$  зависят от происхождения пористого материала.

Таблица 3. Параметры спектров КР и рентгеноструктурного анализа АУ, ТУ N115 и НК на основе ТУ N115 после ТОМ

Образец	$\alpha$ , %	$\eta$ , %	D-полоса		G-полоса		G'-полоса		$I_D/I_G$	$d_{002}$ , нм	$L_c$ , нм	$L_a$ , нм
			$\omega$ , $\text{см}^{-1}$	$FWHM$ , $\text{см}^{-1}$	$\omega$ , $\text{см}^{-1}$	$FWHM$ , $\text{см}^{-1}$	$\omega$ , $\text{см}^{-1}$	$FWHM$ , $\text{см}^{-1}$				
ТУ N115 НК/ПУ	–	69	1311	141	1594	57	2592	175	1.44	0.358	1.5	3.8
	20	75	1311	157	1592	59	2609	273	1.41	0.360	1.5	3.8
	40	75	1310	153	1590	59	2614	278	1.40	0.358	1.6	4.1
	60	75	1312	141	1587	53	2603	224	1.41	0.355	1.9	4.3
	80	75	1311	134	1593	53	2597	245	1.43	0.354	1.9	4.3
	100	75	1313	135	1594	54	2612	254	1.43	0.353	2.0	4.1
<i>Norit Supra 30</i>	–	–	1313	140	1594	60	2593	218	1.52	0.375	1.1	3.6
<i>Kuraray YP-80F</i>	–	–	1311	135	1594	55	2599	226	1.48	0.381	1.2	3.8

Графеновые структуры НК/ПУ фактически обеспечивают сравнимую или более высокую способность к созданию зарядовой емкости ДЭС. При этом удельная емкость наноконструкций, отнесенная к единице поверхности ( $\Phi/\text{см}^2$ ), значительно выше образцов сравнения. Более высокая поверхность АУ, как “первоначальное преимущество”, очевидно нивелируется отсутствием химической чистоты, наличием большого количества поверхностных функциональных групп и, соответственно, более низкой проводимостью.

При направленной разработке наноконструкций НК/ПУ необходимо детальное понимание взаимосвязи “структура—свойство”: различия в наноструктуре, ее дефектах и в текстурных характеристиках. В табл. 2 и 3 приведены результаты измерения параметров спектров КР и РСА наноконструкций на основе ТУ N115 в оптимальном диапазоне технологических показателей при  $\alpha$  и  $\eta$  до 100 и 75% соответственно.

Формирование первых слоев матрицы ( $\alpha = 20\%$ ) сопровождается резким изменением параметров полосы  $D$  (снижением  $FWHM_D$  до  $229 \text{ см}^{-1}$  и повышением частоты  $\omega_D$  до  $1328 \text{ см}^{-1}$ ) и отношения интенсивностей полос  $I_D/I_G$  (снижение до 1.52), которое остается практически неизменным до  $\alpha = 100\%$ . Появляется полоса  $G'$ , параметры которой чувствительны к изменениям  $\alpha$ . Начиная с  $\alpha = 60\%$  частота  $\omega_{G'}$  смещается в длинноволновую сторону от значения  $2650 \text{ см}^{-1}$ , при которой выполняется равенство  $2\omega_D = \omega_{G'}$ . Эта величина также соответствует частоте, фиксируемой для высокодисперсных ТУ после умеренной термообработки (ТМ) при  $1600^\circ\text{C}$  (табл. 1), когда начинают появляться кристаллиты с упорядоченными графеновыми слоями. При этом размеры  $L_a$  увеличиваются до максимальных значений (3.8 нм), а  $d_{002}$  снижается до минимума (0.354 нм).

