

УДК 54.057

DOI: 10.15372/ChUR2021348

Исследование пористых углеродных материалов для суперконденсаторов

М. В. ПОПОВ^{1,2}, А. Е. БРЕСТЕР¹, С. И. ЮСИН³, А. Г. БАННОВ¹¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск (Россия)

E-mail: porovmaxvik@gmail.com

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва (Россия)³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)

(Поступила 30.09.20; после доработки 27.04.21)

Аннотация

Проведены синтез и исследование пористых углеродных материалов – терморасширенного графита (ТРГ), нановолокнистого углерода и активированного углерода. Обсуждена и изучена возможность применения их в электрохимических устройствах, в частности в суперконденсаторах. Методами низкотемпературной адсорбции азота, вольтамперометрии и электронной микроскопии исследованы физико-химические свойства полученных образцов. Проведена модификация углеродного материала тремя способами, изучено ее влияние на значения удельной поверхности и удельной емкости. Выявлено, что образцы характеризуются развитой удельной поверхностью: для исходных материалов максимальное значение этого параметра составляет 759 м²/г, а для полученных в результате модификации композитов – 187 м²/г. Показано, что наибольшей удельной емкостью отличаются материалы, обладающие микро- и мезопористой структурой, со средним размером пор 3–5 нм. Модификация поверхности углеродных материалов никелем приводит к уменьшению удельной поверхности, увеличению среднего диаметра пор, а в некоторых случаях – к увеличению удельной емкости. Среди материалов с нанесенными частицами никеля максимальной удельной емкостью (116 Ф/г) обладал композит состава 20 мас. % NiO/80 мас. % ТРГ. Обработка азотной кислотой и механоактивация приводят к увеличению доли микропор в образцах, а также к повышению удельной емкости. Полученные данные показали высокую перспективность исследуемых углеродных материалов для электрохимических приложений.

Ключевые слова: углеродные материалы, терморасширенный графит, нановолокнистый углерод, активированный углерод, суперконденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

По мере увеличения глобального спроса на энергию требуется в широких масштабах внедрять возобновляемые источники энергии, такие как ветровые, волновые и солнечные. В силу изначальной нестабильности возобновляемых источников энергии, для их эффективного применения необходима разработка технологий хранения и преобразования энергии, в том числе для

дальнейшего мобильного использования. Среди различных технологий хранения электроэнергии, когда требуется передача или поглощение высокой мощности, наиболее эффективными устройствами для аккумуляции энергии признаны электрохимические конденсаторы, известные также как суперконденсаторы (СК) [1]. Соответственно, одним из наиболее востребованных направлений в сфере разработок аккумулирующих источников электроэнергии является со-

здание высокоэффективных экологически чистых электрохимических конденсаторов или СК.

Суперконденсатор представляет собой электрохимический конденсатор, в котором для накопления заряда используется природное явление – возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе материалов с разным типом проводимости (электронной и ионной) для установления термодинамического равновесия в образовавшейся системе [2]. Суперконденсаторы имеют принципиальные отличия от аккумуляторных батарей и, следовательно, относятся к разным классам химических источников тока. Они используют процессы заряда/разряда ДЭС на поляризованных электродах с большой удельной поверхностью. Механизм заряда/разряда ДЭС обратим и воспроизводим до сотни тысяч циклов, каждый из которых может происходить за доли секунды [3].

Электроды СК выполняются из пористых материалов с развитой удельной поверхностью. В настоящее время в качестве электродных структур для СК широко применяются углеродные наноматериалы [4]. Это обусловлено рядом их уникальных свойств (высокая коррозионная стойкость, сравнительно высокая электронная проводимость, температурная стойкость, высокая удельная поверхность) и параметрами пористой структуры, которые можно изменять в процессе синтеза углеродного материала. Важную роль играет размер пор используемого материала. При больших размерах пор уменьшается площадь активной поверхности, а при малых – в поры не попадают относительно большие носители заряда (ионы электролита), которые, в свою очередь, окружены молекулами растворителя. По результатам предыдущих исследований [5], оптимальный размер пор составляет 1–5 нм. В качестве материала электродов СК наиболее распространен дешевый и доступный активированный древесный уголь [6] или активированный уголь, полученный из рисовой лузги [7]. Широко исследуются активированные углеродные волокна, карбидные углероды [8, 9], темплаты, полученные из различных форм углерода [10, 11], углеродные нанотрубки, углеродные “нанорога” (carbon nanohorns) [12, 13], луковичная форма углерода (onion-like carbon) [14, 15], углеродные пены (carbon foams) [16–19] и др. Данные материалы продемонстрировали отличные емкостные характеристики, значения которых составляли несколько сотен Ф/г, при достижении удельной поверхности, превышающей $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако такие материалы отличаются высокой стоимостью [20].

Сейчас активно изучается возможность применения новых пористых углеродных материалов для электродных структур, которые будут обладать высокими показателями емкостных характеристик, оптимальными параметрами текстурных характеристик, а также иметь невысокую стоимость. В связи с этим цель данной работы – разработка пористых углеродных материалов для применения в качестве электродных структур СК, а также исследование зависимостей удельной емкости от текстурных характеристик и типа используемого углеродного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента

Синтез углеродных материалов. Синтезированы и исследованы три основных типа углеродных материалов: терморасширенный графит (ТРГ), нановолокнистый углерод (НВУ) и активированный углерод (АУ).

