



**Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова**

Научно-образовательный центр по нанотехнологиям

Химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

**О.Н. Шорникова, Н.В. Максимова,
В.В. Авдеев**

**СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Учебное пособие для студентов по специальности
«Композиционные наноматериалы»*

МОСКВА 2010

Редакционный совет:

проф. В.В. Авдеев

проф. А.Ю. Алентьев

проф. Б.И. Лазорьяк

доц. О.Н. Шорникова

Методическое руководство предназначено для слушателей магистерской программы химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по направлению «композиционные наноматериалы»

Настоящее методическое руководство подготовлено в рамках образовательной программы магистерской подготовки, ориентированной на инвестиционные проекты ГК «Роснано» в области промышленного производства препрегов на основе наномодифицированных углеродных и минеральных волокон и наномодифицированных связующих

Содержание

Введение	4
I Принцип работы и свойства электрохимических конденсаторов	5
I.1 Классификация электрохимических конденсаторов	5
I.2 Энергия и мощность электрохимических конденсаторов	7
II Классификация электрохимических конденсаторов	11
II.1 Конденсаторы с двойным электрическим слоем	11
II.2 Псевдоконденсаторы	12
II.3 Гибридные электрохимические конденсаторы	13
II.4 Сравнительная характеристика электрохимических конденсаторов с другими системами	14
III Углеродные материалы для электродов электрохимических конденсаторов	16
III.1 Методы получения углерода	19
III.2 Активация	23
III.3 Электрические свойства углеродных материалов	24
III.4 Поверхностные функциональные группы	29
III.5 Емкость ДЭС углеродных материалов	32
III.6 Удельная поверхность и пористость углерода	36
III.7 Формы углерода	39
III.7.1 Сажи	39
III.7.2 Углеродные аэрогели	41
III.7.3 Углеродные волокна	42
III.7.4 Стеклоуглерод	44
III.7.5 Углеродные наноструктуры	45
IV Заключение	50
Список использованной литературы	52

Введение

Природные катаклизмы (ураганы, цунами, аномальная жара и т.д.), парниковый эффект и рост цен на нефть в начале нового тысячелетия достигли таких размеров, что вынудили политиков заговорить о создании правительственных программ, направленных на создание энергосберегающих систем и охрану окружающей среды. Индустриализация развивающихся стран и трудности, связанные с разработкой месторождений нефти и угля, заставили мир задуматься о необходимости альтернативных источников возобновляемой энергии, например, энергии солнца, ветра, воды и т.д.

Неустойчивая природа такой энергии, в свою очередь, требует создания устройств для ее аккумуляции и хранения. Поэтому в последние годы внимание ученых развитых и развивающихся стран сосредоточено на различных электрохимических системах (батареи, топливные элементы и т.д.), пригодных для выработки и хранения энергии. Особое место среди этих систем заняли электрохимические конденсаторы, к несомненным достоинствам которых следует отнести высокую допустимую мощность, эффективность зарядки/разрядки и продолжительный жизненный цикл, удельную емкость, которая в расчете на единицу объема, в 20-200 раз выше, чем у традиционных конденсаторов и батарей (табл.1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика конденсаторов и батарей.

Характеристика	Традиционные конденсаторы	Электрохимические конденсаторы	Батарейки
Удельная мощность, Вт/кг	>>10000	500-10000	<1000
Время разрядки/зарядки	$10^{-6} - 10^{-3}$ сек	от сек до мин	(0,3-3)/1-5 ч
Эффективность цикла зарядка/разрядка, %	~100	85-98	70-85
Жизненный цикл (цикл)	Бесконечный	>5000000	~1000

Аккумуляция и хранение заряда в электрохимических конденсаторах происходит в двойном электрическом слое, возникающем на границе раздела фаз электрод/электролит, поэтому электродные материалы для конденсаторов должны удовлетворять ряду критериев, среди которых низкая электропроводность, развитая удельная поверхность, доступность пористой структуры ионам и молекулам электролита, низкая плотность, легкость в формовании и т.д. Большинству перечисленных требований удовлетворяют углеродные материалы, которые находятся в центре внимания на протяжении последних нескольких лет.

