

УДК 66.078.2:54.057:544.16:539.25:544.018

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ОКИСЛЕННОГО НАНОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА****К.М. Попов<sup>1</sup>, Ю.В. Федосеева<sup>1,2</sup>, О.А. Кохановская<sup>3</sup>, Г.И. Раздьяконова<sup>3</sup>,  
Д.А. Смирнов<sup>4</sup>, Л.Г. Булушева<sup>1,2</sup>, А.В. Окотруб<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: popov@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия*<sup>3</sup>*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия*<sup>4</sup>*Institute of Solid State Physics, TU Dresden, 01062 Dresden, Germany**Статья поступила 29 декабря 2016 г.**С доработки — 25 января 2017 г.*

Проведено исследование функционального состава и электрохимического поведения в водных электролитах образцов окисленного нанодисперсного технического углерода марки N121. Для окисления использовали 30%-й водный раствор перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) и 2%-й раствор  $H_2O_2$  с добавкой синглетного кислорода или озона. С помощью данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и анализа ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения были установлены особенности химического строения образцов. Концентрация кислорода в образцах не превышала 5 ат.%. Анализ циклических вольтамперограмм выявил, что при низких скоростях развертки потенциала удельная емкость материала определяется функциональным составом поверхности. Наибольшую емкость в 6М растворе КОН продемонстрировал образец, окисленный 30%-м раствором  $H_2O_2$  и содержащий наибольшее количество групп —ОН и —COОН, а в 1М растворе  $H_2SO_4$  — образец с наибольшей концентрацией С=О групп, образовавшихся при окислении синглетным кислородом. Исследована стабильность углеродных электродов в макетах суперконденсаторов.

DOI: 10.15372/JSC20170617

**Ключевые слова:** нанодисперсный углерод, окисление, функциональный состав, РФЭС, NEXAFS, электрохимические процессы, циклическая вольтамперометрия, суперконденсаторы, долговременное циклирование.

**ВВЕДЕНИЕ**

Высокодисперсный углерод, формирующийся в результате термического разложения тяжелых предельных углеводородов без доступа окислителей в специальных печах, производится в промышленных масштабах и широко используется при изготовлении пластмасс, красок, резины и других материалов. В настоящее время осуществляется тоннажное производство высокодисперсного углерода для применения в качестве добавок, улучшающих износостойкость и прочность полимеров и резин [ 1, 2 ]. Одной из потенциальных областей применения углерода, обладающего высокой электропроводностью и площадью удельной поверхности, является его использование в электродах электрохимических источников тока [ 3, 4 ].

Частицы углерода, полученного в печном процессе, представляют собой глобулы размером 10—100 нм, состоящие из фрагментов графитовых слоев и аморфного углерода [ 5 ]. Содержа-

ние кислорода в материале не превышает 10 мас.% [ 6 ]. Изменение функционального состояния поверхности глобулярного углерода достигается окислением в газовой фазе в присутствии кислорода [ 7 ], озона [ 8, 9 ] и оксида азота [ 9 ] при повышенных температурах или при обработке кислотами [ 10 ] и перекисью водорода [ 11 ]. Природа кислородсодержащих групп, а также их распределение на углеродной поверхности влияют на физико-химические свойства материала, в частности, его гидрофобность [ 6 ] и электропроводность [ 12 ].

В данной работе проведено исследование структуры, функционального состава и электрохимических свойств образцов технического углерода марки N121, окисленных в водных растворах  $H_2O_2$  и в том числе с использованием синглетного кислорода  $^1O_2$  или озона  $O_3$  в качестве активаторов. Морфологию и структуру образцов изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) и спектры ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS) использовали для исследования электронной структуры и функционального состава образцов. Электрохимические измерения характеристик суперконденсаторов с углеродными электродами проводили в щелочном и кислотном электролитах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеродный материал марки N121 (ООО "Омскуглерод") был изготовлен по техническим требованиям стандарта ASTM D 1765 в процессе термоокислительного разложения жидкого углеводородного сырья в турбулентном пламени в закрытом цилиндрическом проточном реакторе с последующим охлаждением полученной реакционной смеси впрыскиваемым потоком воды для прекращения реакции газификации, улавливанием частиц углерода из аэрозольного потока, его гранулированием и упаковкой. Средний размер частиц составлял 12,1 нм.

Образец помещали в емкость для окисления и при постоянном вращении со скоростью 60 об/мин в течение 15 мин впрыскивали раствор пероксида водорода концентрацией 30 мас.% при соотношении углерод/пероксид водорода как 1:1 по влагоемкости (далее образец обозначен как N121— $H_2O_2$ ). Две другие процедуры окисления проводили в тех же условиях с использованием водного раствора пероксида водорода концентрацией 2 %, после впрыскивания которого через силиконовый шланг вводили в емкость для окисления воздух, обогащенный озоном или синглетным кислородом от соответствующих устройств. Воздух, обогащенный озоном, генерировался озонатором OZONER ("Формула здоровья"); воздух, обогащенный синглетным кислородом, генерировался устройством AIRNERGY+Basis Plus ("Airnergy AG" Germany) с фотокаталитическим активированием ( $\lambda = 634$  нм) и скоростью потока 4 л/ч. Соответствующие образцы обозначены как N121— $O_3$  и N121— $^1O_2$ . После удаления раствора порошки высушивали на воздухе при температуре  $105 \pm 2$  °С.