Терморасширенный графит – углеродный материал, который характеризуется низкой плотностью и наличием в составе макро- и мезопор. Он отличается развитой пористостью, что предопределяет его использование в СК [21]. Терморасширенный графит получен путем термообработки интеркалированного графита (бисульфата графита) в режиме динамического нагрева. Интеркалированный графит нагревали в печи с заданной скоростью нагрева ($20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) до температуры $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Нагревание приводило к вспучиванию образца с образованием червеобразных частиц. По окончании нагрева образец остывал в муфельной печи.

Нановолокнистый углерод представляет собой гранулы, которые образованы переплетенными между собой углеродными нановолокнами со структурой вложенных конусов. Его синтезируют каталитическим разложением легких углеводородов ряда $\text{C}_1\text{--C}_4$ [22–24]. В данной работе для синтеза НВУ использовался пропан. Процесс разложения пропана проводился на проточной каталитической установке BTRS Jn (Autoclave Engineers, США) при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ на катализаторе состава 50 мас. % Ni – 40 мас. % Cu – 10 мас. % SiO_2 . Размер полученных гранул НВУ варьировался в диапазоне от 10 мкм до 5 мм, а диаметр нановолокон составлял 15–120 нм.

Третий материал, используемый в работе, – активированный углеродный материал (АУ), который представляет собой углерод, полученный из рисовой лузги путем ее контролируемого

сжигания. Исходную рисовую шелуху подвергали кислотному травлению, промывали водой, сушили, предварительно сжигали в закрытом реакторе с отсосом дыма и улавливанием аморфного углерода. Процесс окислительного сжигания рисовой шелухи вели в оптимальном режиме (600 °С, кипящий слой) с контролем подачи кислорода. Полученный уголь сушили и подвергали химической активации водным раствором карбоната натрия (обескремнивание) с концентрацией 10–13 мас. %. Полученный в результате этого материал был очень мягким и легко измельчался до размера частиц менее 45 мкм. Подробнее методика синтеза и аппаратное оформление эксперимента описаны в работах [25, 26].

Методы модификации углеродных материалов

С целью улучшения емкостных характеристик углеродных материалов проводилась их модификация тремя способами: 1) нанесение оксида никеля и частиц металлического никеля; 2) обработка азотной кислотой; 3) механоактивация. Основной подход предлагаемых методов модификации поверхности углеродных материалов заключается в повышении вклада псевдоемкости. Обозначение образцов композиционных материалов приведено в табл. 1.

Первый способ модификации заключался в нанесение оксида никеля на ТРГ. Обработка производилась в количестве 20 % по массе, в пересчете на чистый металлический никель. Нанесение осуществлялось путем пропитки углеродного материала раствором нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с последующей сушкой при 100 °С и прокалкой в печи при температуре 400 °С около 8 ч (образец 1). Образцы 2–5 готовились следующим образом: на ТРГ, НВУ и АУ наносили никель путем пропитки углеродного материала раствором соли никеля с последующей сушкой при температуре 100 °С, прокалкой в течение 2 ч в печи при 350 °С и восстановлением в токе водорода около 3 ч с при 350 °С.

ТАБЛИЦА 1

Обозначение композиционных материалов

Номер образца	Композит, мас. %
1	20NiO/80ТРГ
2	20Ni/80НВУ
3	85Ni/15ТРГ
4	20Ni/80АУ
5	80Ni/20НВУ

Примечание. В композиционных материалах числами обозначены содержания компонентов (мас. %).

Второй способ модификации – химическая обработка. Химическая обработка ТРГ, НВУ и АУ проводилась в растворе 15 % HNO_3 с целью повышения содержания поверхностных функциональных групп. Образцы кипятили в 15 % HNO_3 в течение 2 ч при 150 °С. Далее выполняли вакуумную фильтрацию полученной смеси и сушку отфильтрованного углеродного материала в течение 8 ч при 100 °С.

На основе химически обработанных ТРГ, НВУ и АУ путем механического смешения приготовлено два композиционных материала состава: 15 мас. % ТРГ/85 мас. % НВУ и 15 мас. % ТРГ/85 мас. % АУ. Порошки в данных соотношения смешивали и далее проводили механоактивацию полученных смесей в планетарной мельнице АГО-2С. Механоактивацию осуществляли в течение 2 мин при центробежном ускорении 15g. Вместимость барабана – 150 мл. Для активации использовали шары из диоксида циркония. Измельченные порошки сушили в течение 8 ч при 100 °С. Соотношение массы материала к массе шаров составляло 1 : 125.

Методы исследования материалов

Микроструктуру материалов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с полевой эмиссией с помощью электронного микроскопа SU-8000 (Hitachi, Япония) в сопряжении с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) Oxford Instruments.

Текстурные характеристики полученных углеродных материалов исследовали с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на адсорбционной установке NOVA 1000e (Quantachrome Instruments, США). Удельную поверхность (A) рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Удельную поверхность пор, оставшихся после заполнения адсорбатом микропор (A_p), рассчитывали сравнительным t -методом де Бура (de Boer) и Липпенса (Lippens), статистическую толщину адсорбционной пленки вычисляли по уравнению де Бура. Метод основан на сопоставлении приращений величин адсорбции на исследуемой изотерме адсорбции и стандартной изотерме адсорбции, полученной на хорошо охарактеризованных непористых материалах [27].