Испокон веков углерод в той или иной степени участвует в процессах производства и накопления разных видов энергии: каменный уголь является источником тепла, кокс используется в металлургии, графит нашел применение в атомных реакторах и перезаряжаемых Li-ионных батареях. Многообразие аллотропных модификаций и морфологических типов делают углерод весьма перспективным материалом для электрохимических областей применения: углеродные электроды хорошо поляризуются, являются химически инертными, устойчивы в широком диапазоне температур, амфотерный характер углерода позволяет ему выступать, как катодом, так и анодом. Дополнительным преимуществом углеродных материалов с конструкторской точки зрения является возможность использования активированных форм углерода в виде тканей или войлока без добавления связующих компонентов.

Таким образом, не вызывает сомнения тот факт, что углеродные материалы играют важную роль в развитии современной энергетики, а электрохимические конденсаторы имеют значительный потенциал в качестве аккумуляторов энергии. Настоящее пособие ставит перед собой цель дать общие представления об электрохимических конденсаторах с углеродными электродами и влиянии морфологических особенностей углерода на основные характеристики конденсаторов.

I Принцип работы и свойства электрохимических конденсаторов

I.1 Классификация электрохимических конденсаторов

По типу механизма сохранения заряда, электрохимические конденсаторы принято разделять на конденсаторы с двойным электрическим слоем (КДЭС) и псевдоконденсаторы (ПК). В дальнейшем рассмотрим каждый тип более подробно.

Независимо от механизма сохранения заряда, наиболее часто встречаются симметричные конденсаторы (рис.1), в которых оба электрода, выполненные из одного и того же материала помещены в водный или органический электролит и разделены пористой мембраной (сепаратором), материалом для которой служит бумага, стекловолокно, полимеры. В промышленных конденсаторах электроды представляют собой металлический токоприемник (алюминиевый или из нержавеющей стали в органических и водных электролитах соответственно), на который нанесен нанопористый активированный углерод. Для обеспечения целостности активного электродного материала и его адгезии к токоприемнику используется связующее. В некоторых случаях для повышения электропроводности добавляют перколятор (сажу, углеродные нанотрубки и т.д.).

В заряженном состоянии конденсатор представляет собой два последовательно соединенных электрода с емкостями C_1 и C_2 , а емкость всей системы C можно найти из уравнения:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1)$$

Поскольку емкости электродов отличаются даже в симметричных конденсаторах, из уравнения (1) видно, что емкость системы в целом определяется электродом с наименьшей емкостью. Кроме того, один

электрод работает в более широком диапазоне потенциалов, чем другой, что впоследствии сужает рабочий диапазон потенциала всей системы. Это недостаток может быть сведен к минимуму соблюдением правильного баланса масс электродов или выбором для электродов материалов с разными электрохимическими характеристиками.