Уменьшение дефектности и повышение степени кристалличности наноструктуры НК/ПУ при термоокислительном воздействии отражаются в изменении параметров полос  $D$  и  $G$ : происходят характерные сужения пиков  $FWHM_D$  (до  $135 \text{ см}^{-1}$ ) и  $FWHM_G$  (до  $54 \text{ см}^{-1}$ ), увеличение их интенсивности, а также снижение отношения этих пиков  $I_D/I_G$  (с 1.51 до 1.43). При увеличении степени воздействия параметры  $D$  и  $G$  полос НК/ПУ стремятся к значениям, характерным для АУ *Norit DLC Supra 30* и *Kuraray YP-80F*. При  $\alpha = 100\%$  и  $\eta = 75\%$  “уровень дефектности” пористого наноконструктива, определяемый по показателям  $\omega_D$  и  $FWHM_D$ , сопоставим с аналогичными показателями для АУ ( $FWHM_D = 135 \text{ см}^{-1}$  для *Kuraray YP-80F*).

Термоокислительная модификация частиц ТУ отдельно от наноконструктива так же приводит к изменениям параметров полос  $D$  и  $G$ , а в результате

более глубокого окисления дополнительно появляется полоса  $G'$ , и ее появление связано с числом графеновых слоев и повышенными электропроводными свойствами ТУ [18, 19, 27]. Наличие пика  $G'$  в НК/ПУ и его сужение  $FWHM_{G'}$  (до  $254 \text{ см}^{-1}$ ) после активации, а также увеличение  $L_a$  (4.3 нм) и снижение  $d_{002}$  (0.353 нм), по всей видимости, являются дополнительными признаками повышенных проводящих свойств наноконструктива в составе электрода СК. Для сравнения, размеры ОКР АУ *Norit DLC Supra 30* и *Kuraray YP-80F* заметно меньше ( $L_a = 3.6\text{--}3.8 \text{ нм}$  и  $L_c = 1.1\text{--}1.2 \text{ нм}$ ), а  $d_{002}$  значительно больше (0.375–0.381 нм) аналогичных параметров РСА для НК/ПУ.

Доля ПУ матрицы в наноконструктиве, а также степень его ТОМ позволяют изменять соотношение микро- и мезопор. При повышенном содержании ПУ матрицы доля тонких мезопор (3–5 нм) может достигать до 50% от общего объема пор материала [15]. Рисунок 5 демонстрирует близкий характер распределения пор по размерам НК/ПУ ( $\alpha = 100\%$  и  $\eta = 75\%$ ) и АУ *Norit DLC Supra 30*. Доля пор в диапазоне размеров от 3 до 7 нм по отношению к общему их объему составляет для НК/ПУ и АУ соответственно 58 и 47%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, представленные на рис. 3–5 и в табл. 1–3, показывают, что технология матричного синтеза путем термического разложения газобразных углеводородов, являясь относительно “простой” и обладая высоким уровнем управляемости, позволяет регулировать широкий спектр свойств (текстуру, структуру, химию поверхности и электропроводность) конечного НК. Фактически при реализации этой технологии можно формировать как активный компонент, так и токопроводящую добавку, благодаря чему при использовании смесей из таких материалов возникает дополнительная возможность повышения емкости электрода. При выполнении настоящей работы изготовлен и испытан электрод, в котором межчастичные пустоты порошка (микронного размера) НК/ПУ на основе ТУ N115 заполнены наноконструктивом, сохраняющим свойства этого же ТУ. Такой электрод изготовлен из смеси наноконструктива НК/ПУ с  $\alpha = 100\%$  и  $\eta = 75\%$ , в качестве активного компонента, и токопроводящей добавки НК/ПУ с  $\alpha = 40\%$  и  $\eta = 75\%$  (при соотношении 9:1) с 2М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Получена емкость электрода (169  $\Phi/\text{г}$ ), которая практически сравнима с емкостью электродов, изготовленных по классической технологии на основе АУ и ацетиленового ТУ. Дополнительная площадь ДЭС за счет пористости токопроводящей добавки и высокая электропроводимость обоих НК фактически компенсировали высокую удельную поверх-

ность стандартных АУ и позволили повысить удельную емкость экспериментального электрода.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