Углеродные материалы тестировали в качестве электродов для СК с помощью метода вольтамперометрии. Эксперименты проводились с использованием потенциостата Elins P-30SM (ООО “Элинс”, Россия). Для проведения исследований в данной работе применялась

трехэлектродная схема: рабочий, вспомогательный электроды и электрод сравнения. В качестве рабочего электрода использовался графитовый стержень с нанесенным исследуемым материалом, вспомогательным электродом служила платиновая пластина площадью 10 см^2 , электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод. В роли электролита выступал раствор серной кислоты (H_2SO_4) с концентрацией 3.5 моль/л. Более подробно методика исследования описана в работе [28]. Изучаемым параметром является удельная емкость ($C_{\text{уд}}$). Измерения производились при комнатной температуре и трех значениях скорости развертки: 2, 5, 10 мВ/с. Удельную емкость рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{уд}} = \frac{J}{vt}$$

где $C_{\text{уд}}$ – удельная емкость исследуемого материала, Ф/г; J – суммарный ток катода и анода ($J = J_{\text{к}} + J_{\text{а}}$), который фиксировали по измерениям циклической вольтамперометрии при 500 мВ; t – масса материала, г; v – скорость развертки потенциала, мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РЭМ образцов ТРГ, НВУ и АУ можно оценить морфологию материала, наличие пор и дефектов. Микроснимки РЭМ углеродных материалов показаны на рис. 1. Образец ТРГ представлен сравнительно крупными частицами графита размерами в несколько десятков микрометров. Частицы сильно искривлены, что связано со способом получения материала, когда выделяющийся при разложении бисульфата графита газ, покидая образец, вспучивает его. На поверхности материала можно увидеть и графитовые пластинки, образовавшиеся в процессе термической эксфолиации.

Образец НВУ представлен плотными гранулами, состоящими из переплетенных углеродных нановолокон (см. рис. 1, ж, з). Видно, что в процессе синтеза получают структуры различных диаметров. Микроснимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывают, что образец представлен смесью нановолокон различных типов, которые сильно искривлены. В образце встречаются нановолокна со структурой как вложенных конусов, так и “колода карт” (см. рис. 1, ж).

Образец АУ состоит из пористых частиц, размер пор которых варьируется от 4 до 10 мкм. Поры в большинстве своем асимметричные и вытянуты по одной из координат.

По данным ЭДС, в составе образца ТРГ содержатся элементы: С (92.09 ат. %), О (6.98 ат. %), Si (0.21 ат. %), S (0.72 ат. %). Действительно, согласно данным рентгенофазового анализа, межплоскостное расстояние d_{002} для ТРГ составило 3.354 \AA . Расчет по формуле Майера–Меринга (Meier–Mering) показал степень графитации практически равную 100 %. Основываясь на этом результате, нельзя говорить о наличии поверхностных функциональных групп у ТРГ в силу высокой степени графитации. Поэтому наличие кислорода в составе ТРГ в количестве, примерно равном 7 ат. %, обусловлено присутствием фрагментов его предшественника – бисульфата графита.

В составе НВУ содержатся следующие элементы: С (90.11 ат. %), О (8.60 ат. %), Si (1.29 ат. %). За исключением кислорода и углерода в образце присутствуют примеси кремния. Активированный углерод содержит значительно больше кислорода, образовавшегося в процессе активации (С – 67.55 ат. %, О – 26.44 ат. %), кремний (4.86 ат. %) и большое количество примесей (Na, Mg, Al, K, Ca, Cu – суммарно 1.15 ат. %).

Текстульные характеристики

Для представленных исходных углеродных материалов характерно наличие разного рода петель гистерезиса (рис. 2), что косвенно относит их к различному роду углеродных материалов и, соответственно, к различным текстурным характеристикам.

По типу изотерм адсорбции и десорбции можно заключить, что все образцы обладают неоднородно-пористой структурой. Для образца ТРГ (см. рис. 2, а) крутой подъем изотермы в области относительного давления $P/P_0 < 0.4$ свидетельствует о наличии в структуре микропор, что может положительно сказываться на сорбционных свойствах материалов. По мере роста относительного давления на участке $P/P_0 = 0.4-1.0$ наблюдается незначительная петля капиллярно-конденсационного гистерезиса типа Н4, обусловленная наличием мезопор щелевидной формы [29]. При этом мезопоры преобладают над микропорами у образцов АУ и НВУ, в то время как для ТРГ, наоборот, характерно высокое содержание последних.

Тип петли гистерезиса Н3, наблюдаемый для образца НВУ (см. рис. 2, б), указывает на присутствие преимущественно изолированных пор, имеющих бутылкообразную форму с очень большими радиусами широких частей и узкими горлами.