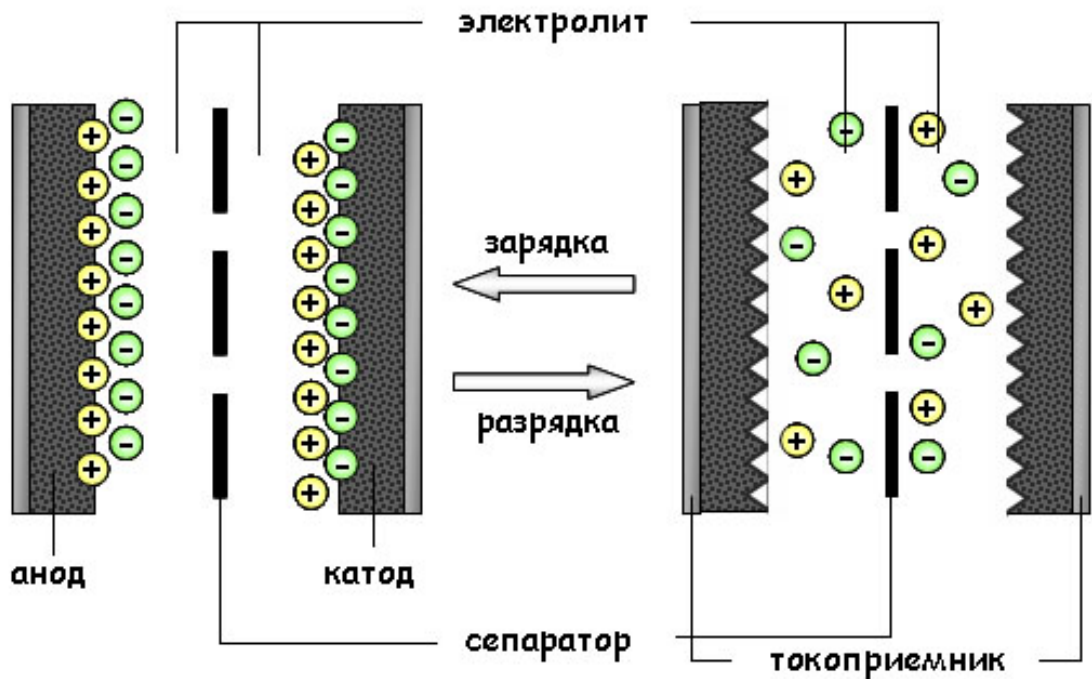


Рис.1. Конденсатор в заряженном и разряженном состояниях.

1.2 Энергия и мощность электрохимических конденсаторов

Плотность энергии электрохимического конденсатора описывается уравнением (2):

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

где U - рабочее напряжение. Следовательно, энергия напрямую зависит от напряжения, то есть от диапазона потенциала, в котором электролит не претерпевает каких либо изменений. Для симметричных конденсаторов верхний предел рабочего напряжения ограничен 0,7-0,8 В в водных электролитах и 2,7 В – в органических. Наиболее распространенным электролитом для конденсаторов, выпускаемых в промышленности в Европе

и США, является раствор тетрафторбората тетраэтиламина ($(C_2H_5)_4N^+BF_4^-$) в ацетонитриле. Предельное значение рабочего напряжения в водных электролитах по термодинамическим данным должно составлять 1,23 В. Однако, когда потенциал достигает значения 0,7-0,8 В, потенциал на одном из электродов может преодолеть термодинамический предел и спровоцировать разложение электролита в околоэлектродном пространстве. С этой точки зрения, органические электролиты представляются более интересными, хотя емкость электродов в них ниже, чем в водных электролитах. Область рабочих напряжений в органических электролитах в существенной степени определяется наличием примесей, в частности следов воды. Так, потенциал разложения ацетонитрила высокой чистоты, измеренный относительно электрода из стеклоуглерода, составляет 5,9 В и снижается до значений 3,8 и 2,7 В при содержании воды 14 и 40 ppm соответственно.

При использовании активированных углей в качестве электродных материалов необходимо работать в более узком диапазоне рабочих потенциалов для предотвращения разложения органического электролита на активной поверхности электрода. В процессе работы электрохимического конденсатора поры электродного материала заполняются продуктами разложения электролита, что приводит к снижению емкости и повышению сопротивления электролита. Разложение электролита может быть спровоцировано наличием неспаренных электронов, функциональных групп, а также краевых дефектов. Для увеличения жизненного цикла конденсатора, как правило, проводится поверхностная обработка электродного материала для снижения его функциональности. Емкость электродов также оказывает влияние на значение плотности энергии конденсаторов, поэтому многочисленные исследования нацелены на улучшение емкости углеродных материалов.

Другая важнейшая характеристика электрохимических конденсаторов, мощность, определяется соотношением:

$$P = \frac{U^2}{4R_s} \quad (3)$$

где R_s - внутреннее сопротивление или эквивалентное последовательное сопротивление (ЭПС) конденсатора. Временная константа, $R_s C$, определяет воспроизводимость цикла зарядки/разрядки, иными словами, мощность. Величина R_s включает сопротивление всех материалов между токосъемниками (рис. 1), то есть сопротивление субстрата, активного материала, связующего, сепаратора и электролита. Термическая обработка позволяет улучшить проводимость активированных углей, но неизбежно снижает объем пор. Поэтому, для улучшения проводимости активного компонента электродов добавляют небольшие количества перколата. Причем в качестве перколяционного агента могут быть добавлены и дорогостоящие материалы, например, нанотрубки, которые способствуют улучшению не только электропроводности активированных углей, но и гибкости электродов, что продлевает жизненный цикл всей системы в целом.