Морфологию углерода N121 изучали методом РЭМ на микроскопе Hitachi SN3400. Строеие исходного и окисленных образцов исследовали методом КРС на спектрометре Spex 1877 triple при возбуждении аргоновым лазером с длиной волны  $\lambda = 488$  нм. Спектры NEXAFS и РФЭС измеряли на станции синхротронного излучения BESSYII (Берлин) с использованием Российско-Германского канала вывода и монохроматизации излучения. NEXAFS СК-спектры поглощения записывали в диапазоне энергий 280—330 эВ, с использованием методов регистрации полного квантового выхода электронов при фотоэффекте (Total Electron Yield — TEY) и оже-электронов (Auger Electron Yield — AEY). Степень монохроматичности падающего излучения составляла  $\sim 0,1$  эВ. Интенсивность спектров NEXAFS была нормирована на ток с золотой сетки. Регистрацию спектров РФЭС осуществляли с использованием полусферического анализатора VG CLAM-4 при энергии возбуждения фотонов 830 эВ. Во время проведения эксперимента давление в вакуумной камере поддерживали равным  $\sim 10^{-7}$  Па.

Для исследования электрохимических свойств предварительно взвешенные образцы перемешивали со связующим (суспензия фторопласта в воде) в агатовой ступке, а затем раскатывали в тонкую пленку площадью  $\sim 6 \times 6$  мм. Углеродную пленку помещали в плоскую ячейку на платиновый токосъемник и накрывали сепаратором из нетканого полипропиленового волокна.

В ячейку добавляли 2 мл электролита (1 М водный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 6 М водный раствор  $\text{KOH}$ ) и закрывали вспомогательным платиновым электродом. Электрод сравнения  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (ЭСр-10102) располагали на расстоянии 1 см от рабочего и вспомогательного электродов так, чтобы он касался пропитанного электролитом сепаратора. Измерения проводили на потенциостате-гальваностате ПИ-50-Pro (ООО "Элинс") методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с линейной разверткой потенциала в диапазоне от 0 до +1 В в кислотном электролите и от -0,9 до 0,1 В в щелочном электролите при скоростях развертки потенциалов 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 и 1000 мВ/с. Для записи кривых ЦВА использовали программное обеспечение PS\_Pack2, предназначенное для работы с потенциостатами производства ООО "Элинс". Удельную емкость электрода  $C_{\text{sp}}$  (Ф/г) вычисляли как отношение интеграла произведения тока  $I$  (А) и потенциала  $U$  (В) к скорости развертки потенциала  $V_s$  (В/с) и массы электродного материала  $m$  (г).

Долговременную стабильность электродов исследовали в двухэлектродной ячейке. Электрод представлял собой углеродную пленку, запрессованную между слоями никелевой пены. Два электрода диаметром ~ 1 см, разделенные сепаратором, помещали в корпус, который после добавки 6М растворе  $\text{KOH}$  герметично закрывали. Гальваностатические измерения заряда/разряда проводили на потенциостате/гальваностате ПИ-50-Prano при потенциале от 0 до 1 В и плотности тока 100 мА/г.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микрофотографии, полученные с помощью РЭМ, показали, что образец N121 состоит из слабосвязанных агломератов частиц, форма которых близка к сферической (рис. 1). Анализ такого образца методом просвечивающей электронной микроскопии [13] выявил, что частицы имеют размер не более 20 нм и представляют собой пористые глобулы с толщиной стенок 3—7 графеновых слоев.

Спектры КРС исследуемых образцов являются типичными для низкоразмерных графитовых материалов. Пик  $G$  при  $\sim 1584 \text{ см}^{-1}$  соответствует продольным колебаниям связей  $\text{C}-\text{C}$  углеродных гексагонов, а пик  $D$  при  $\sim 1355 \text{ см}^{-1}$  обусловлен формированием дефектов в графитовой структуре (рис. 2). Отношение интегральных интенсивностей максимумов  $D$  и  $G$  ( $I_D/I_G$ ) составляет  $\sim 1,7$  для исходного образца N121, что указывает на его высокую дефектность. По данным спектроскопии КРС, строение нанодисперсного углерода после окислительной обработки меняется незначительно. Для окисленных образцов N121— $\text{H}_2\text{O}_2$  и N121— $\text{O}_2$  отношение интеграль-