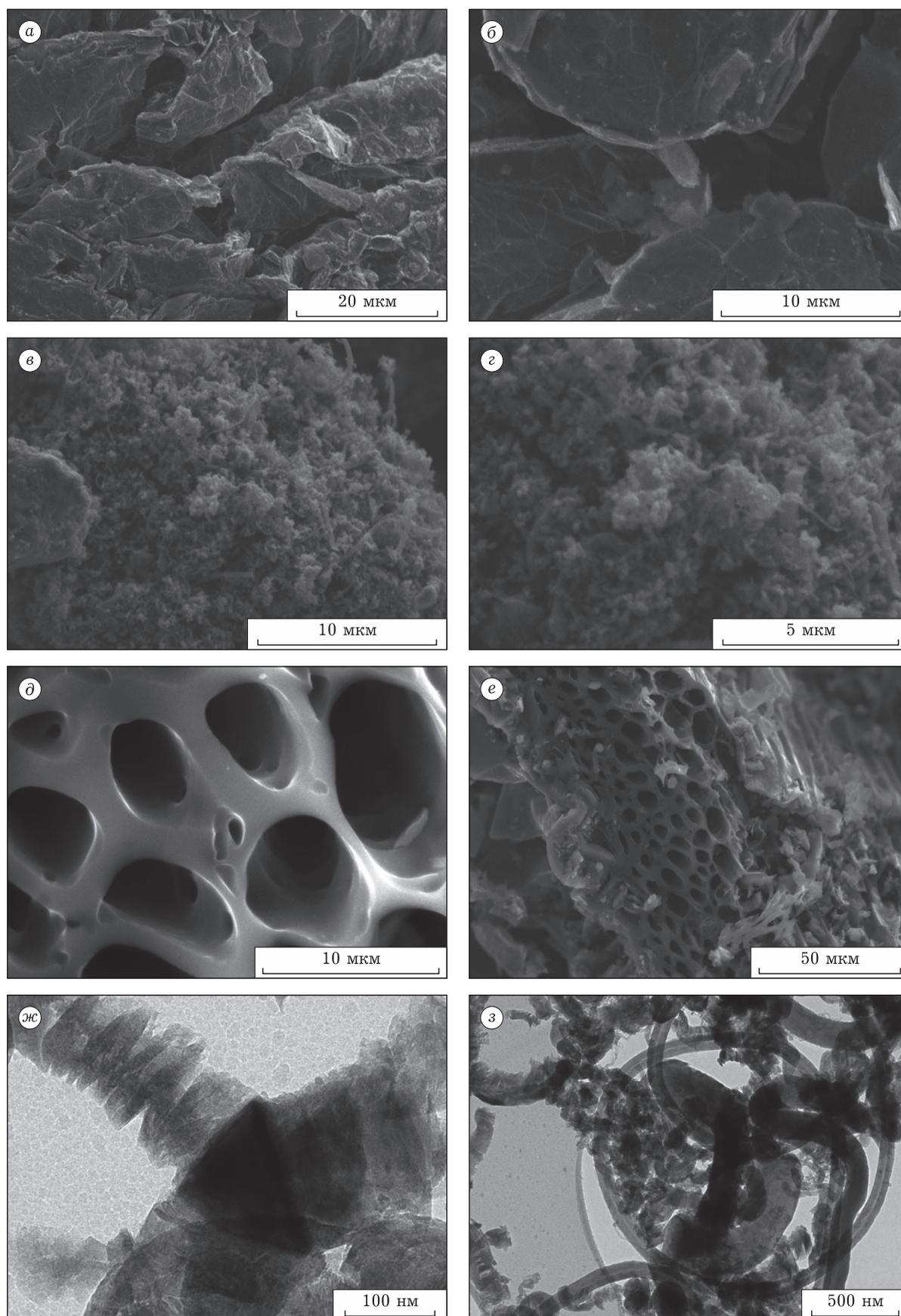


Рис. 1. РЭМ-микроснимки образцов (а, б – ТРГ; в, г – НВУ; д, е – АУ) и ПЭМ-микрофотографии НВУ (ж, з).

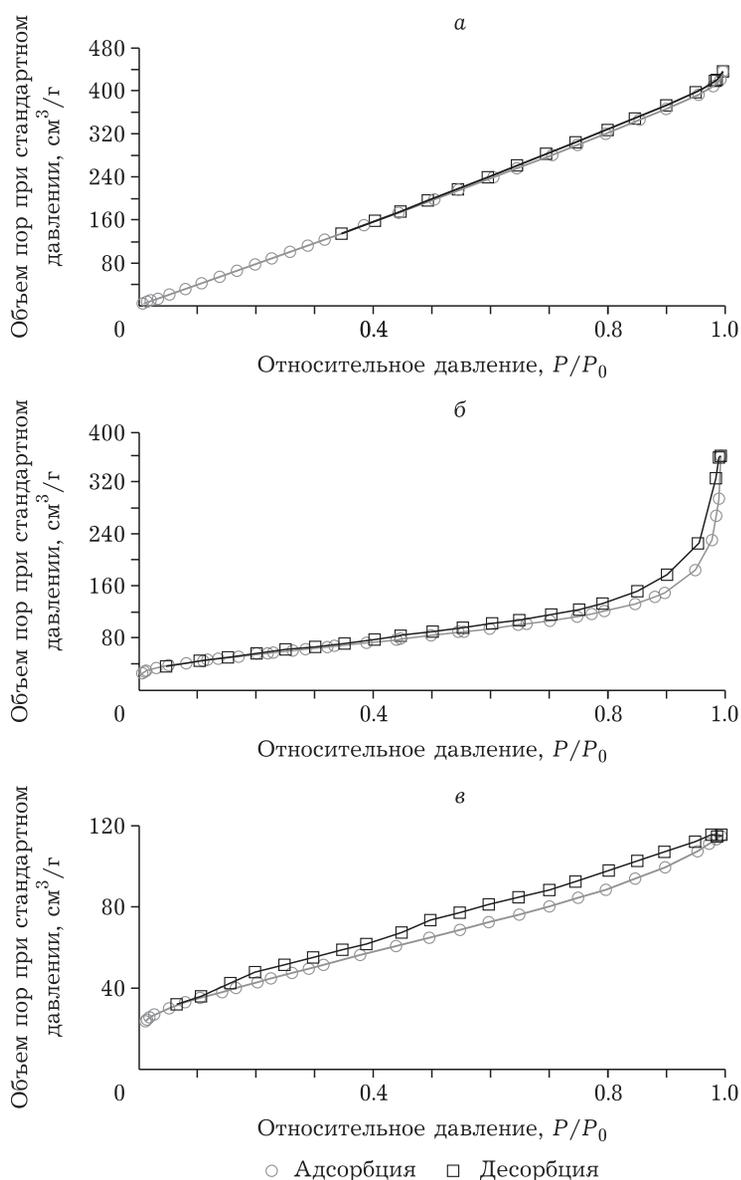


Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции образцов (а – ТРГ; б – НВУ; в – АУ).