Согласно уравнению (3), мощность конденсатора пропорциональна квадрату напряжения, что делает органические растворители более предпочтительными для использования в качестве электролитов. Однако преимущество органических электролитов, обусловленное более широким диапазоном рабочих напряжений, нивелируется их значительно более низкой проводимостью по сравнению с водными средами. Для обеспечения высоких мощностных и энергетических характеристик электрохимических конденсаторов очень важно подобрать оптимальный состав электролита и обеспечить хороший электрический контакт между подложкой и активным компонентом электрода. Преимущества и недостатки систем с водными и органическими электролитами обобщены в табл.2.

Таблица 2. Сравнительная характеристика конденсаторов
на основе водных и органических электролитов.

Характеристика	Органический электролит	Водный электролит
Рабочее напряжение, В	2,3-2,7	0,6-0,7
Электропроводность, См/см	-0,02	-1
Максимальная емкость, Ф/г	150-200	250-300
Технико-экономические характеристики и безопасность	Дорогостоящая конструкция, требующая инертной атмосферы, содержит вредные вещества	Простая, дешевая, экологически- безопасная конструкция

II Классификация электрохимических конденсаторов

В основу классификации электрохимических конденсаторов может быть положена конструкция ячейки, тогда их можно разделить на симметричные и несимметричные, или механизм хранения, в таком случае электрохимические конденсаторы разделяются на конденсаторы с двойным электрическим слоем (КДЭС) и псевдоконденсаторы (ФПК). Рассмотрим каждый из них более подробно.

II.1 Конденсаторы с двойным электрическим слоем

Как было показано на рис.1, при подключении к источнику энергии, поверхность электрода заряжается и притягивает ионы с противоположным зарядом. Эти ионы аккумулируются в двойном электрическом слое (ДЭС), возникающем на поверхности электродов (рис.2). Каждый электрод эквивалентен конденсатору, емкость которого выражается классической формулой:

$$C_e = \frac{\varepsilon S}{d} \quad (4)$$

где S - площадь поверхности раздела фаз электрод/электролит, ε - диэлектрическая проницаемость и d – толщина ДЭС. Поскольку величина d не превышает 1 нм, удельная емкость ДЭС очень велика и составляет порядка 0,1 Ф/м².

В конденсаторах с ДЭС накопление электрической энергии происходит непосредственно вдоль двойного электрического слоя. При этом не происходит переноса заряда вдоль границы раздела фаз, то есть наблюдается истинная емкость. Механизм генерации поверхностного заряда включает поверхностную диссоциацию электролита, адсорбцию ионов из раствора в порах и на дефектах кристаллической решетки электрода. При этом на поверхности электрода возникает избыток или дефицит заряда, а ионы с противоположным зарядом обволакивают границу электрод/электролит для сохранения электронейтральности. Толщина ДЭС зависит от концентрации

электролита и размера ионов, и составляет порядка $5-10\text{\AA}$ для концентрированных электролитов. Емкость ДЭС варьируется от 10 до 20 $\text{мкФ}/\text{см}^2$ для гладких электродов в концентрированных растворах электролитов.