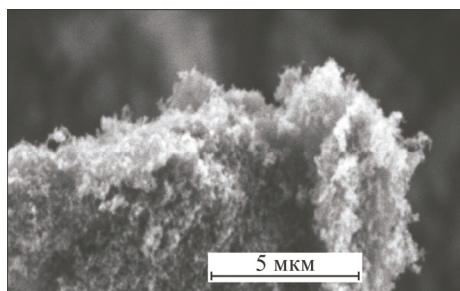


Рис. 1. РЭМ изображение нанодисперсного углерода марки N121

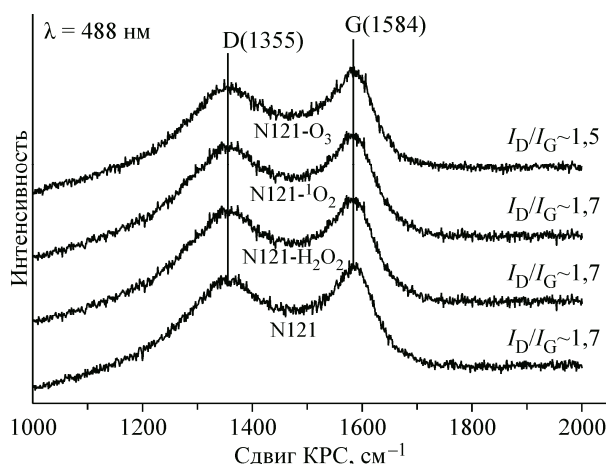


Рис. 2. Спектры КРС исходного углерода N121 и образцов, полученных окислением в 30%-м растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  (N121— $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и 2%-м растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  с добавкой  $^1\text{O}_2$  (N121— $^1\text{O}_2$ ) или  $\text{O}_3$  (N121— $\text{O}_3$ )

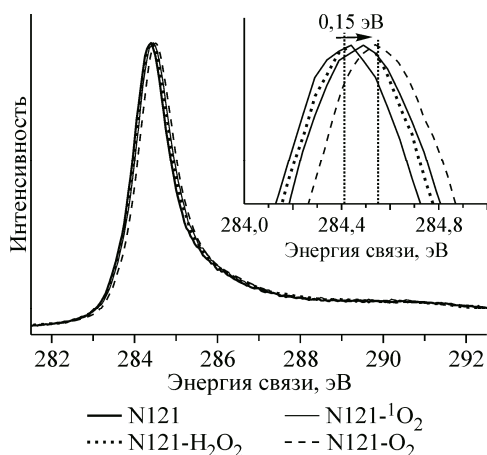


Рис. 3. РФЭС C1s-спектры исходного углерода N121 и образцов, полученных окислением в 30%-м растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и 2%-м растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с добавкой <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (N121—<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) или O<sub>3</sub> (N121—O<sub>3</sub>).

На вставке показана увеличенная область спектра при 284—285 эВ

ных интенсивностей  $I_D/I_G$  не отличается от значения, полученного для N121. В спектре образца N121—O<sub>3</sub> значение  $I_D/I_G$  уменьшается до ~1,5, что может быть связано с частичным удалением аморфного углерода. Согласно работе [14], средний размер графеновых фрагментов  $L_a$  может быть оценен как  $L_a = C \cdot I_G/I_D$ , где  $C = 4,4$  нм для энергии возбуждающего излучения 488 нм. Величина ~3 нм, полученная для всех исследо-

ванных образцов, не противоречит электронно-микроскопическим данным, представленным в работе [13].

Обзорные спектры РФЭ образцов показали линии C1s и O1s. Концентрация кислорода, оцененная из площади этих линий, составила 3 ат.% для исходного образца N121, 5 ат.% для N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 2 ат.% для образцов N121—<sup>1</sup>O<sub>2</sub> и N121—O<sub>3</sub>. Используемые методики окисления не привели к существенному изменению концентрации кислорода в образцах. Спектр РФЭ C1s образца N121 представлен асимметричным пиком с энергией 284,4 эВ, соответствующей  $sp^2$ -гибридизированным атомам углерода (рис. 3). Форма C1s-пиков окисленных образцов практически не отличается от спектра образца N121, однако их положение сдвигается в сторону больших энергий связи на 0,05—0,15 эВ. Из анализа C1s-спектров можно сделать вывод, что окислительная обработка не изменила химическое окружение атомов углерода, а небольшое изменение энергии связи C1s-электронов, скорее всего, обусловлено сдвигом уровня Ферми в результате частичного переноса заряда на кислородсодержащие группы, являющиеся акцепторами электронов.