Активированный углерод имеет щелеобразную форму пор с заужением, так как наблюдается петля гистерезиса типа Н4 на протяжении всего участка относительного давления с 0.2 до 1.0 (см. рис. 2, в).

Результаты исследования текстурных характеристик исходных углеродных материалов представлены в табл. 2: значения общей удельной поверхности (A , м²/г), удельной поверхности микропор (A_m , м²/г), среднего диаметра пор ($d_{\text{пор}}$, нм), а также общего объема пор (V , см³/г). Образец ТРГ обладал наибольшей удельной поверхностью, при этом площадь микропор составила 455 м²/г. Активированный уголь можно рассматривать как преимущественно микропо-

ристый материал с удельной поверхностью микропор $A_m = 114$ м²/г.

Из данных табл. 2 следует, что минимальным размером пор обладает АУ при минимальном объеме пор, а максимальной удельной поверхностью характеризуется ТРГ.

Вольт-амперные исследования

Результаты исследования исходных углеродных материалов методом вольтамперометрии представлены в табл. 2. Видно, что увеличение значений удельной емкости происходит с уменьшением скорости развертки. Максимальной удельной емкостью при скорости развертки 2 мВ/с обладает АУ, характеризующийся наи-

ТАБЛИЦА 2

Текстурные характеристики и удельная емкость исходных и приготовленных композиционных материалов

Образец	A , м ² /г	A_m , м ² /г	$d_{\text{пор,нм}}$	V , см ³ /г	$C_{\text{уд}}$, Ф/г		
					Скорость развертки, мВ/с		
					10	5	2
Исходные углеродные материалы:							
НВУ	248	116	9	0.535	14	23	38
ТРГ	759	455	4	0.817	3	7	12
АУ	145	114	3	0.109	6	16	47
Композиционные материалы:							
20NiO/80ТРГ	42	6.0	8	0.078	–	–	116
20Ni/80НВУ	151	5.4	13	0.505	–	–	21
85Ni/15ТРГ	11	10.5	27	0.071	–	–	14
20Ni/80АУ	34	3.4	18	0.153	–	–	11
80Ni/20НВУ	17	2.0	11	0.044	–	–	16

Примечания. 1. Прочерк – измерения не проводились. 2. Обозн. см. табл. 1. 3. Здесь и в табл. 3: A – удельная поверхность; A_m – удельная поверхность микропор; $d_{\text{пор}}$ – средний диаметр пор; V – общий объем пор; $C_{\text{уд}}$ – удельная емкость.

меньшими значениями удельной поверхности и среднего диаметра пор. При повышении скорости развертки образец НВУ показал большую удельную емкость (14 Ф/г). Образец ТРГ, в силу высокой степени графитации и потому крайне малого содержания поверхностных функциональных групп, показал наименьшую удельную емкость, хотя его пористость намного выше пористости двух других образцов. Учитывая содержание кислорода в образцах, определенное по данным ЭДС (ТРГ – 6.98 ат. %; НВУ – 8.60 ат. %; АУ – 26.44 ат. %), можно сделать вывод, что удельная емкость растет с повышением содержания кислорода в образцах и не так значительно зависит от величины удельной поверхности.

Исследование модифицированных углеродных материалов

Результаты исследования ТРГ, модифицированного никелем состава 85 мас. % Ni/15 мас. % ТРГ, показали, что удельная емкость составила 12 Ф/г при значении удельной поверхности 33 м²/г. Средний размер пор составил 31 нм. Второй изученный композиционный материал имел состав 20 мас. % NiO/80 мас. % ТРГ. В результате исследования установлено, что его удельная емкость составила 32 Ф/г, удельная поверхность достигала 79 м²/г, размер пор – 14 нм.

Предположительно, низкие значения удельной емкости обусловлены большим размером

пор и низкими показателями удельной поверхности. В то же время, исходя из полученных значений, наблюдается следующая зависимость: с увеличением величины удельной поверхности растет удельная емкость.

В ходе модификации углеродных материалов частицами никеля получены композиционные материалы шести составов. Результаты исследования текстурных и емкостных характеристик в композиционных материалах представлены в табл. 2.

Видно, что максимальное значение удельной емкости соответствует композиту состава 20 мас. % NiO/80 мас. % ТРГ. В то же время средний размер пор составляет 8 нм, а значение удельной поверхности – 42 м²/г. Стоит отметить, что удельная емкость растет при снижении размеров пор. Равномерность нанесения частиц никеля в матрице ТРГ подтверждается РЭМ-микрофотографиями (рис. 3). По данным ЭДС, в этой области зафиксировано следующее содержание элементов: Ni – 4.35 ат. %; С – 80.45 ат. %, О – 14.0 ат. %, S – 1.2 ат. %.

На следующем этапе исследованы углеродные материалы после химической обработки азотной кислотой. Результаты представлены в табл. 3.

На рис. 4 показаны вольт-амперные кривые углеродных образцов после химической обработки.

Если рассматривать текстурные характеристики, то удельная поверхность НВУ после об-

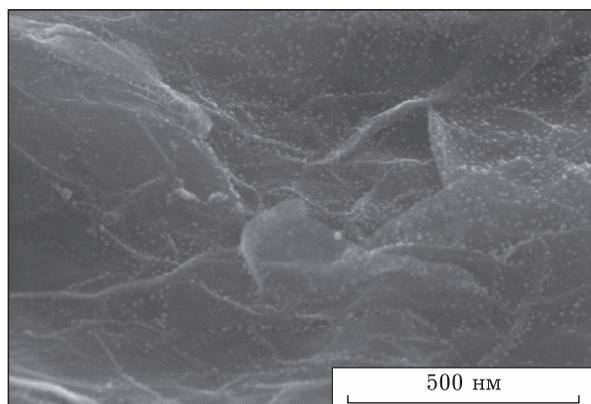


Рис. 3. РЭМ-изображение распределения частиц никеля по поверхности ТРГ.