Исследование проведено с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов” ИК СО РАН и ЦКП ОНЦ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B.E. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological application*. N.Y.: Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999. 698 p.
2. Kotz R., Carlen M. // *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45. P. 2483.
3. Вольфкович Ю.М., Сердюк Т.М. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 1043.
4. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, Lu M., Beguin F., Frackowiak E. Ed. Singapore: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013. 568 p.
5. Simon P., Gogotsi Y. // *Nature Materials*. 2008. V. 7. P. 845.  
<https://doi.org/10.1038/nmat2297>
6. Frackowiak E., Beguin F. // *Carbon*. 2001. V. 39. P. 937.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
7. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. // *J. Power Sources*. 2006. V. 157. P. 11.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
8. Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems. Beguin F., Frackowiak E. Ed. Boca Raton: CRS Press, 2010. 529 p.
9. Surovikin Yu.V. // *Procedia Engineering*. 2015. V. 113. P. 511.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.344>
10. Филалков А.С. Углеродные материалы. М.: Энергия, 1979. 320 с.
11. Филалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
12. Деев И.С., Кобец Л.П. // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2011. № 7. С. 37.
13. Смирнов Б.Н., Варлаков В.П., Филалков А.С. // *Коллоид. журн.* 1985. Т. 47. № 1. С. 204.
14. Суровикин В.Ф., Суровикин Ю.В., Цеханович М.С. // *Рос. хим. журн.* 2007. Т. LI. № 4. С. 111.
15. Суровикин Ю.В. Технический углерод как основа функциональных наноконструкций с регулируемыми свойствами // *Технологическое горение: коллективная монография / Под общ. ред. акад. С.М. Алдошина, чл.-корр. РАН М.И. Алымова*. Гл. 8. М.: Изд-во РАН, 2018. С. 191.  
<https://doi.org/10.31857/S9785907036383000008>
16. Surovikin Yu.V. // *AIP Conference Proceedings*. 2019. V. 2143. P. 020003-1.  
<https://doi.org/10.1063/1.5122902>
17. Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В., Сырьева А.В., Лихолобов В.А., Поддубняк А.Н., Чигрин К.К. // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. Вып. 12. С. 1646 [Russ. J. Appl. Chem., 2017, vol. 90, no 12, p. 1974.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427217120126>].
18. Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В., Сырьева А.В. *Термогазохимическая модификация технического углерода: структура и свойства // Технологическое горение: коллективная монография / Под общ. ред. акад. С.М. Алдошина, чл.-корр. РАН М.И. Алымова*. Гл. 7. М.: Изд-во РАН, 2018. С. 161.  
<https://doi.org/10.31857/S9785907036383000007>
19. Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В., Сырьева А.В. // *Перспективные материалы*. 2018. № 12. С. 53. [Inorganic Materials: Applied Research, 2019, vol. 10, no. 2, p. 480.  
<https://doi.org/10.1134/S2075113319020370>].  
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2018-12-53-73>
20. Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Резанов И.В. // *Динамика систем, механизмов и машин*. 2016. № 2. С. 296.
21. Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А., Сырьева А.В. // *Динамика систем, механизмов и машин*. 2016. № 1. С. 288 [IEEE Conference 2016 Dynamics of systems, mechanism and machines, Omsk, 2016.  
<https://doi.org/10.1109/Dynamics.2016.7819092>].
22. Суровикин Ю.В., Резанов И.В., Сырьева А.В., Дмитриев А.В. // *Сб. тез. докл. 11-й Междунар. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии”, Троицк, 29 мая–1 июня 2018. М., Троицк: Тривант, 2018. С. 455.*
23. Dollimore D., Heal G.R. // *J. Appl. Chem*. 1964. V. 14. P. 109.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.5010140302>
24. Biscoe J., Warren B.E. // *J. Appl. Phys*. 1942. V. 13. P. 364.  
<https://doi.org/10.1063/1.1714879>
25. Largeot C., Portet C., Chmiola J., Taberna P.-L., Gogotsi Yu., Simon P. // *J. Am. Chem. Soc*. 2008. V. 130. P. 2730.  
<https://doi.org/10.1021/ja7106178>
26. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.-L. // *Science*. 2006. V. 313. P. 1760.  
<https://doi.org/10.1126/science.1132195>
27. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. // *Phys. Rev. Lett*. 2006. V. 97. P. 187401-1.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>