NEXAFS СК-спектр нанодисперсного углерода N121 представлен пиками при 285,4 и 292,5 эВ, соответствующими характерным для графита электронным переходам  $1s \rightarrow \pi^*$  и  $1s \rightarrow \sigma^*$  (рис. 4, а). Атомы углерода, связанные с кислородсодержащими группами, как правило, дают особенности в области спектра между резонансами  $\pi^*$  и  $\sigma^*$  [15—17]. Высокая интенсивность  $\pi^*$ -резонанса и низкая интенсивность особенности, относящейся к кислород-

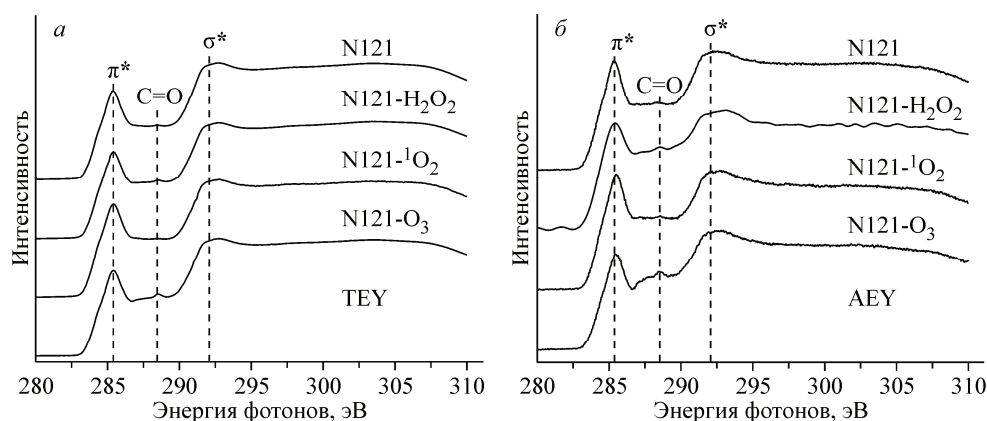


Рис. 4. NEXAFS спектры, измеренные вблизи СК-края исходного углерода N121 и образцов, полученных окислением в 30%-м растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и 2%-м растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с добавкой <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (N121—<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) или O<sub>3</sub> (N121—O<sub>3</sub>), при регистрации полного квантового выхода TEY (а) и оже-электронов AEY (б)

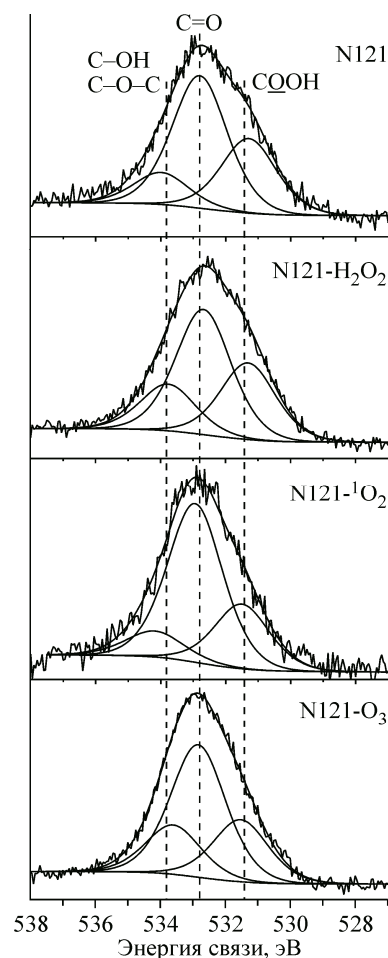


Рис. 5. РФЭС  $O1s$ -спектры исходного углерода N121 и образцов, полученных окислением в 30%-м растворе  $H_2O_2$  (N121— $H_2O_2$ ) и 2%-м растворе  $H_2O_2$  с добавкой  $^1O_2$  (N121— $^1O_2$ ) или  $O_3$  (N121— $O_3$ )

содержащим группам, в спектрах всех исследованных образцов указывают на преимущественную  $sp^2$ -гибридизацию атомов углерода глобул и низкую концентрацию кислородсодержащих групп. Спектры образцов имеют схожую форму, однако в спектре образца N121— $H_2O_2$  интенсивность  $\pi^*$ -резонанса самая низкая, а интенсивность особенности при 288,5 эВ, относящейся к  $C=O$  связям, самая высокая. Сопоставление NEXAFS СК-спектров образцов, измеренных в режимах регистрации ТЕУ и АЕУ, не выявило существенных различий в формах спектра, и это значит, что атомы углерода имеют практически одинаковое химическое окружение на поверхности и в объеме частиц (см. рис. 4, а, б).

Более детальная информация о составе кислородосодержащих групп в образцах была получена из анализа РФЭС  $O1s$ -спектров (рис. 5). В  $O1s$ -спектрах окисленных углеродных материалов принято выделять вклад атомов кислорода, связанных одинарной или двойной связью с углеродом [18]. Использование для возбуждения РФЭС спектров синхротронного излучения позволяет получать спектры высокого разрешения и различать до шести химических состояний кислорода в  $CO_x$  образцах [19]. В данной работе  $O1s$ -спектры были разложены на три компонента с энергиями 531,5, 533,0 и 534,0 эВ и шириной на полувысоте 2 эВ [15]. Компоненты спектра при 533,0 и 531,5 эВ следует отнести к атомам кислорода, которые образовали двойную связь с атомами углерода  $C=O$  в карбонильных и карбоксильных группах соответственно. Высокоэнергетическая компонента при 534,0 эВ относится к одинарным связям  $C-O$  в составе гидроксильных ( $C-OH$ ), эфирных ( $C-O-C$ ) и других групп. Данные о концентрации выделенных кислородсодержащих групп, полученные из обзорных и  $O1s$ -спектров РФЭС, приведены в таблице.