работки снизилась с 248 до 146 м²/г. Терморасширенный графит после обработки показал рекордно низкую удельную поверхность (87 м²/г), что можно связать с закрыванием пор при фильтровании и промывке образца. В то же время для АУ зафиксировано повышение удельной поверхности с 145 до 187 м²/г. При этом доля микропор в его составе несколько увеличилась (до обработки – 79 %, после – 86 %), а средний размер пор не изменился. Удельная емкость ТРГ возросла после обработки, а у образца НВУ – незначительно снизилась (ТРГ – с 12 до 27 Ф/г; НВУ – с 38 до 33 Ф/г).

Лучшие результаты получены для образца АУ из рисовой лузги, удельная емкость которого возросла с 47 до 179 Ф/г. Можно предположить, что наибольшее значение удельной емкости обеспечивается высокой удельной поверхностью, значительной долей микропор и малым средним размером пор.

При исследовании микроструктуры химически модифицированных углеродных материа-

лов методом РЭМ установлено (рис. 5), что после обработки поверхность материалов стала менее дефектной и закономерно уменьшилось количество примесей в материале.

На заключительном этапе проводились исследования углеродных материалов после механоактивации. Составы композиционных материалов и результаты их исследований представлены в табл. 3.

Результаты исследования показали, что композит на основе ТРГ и АУ обладает лучшими емкостными и текстурными характеристиками. Наблюдается уже ранее отмеченная зависимость значений удельной емкости от количества микропор и их среднего размера. Выявлено, что при уменьшении размера и увеличении количества микропор примерно в три раза, удельная емкость увеличивается примерно в пять раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано три вида углеродных материалов: терморасширенный графит (ТРГ), нановолокнистый углерод (НВУ) и активированный углерод (АУ) из рисовой лузги. На основе этих материалов осуществлен синтез композиционных материалов путем модификации исходных углеродных материалов оксидом никеля, частицами металлического никеля, обработкой азотной кислотой и механоактивацией.

Исследование текстурных характеристик доказало наличие развитой удельной поверхности исследуемых материалов. Максимальная удельная поверхность исходных материалов достигала 759 м²/г, а для полученных композитов – 187 м²/г.

Анализ результатов удельной емкости показал, что максимальной величиной этого па-

ТАБЛИЦА 3

Текстурные характеристики и удельная емкость углеродных материалов после химической обработки и совместной механоактивации

Материал	A , м ² /г	A_m , м ² /г	$d_{\text{пор}}$, нм	V , см ³ /г	$C_{\text{уд}}$, Ф/г (скорость развертки 2 мВ/с)
Углеродные материалы после химической обработки					
НВУ _{HNO₃}	146	36	9	0.319	33
ТРГ _{HNO₃}	87	33	5	0.107	27
АУ _{HNO₃}	187	161	3	0.143	179
Композиты после совместной механоактивации (МА)					
15ТРГ/85НВУ (МА)	133	36	11	0.364	19
15ТРГ/85АУ (МА)	155	115	4	0.164	90

Примечание. Обозн. см. табл. 1, 2.