ЦВА исследуемых образцов в 1М  $H_2SO_4$  при скорости развертки потенциала 5 мВ/с представлены на рис. 6, а. Кривые имеют ярко выраженный гистерезис, который типичен для углеродных наноматериалов. ЦВА идеального конденсатора симметрична относительно оси абсцисс и имеет прямоугольную форму [19, 20]. Отклонения от такой формы могут возникать из-за внутреннего сопротивления образца [21] и в результате окислительно-восстановительных реакций [22]. Пики на ЦВА образца N121— $^1O_2$  при 550 мВ для зарядной кривой и 480 мВ для разрядной кривой относят к реакциям с участием кислородсодержащих групп [23]. В кислот-



Площадь компонент (%)  $O1s$ -спектров РФЭС (и соответствующая концентрация кислородсодержащих групп) исследуемых образцов и емкость суперконденсаторов (Ф/г) на их основе в водных растворах электролитов 1М  $H_2SO_4$  и 6М KOH при скорости развертки 5 мВ/с

Образец	Компонента			Удельная емкость	
	C—O—H	C—O—C	C=O	1М $H_2SO_4$	6М KOH
N121	13 (0,4 ат.%)	32 (1,0 ат.%)	55 (1,7 ат.%)	11	22
N121— $H_2O_2$	20 (1,0 ат.%)	30 (1,5 ат.%)	50 (2,5 ат.%)	14	35
N121— $^1O_2$	11 (0,2 ат.%)	26 (0,5 ат.%)	63 (1,3 ат.%)	16	25
N121— $O_3$	20 (0,4 ат.%)	26 (0,5 ат.%)	54 (1,1 ат.%)	14	24