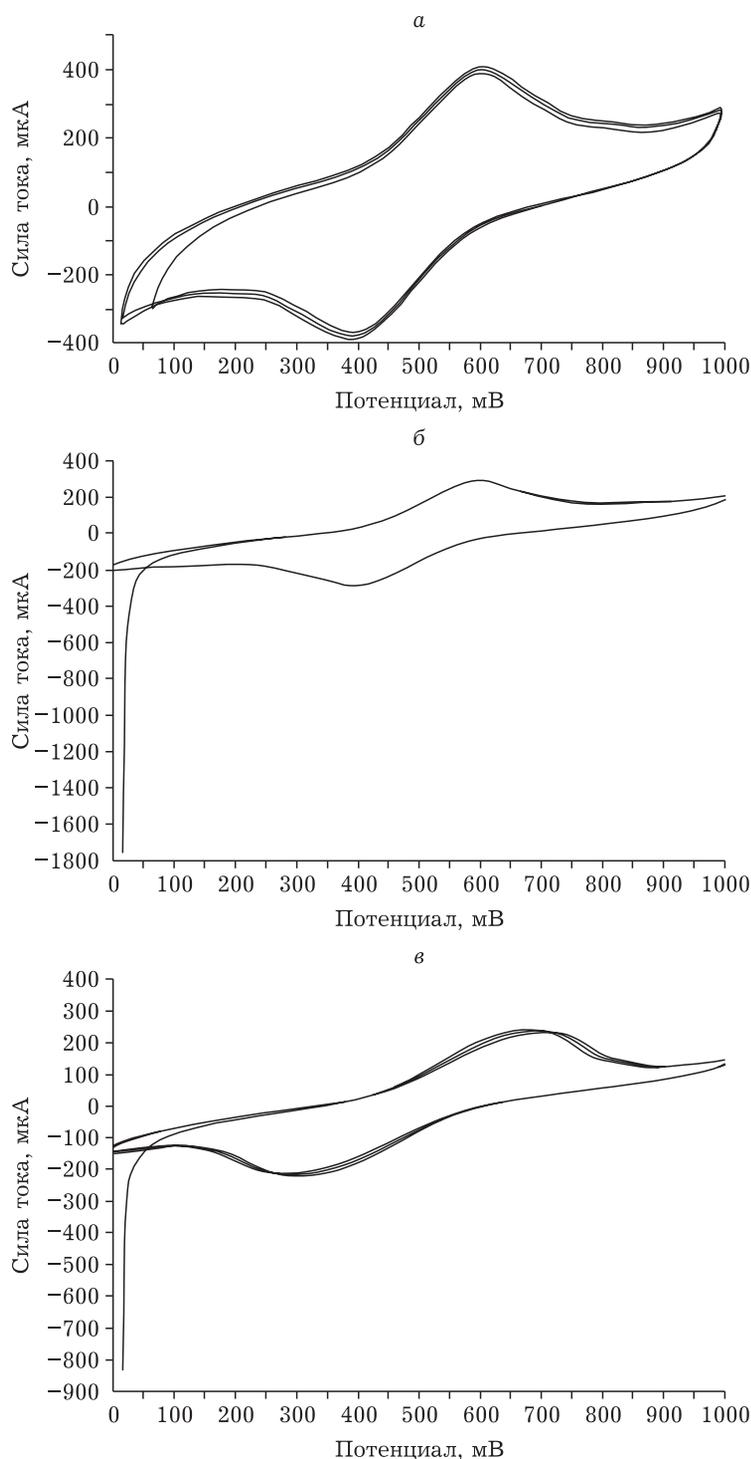


Рис. 4. Кривые циклической вольтамперометрии углеродных образцов после химической обработки при скорости развертки 2 мВ/с: а – АУ, б – НВУ, в – ТРГ.

раметра характеризовались материалы, обладающие микро- и мезопористой структурой, со средним размером пор 3–5 нм. Наибольшие значения удельной емкости оказались для АУ из рисовой лузги – 57 Ф/г. В случае модифицированных материалов наи-

большую удельную емкость показал АУ из рисовой лузги, обработанной азотной кислотой, – 179 Ф/г. Среди материалов с нанесенными частицами никеля максимальной удельной емкостью (116 Ф/г) обладал композит состава 20 мас. % NiO/80 мас. % ТРГ.

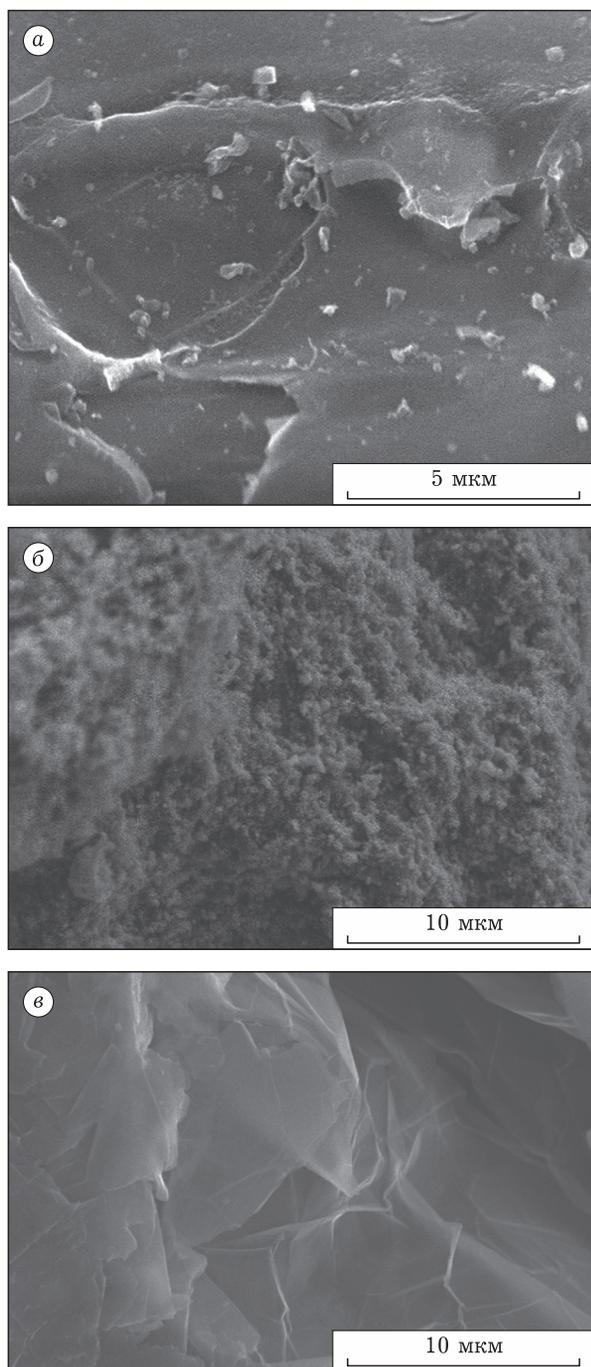


Рис. 5. РЭМ-микрофотографии образцов после обработки HNO_3 : а – АУ; б – НБУ; в – ТРГ.

Модификация поверхности углеродных материалов никелем привела к уменьшению удельной поверхности, увеличению среднего диаметра пор, а в некоторых случаях – к увеличению удельной емкости. При обработке азотной кислотой и механоактивации увеличиваются доля микропор в образцах и удельная емкость материала, но в случае ТРГ наблюдается уменьшение удельной поверхности.