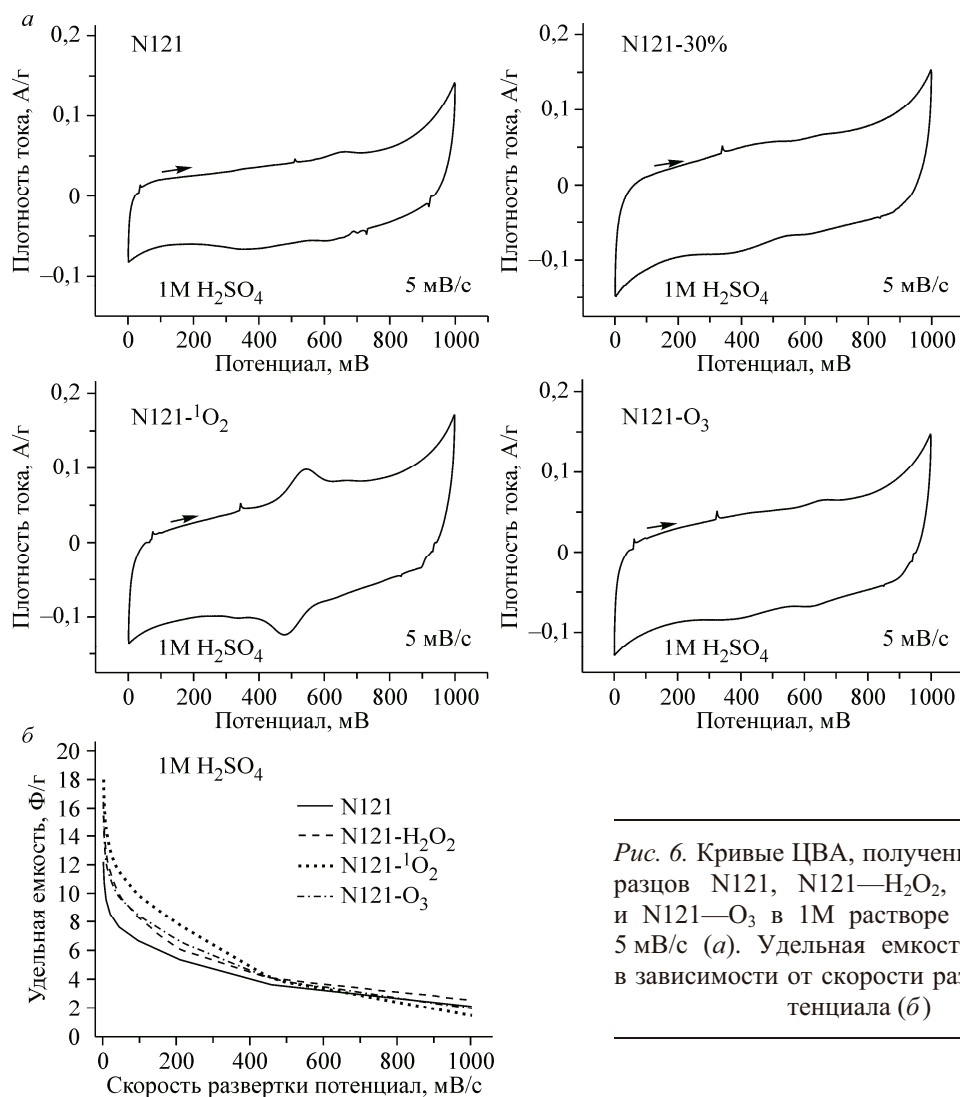


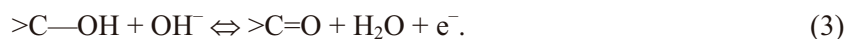
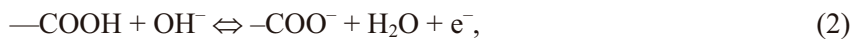
Рис. 6. Кривые ЦВА, полученные для образцов N121, N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N121—<sup>1</sup>O<sub>2</sub> и N121—O<sub>3</sub> в 1M растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 5 мВ/с (а). Удельная емкость образцов в зависимости от скорости развертки потенциала (б)

ном электролите в этих реакциях могут участвовать карбонильные и хинонные группы [ 5, 6, 24, 25 ] в соответствии со схемой:



По данным РФЭС, образец N121—<sup>1</sup>O<sub>2</sub> характеризуется наибольшей концентрацией карбонильных групп (см. таблицу), что обуславливает высокую интенсивность фарадеевских пиков. Благодаря этому образец N121—<sup>1</sup>O<sub>2</sub> имеет самую высокую удельную емкость 19 Ф/г при 2 мВ/с (см. рис. 6, б). При увеличении скорости развертки потенциала фарадеевский ток падает, что приводит к уменьшению электрохимической емкости образца, которая в этом случае определяется двойнослойной емкостью. Наибольшую двойнослойную емкость ~2,5 Ф/г при 1000 мВ/с показал образец N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а наименьшую емкость ~1,5 Ф/г при 1000 мВ/с — образец N121—<sup>1</sup>O<sub>2</sub>.

ЦВА образцов, измеренные в 6M растворе КОН при 5 мВ/с, также показали отклонения от прямоугольной формы из-за вклада окислительно-восстановительных реакций (рис. 7, а). В щелочном электролите могут протекать реакции с участием карбоксильных и фенольных групп [ 6, 25, 26 ] по схемам (2) и (3) соответственно:



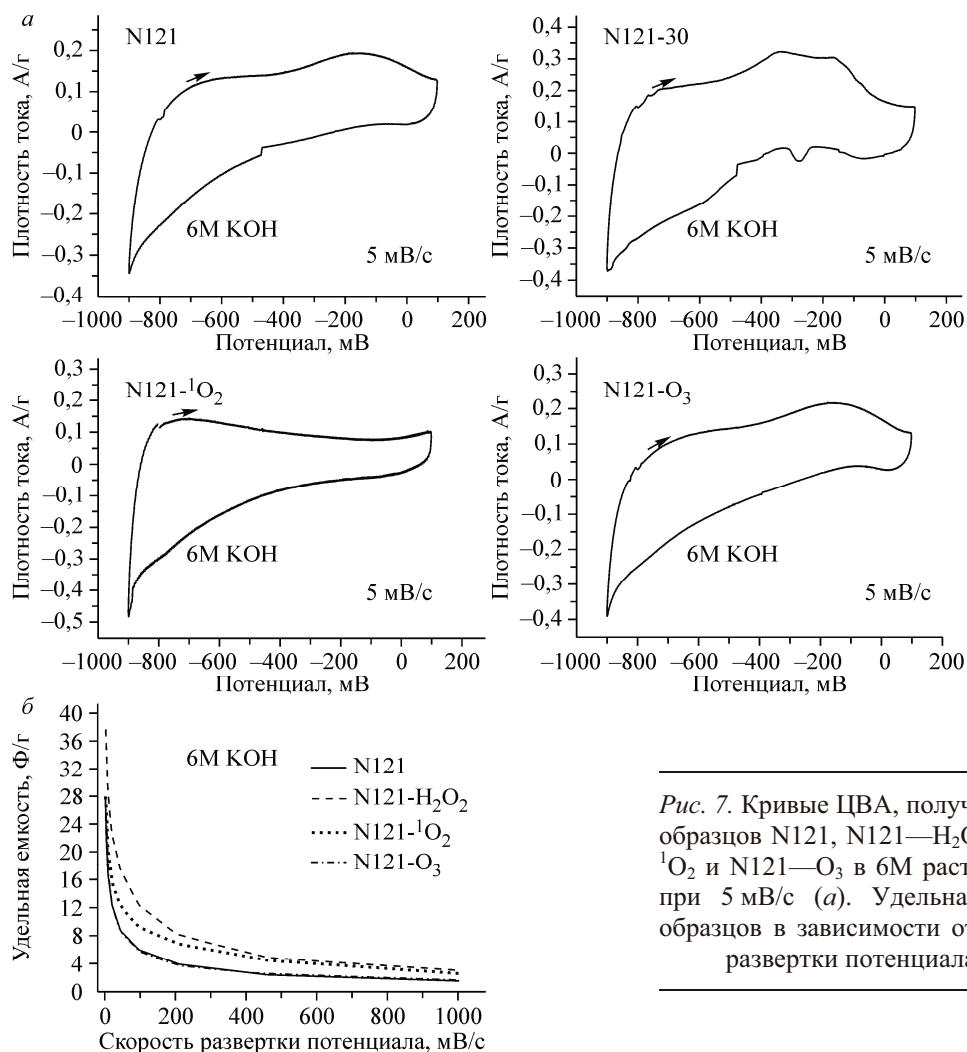


Рис. 7. Кривые ЦВА, полученные для образцов N121, N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N121—<sup>1</sup>O<sub>2</sub> и N121—O<sub>3</sub> в 6М растворе KOH при 5 мВ/с (а). Удельная емкость образцов в зависимости от скорости развертки потенциала (б)

Изменения удельной емкости образцов в зависимости от скорости развертки потенциала проиллюстрированы на рис. 7, б. При 2 мВ/с наибольшую емкость ~40 Ф/г показал образец N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Согласно данным РФЭС, в этом образце содержится наибольшее суммарное количество (50 % от общего содержания кислорода) карбоксильных и гидроксильных групп (см. таблицу). При высокой скорости развертки потенциала 1000 мВ/с наибольшую емкость ~3 Ф/г показал этот же образец, который также имел самую высокую двойнослойную емкость в кислотном электролите. Эти результаты предполагают, что обработка глобулярного углерода 30%-м водным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> увеличивает доступ ионов электролита к частицам. Действительно, по данным измерения изотерм адсорбции азота, удельная площадь поверхности составила 117 м<sup>2</sup>/г для исходного образца N121 и 121 м<sup>2</sup>/г для образца N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Сравнение величин емкости образцов в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 6М KOH, полученных при 5 мВ/с, с концентраций кислорода в составе групп, активных в кислотном и щелочном электролитах, показало полную корреляцию между этими характеристиками (см. таблицу). При низких скоростях развертки удельная емкость углеродных глобул определяется псевдоемкостью за счет окислительно-восстановительных реакций с участием поверхностных кислородсодержащих групп определенного типа.

Для исследования стабильности работы суперконденсатора был выбран образец N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, показавший наилучшие характеристики в 6М KOH, и исходный образец N121. Долговременное циклирование проводилось в диапазоне потенциалов от -0,9 до 0,1 В и плотности тока 100 мА/г (рис. 8). Удельные емкости суперконденсаторов при заряде и разряде отличались

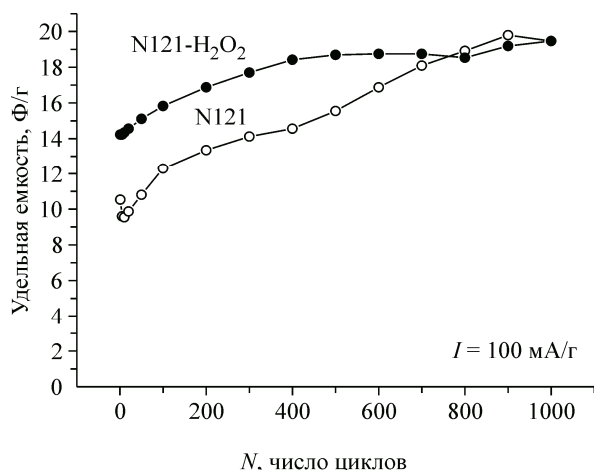


Рис. 8. Зависимость удельной емкости суперконденсаторов с электродами из образцов N121 и N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от количества циклов разряда. Циклирование проводили при потенциалах от –0,9 до 0,1 В и плотности тока 100 мА/г