Полученные данные показывают электроактивность исследуемых углеродных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mirzaeian M., Abbas Q., Ogwu A., Hall P., Goldin M., Mirzaeian M., Jirandehi H. F. Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, No. 40. P. 25565–25587.
- Деньщиков К. К., Жук А. З., Герасимов А. Ф., Голиков М. В. Суперконденсаторы в современной энергетике // *Изв. РАН. Энергетика*. 2011. № 5. С. 125–131.
- Рачий Б. И., Будзуляк И. М., Иваненко Е. А., Рево С. Л. Композиция “нанопористый углерод – термически расширенный графит” как эффективный электродный материал для суперконденсаторов // *Электронная обработка материалов*. 2015. Т. 51, № 5. С. 90–98.
- Пат. RU 2427052 C1, 2011.
- Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors // *Nat. Mater.* 2008. Vol. 7. P. 845–854.
- Шурыгина В. Суперконденсаторы. Размеры меньше, мощность выше // *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*. 2009. № 7 (97). С. 10–21.
- Мансуров З. А., Никитин А. П., Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Павленко В. В., Исмагилов З. Р. Исследование структурных особенностей и емкостных параметров углеродных материалов на основе карбонизированной ривсовой шелухи // *Химия уст. разв.* 2020. Т. 28, № 4. P. 407–416.
- Presser V., Heon M., Gogotsi Y. Carbide-derived carbons – From porous networks to nanotubes and graphene // *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21, No. 5. P. 810–833.
- Korenblit Y., Rose M., Kockrick E., Borchardt L., Kvit A., Kaskel S., Yushin G. High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, No. 3. P. 1337–1344.
- Beguín F., Presser V., Balducci A., Frackowiak E. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26, No. 14. P. 2219–2251.
- Chen X. Y., He Y. Y., Song H., Zhang Z. J. Structure and electrochemical performance of highly nanoporous carbons from benzoate–metal complexes by a template carbonization method for supercapacitor application // *Carbon*. 2014. Vol. 72. P. 410–420.
- Zhai Y., Dou Y., Zhao D., Fulvio P. F., Mayes R. T., Dai S. Carbon materials for chemical capacitive energy storage // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, No. 42. P. 4828–4850.
- Deshmukh A. B., Shelke M. V. Synthesis and electrochemical performance of a single walled carbon nanohorn– Fe_3O_4 nanocomposite supercapacitor electrode // *RSC Adv*. 2013. Vol. 3, No. 44. P. 21390–21393.
- McDonough J. K., Gogotsi Y. Carbon onions: Synthesis and electrochemical applications // *Electrochem. Soc. Interface*. 2013. Vol. 22. P. 61–65.
- Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P. L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // *Science*. 2007. Vol. 313, No. 5794. P. 1760–1763.
- Inagaki M., Qiu J., Guo Q. Carbon foam: Preparation and application // *Carbon*. 2015. Vol. 87. P. 128–152.
- Eksilioglu A., Gencay N., Yardim M., Ekinici E. Mesophase AR pitch derived carbon foam: Effect of temperature,

- pressure and pressure release time // *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41, No. 10. P. 2743–2748.
- 18 He S., Chen W. High performance supercapacitors based on three-dimensional ultralight flexible manganese oxide nanosheets/carbon foam composites // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 262. P. 391–400.
- 19 Yang H., Wang N., Xu Q., Chen Z., Ren Y., Raza J. M., Chen J. Fabrication of graphene foam supported carbon nanotube/polyaniline hybrids for high-performance supercapacitor applications // *2D Mater.* 2014. Vol. 1, No. 3. Art. 034002.
- 20 Ke Q., Wang J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review // *J. Materiomics.* 2016 Vol. 2, No. 2. P. 37–54.
- 21 Bannov A., Timofeeva A., Yusin S., Dyukova K., Maksimovskii E., Ukhina A., Shibaev A. Synthesis of the exfoliated graphite from graphite oxide // *Adv. Mater. Res.* 2015. Vol. 1085. P. 171–175.
- 22 Попов М. В., Шинкарев В. В., Брезгин П. И., Соловьев Е. А., Кувшинов Г. Г. Влияние давления на процесс получения водорода и нановолокнистого углерода каталитическим пиролизом метана на Ni-содержащих катализаторах // *Кинетика и катализ.* 2013. Т. 54, № 4. С. 507–512.
- 23 Kuvshinov G. G., Mogilnykh Yu. I., Kuvshinov D. G., Yermakov D. Yu., Yermakova M. A., Salanov A. N., Rudina N. A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition // *Carbon.* 1999. Vol. 37, No. 8. P. 1239–1246.
- 24 Ermakova M. A., Ermakov D. Yu., Chuvilin A. L., Kuvshinov G. G. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments // *J. Catal.* 2001. Vol. 201, No. 2. P. 183–197.
- 25 Хиеу Н. М., Коробочкин В. В. Способ получения активированного угля и диоксида кремния из рисовой шелухи [Электронный ресурс] // *Электрон. науч. журн. “Sci-article.ru”* 2014. № 12. С. 1–6. URL: <http://sci-article.ru/stat.php?i=1408911852> (дата обращения: 25.09.2020).
- 26 Yeletsky P. M., Yakovlev V. A., Mel'gunov M. S., Parmon V. N. Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk // *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. Vol. 121. P. 34–40.
- 27 Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.* Dordrecht: Springer, 2006. 348 p.
- 28 Юсин С. И. Влияние условий электрохимического способа получения композиционного электродного материала “Активированное углеродное волокно–MnO₂” на его свойства // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2015. Т. 51, № 2. С. 193–197.
- 29 Sing K. S. W., Williams R. T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials // *Adsorption Science & Technology.* 2004. Vol. 22, No. 10. P. 773–782.