незначительно. В течение первых 800 циклов емкость суперконденсатора с электродами из N121 была меньше емкости элемента с N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, однако при дальнейшем циклировании значения сравнялись. Оба образца показали рост удельной емкости при длительном циклировании, однако этот рост был более резким для исходного образца N121. Это подтверждает сделанный ранее вывод об увеличении поверхности, доступной для ионов электролита, в результате обработки углеродного материала 30%-ым раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 6М раствор КОН в условиях электрического потенциала также способствует увеличению пористости материала за счет, вероятно, окисления аморфного углерода, находящегося в пространстве между глобулами.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование глобулярного углеродного материала марки N121 методами спектроскопии КРС, РФЭС и NEXAFS показало сохранение преимущественной *sp*<sup>2</sup>-гибридизации углерода в образцах, окисленных 30%-м водным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 2%-м водным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с добавкой <sup>1</sup>O<sub>2</sub> или O<sub>3</sub>. Зафиксированный сдвиг C1s-спектров на 0,05—0,15 эВ в сторону больших энергий связи обусловлен π-допированием углерода при присоединении кислородсодержащих групп. Концентрация кислорода в образцах по данным РФЭС составила 2—5 ат.%. Показано, что окислительная обработка повышает удельную емкость глобулярного углерода в суперконденсаторе. При малых скоростях развертки потенциала дополнительный вклад в емкость обусловлен фарадеевским током от реакций с участием кислородсодержащих групп. В электролите 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> активны карбонильные группы, и образец N121—<sup>1</sup>O<sub>2</sub>, содержащий наибольшее количество этих групп, показал самую высокую удельную емкость среди исследованных материалов. В электролите 6М КОН лучшие характеристики продемонстрировал образец N121—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из-за участия гидроксильных и карбоксильных групп в электрохимических реакциях. При долговременном циклировании электродов (1000 циклов) обнаружен рост емкости суперконденсатора, который связан с увеличением доступности пор в материале за счет окисления аморфного углерода, находящегося в пространстве между глобулами.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. М.А. Каньгина за данные РЭМ и Берлинский центр материалов и энергии им. Гельмгольца за возможность проведения РФЭС и измерений NEXAFS в рамках Российско-Германской лаборатории.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раздьяконова Г.И., Кохановская О.А. // Каучук и резина. — 2013. — № 3. — С. 10.
2. Rattanasom N., Prasertsri S., Ruangritnumchai T. // Polymer Testing. — 2009. — **28**. — P. 8.
3. Besenhard J.O., Fritz H.P. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1983. — **22**. — P. 950.
4. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. // J. Power Sources. — 2006. — **157**. — P. 11.
5. Сурувикин В.Ф. // Рос. хим. журн. (Журнал Рос. Хим. об-ва им. Менделеева). — 2007. — **51**, № 4. — С. 92.



6. Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И., Алтунина Л.К., Лихолобов В.А. // Каучук и резина. – 2013. – № 3. – С. 60.
7. Немеровец Н.Н., Суrowикин В.Ф., Орехов С.В. и др. // Химия твердого топлива. – 1980. – 4. – С. 120.
8. Sutherland I., Sheng E., Bradley R.H., Freakley P.K. // J. Mater. – 1996. – 31, N 21. – P. 5651.
9. Ciobanu M., Lepadatu A.-M., Asaftei S. // Materials Today: Proceedings. – 2016. – S3. – P. 252.
10. Попов К.М., Архипов В.Е., Куреня А.Г., Федоровская Е.О., Коваленко К.А., Окотруб А.В., Булусхева Л.Г. // Phys. Stat. Sol. B. – 2016. – 253, Iss. 12. – P. 2406.
11. Peng Y., Liu H. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – 45. – P. 6483.
12. Раздьяконова Г.И. // Каучук и резина. – 2013. – № 3. – С. 24.
13. Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А. // РЭНСИТ. – 2015. – 7, № 3. – С. 180.
14. Ferrari A.C. // Solid State Commun. – 2007. – 143. – P. 47.
15. Fedoseeva Yu.V., Pozdnyakov G.A., Okotrub A.V., Kanygin M.A., Nastaushev Yu.V., Vilkove O.Y., Bulusheva L.G. // Appl. Surf. Sci. – 2016. – 385. – P. 464.
16. Wang L., Han J., Sundahl B. et al. // Nanoscale. – 2016. – 8. – P. 15553.
17. Hemraj-Benny T., Banerjee S., Sambasivan S., Balasubramanian M., Fischer D.A. et al. // Small. – 2006. – 2, N 1. – P. 26.
18. Hontoria-Lucas C., López-Peinado A.J., López-González J.D., Rojas-Cervantes M.L., Martín-Aranda R.M. // Carbon. – 1995. – 33. – P. 1585.
19. Reiche S., Blume R., Zhao X.C., Su D., Kunkes E., Behrens M., Schlögl R. // Carbon. – 2014. – 77. – P. 175.
20. Михалин А.А. Исследование емкостных и электрокинетических свойств электродов на основе высокодисперсного углерода применительно к их использованию в суперконденсаторах и для емкостной деионизации воды. Дис. ... канд. хим. наук. – Москва: ФГБУН ИФХЭ РАН, 2013.
21. Frackowiak E., Beguin F. // Carbon. – 2001. – 39. – P. 937.
22. Федоровская Е.О., Булусхева Л.Г., Куреня А.Г., Асанов И.П., Окотруб А.В. // Электрохимия. – 2016. – 52, № 5. – С. 497.
23. Byon H.R., Lee S.W., Chen S., Hammond P.T., Shao-Horn Y. // Carbon. – 2011. – 49. – P. 457.
24. Kim Y.-T., Ito Y., Tadai K., Mitani T., Kim U.-S. // Appl. Phys. Lett. – 2005. – 87. – P. 234106.
25. Oh Y.J., Yoo J.J., Kim Y.I., Yoon J.K., Yoon H.N., Kim J.-H., Park S.B. // Electrochim. Acta. – 2014. – 116. – P. 118.
26. Kim B.-W., Chung H.-G., Min B.-K., Kim H.-G., Kim W. // Bull. Korean Chem. Soc. – 2010. – 31, N 12. – P. 3697.