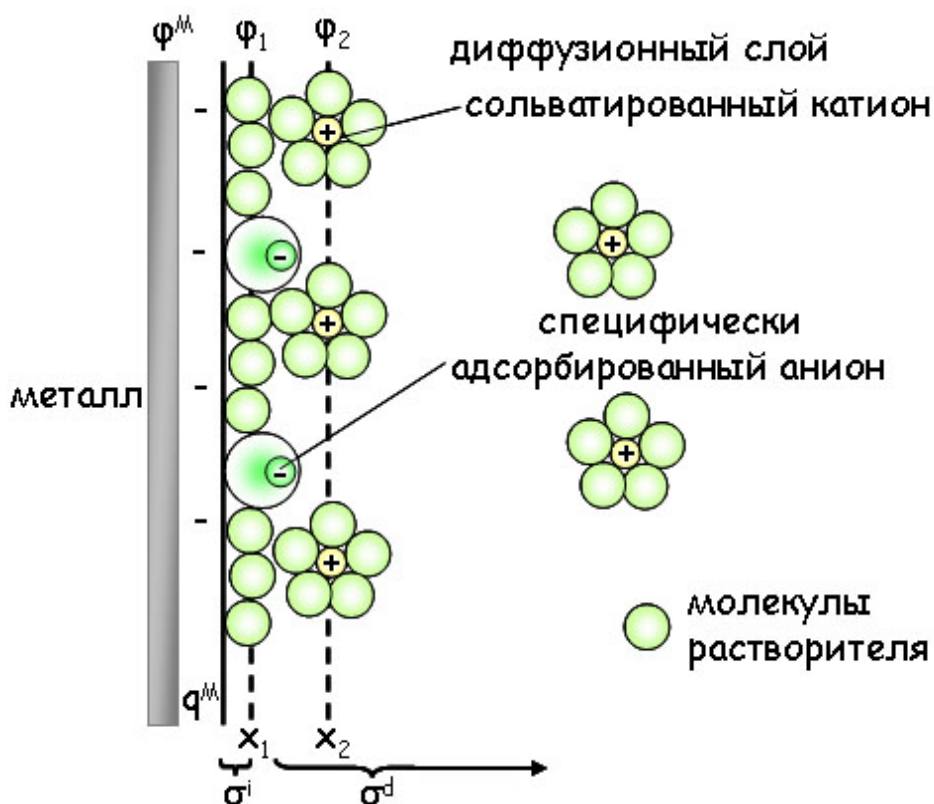


Рис.2. Схематическое изображение двойного электрического слоя.

II.2 Псевдоконденсаторы

К другому типу конденсаторов относятся псевдоконденсаторы, емкость в которых возникает за счет процессов электросорбции или окислительно-восстановительных реакций с участием материала электрода. Таким образом, принцип действия конденсаторов данного типа сочетает два механизма сохранения энергии, а именно электростатическое взаимодействие, как в конденсаторах с двойным электрическим слоем, и фарадеевские реакции, схожие с процессами, положенными в основу работы аккумуляторов и батарей. Возникновение псевдоемкости $C = \frac{dq}{dU}$ наблюдается, когда по термодинамическим причинам заряд q , необходимый для протекания

электродных процессов, постоянно изменяется, как функция от напряжения U . Приставка «псевдо» возникла из-за того, что емкость ДЭС обусловлена не только электростатическими процессами, но и быстрыми фарадеевскими реакциями с переносом заряда. Эффект псевдоемкости, обусловленный электросорбцией атомов водорода или металлов, окислительно-восстановительными реакциями или наличием электроактивных компонентов, в существенной степени зависит от химического средства материала электрода к ионам, адсорбирующимся на поверхности.

II.3 Гибридные электрохимические конденсаторы

Название данного класса конденсаторов обусловлено тем, что в отличие от симметричных систем, электроды в гибридных конденсаторах выполнены из разных материалов и накопление заряда на них протекает по разным механизмам. Как правило, катодом в гибридных конденсаторах выступает материал с псевдоемкостью, то есть аккумуляирование заряда на катоде происходит вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций, что не только повышает удельную емкость конденсатора, но и расширяет область рабочих напряжений. В лучших моделях гибридных конденсаторов рабочий диапазон потенциалов для катода составляет от 1,5 до 4,5 В относительно Li/Li^+ - электрода, то есть значительно превосходит рабочий диапазон стандартных конденсаторов, который составляет от 0,8 до 2,7 В относительно того же электрода. Плотность энергии гибридных конденсаторов рассчитывается как $\frac{CU^2}{2}$ и может значительно превосходить значения плотности энергии для конденсаторов с ДЭС. В гибридных конденсаторах также часто используют комбинацию электродов из смешанных оксидов или допированных проводящих полимеров.

II.4 Сравнительная характеристика электрохимических конденсаторов с другими системами

Поскольку хранение электрического заряда в электрохимических конденсаторах осуществляется не только на поверхности электродов, но и в межэлектродном пространстве, они характеризуются более низкими значениями плотностей энергии по сравнению с батареями. С другой стороны, поскольку протекание реакции зарядки-разрядки не ограничено ионной проводимостью (диффузией) в объеме электрода, электрохимические конденсаторы могут работать с высокими скоростями, давая высокую удельную мощность. Кроме того, электродные материалы конденсаторов не вступают в окислительно-восстановительные реакции, обеспечивая незначительный износ электродов и сохраняя хорошие показатели в процессе эксплуатации.

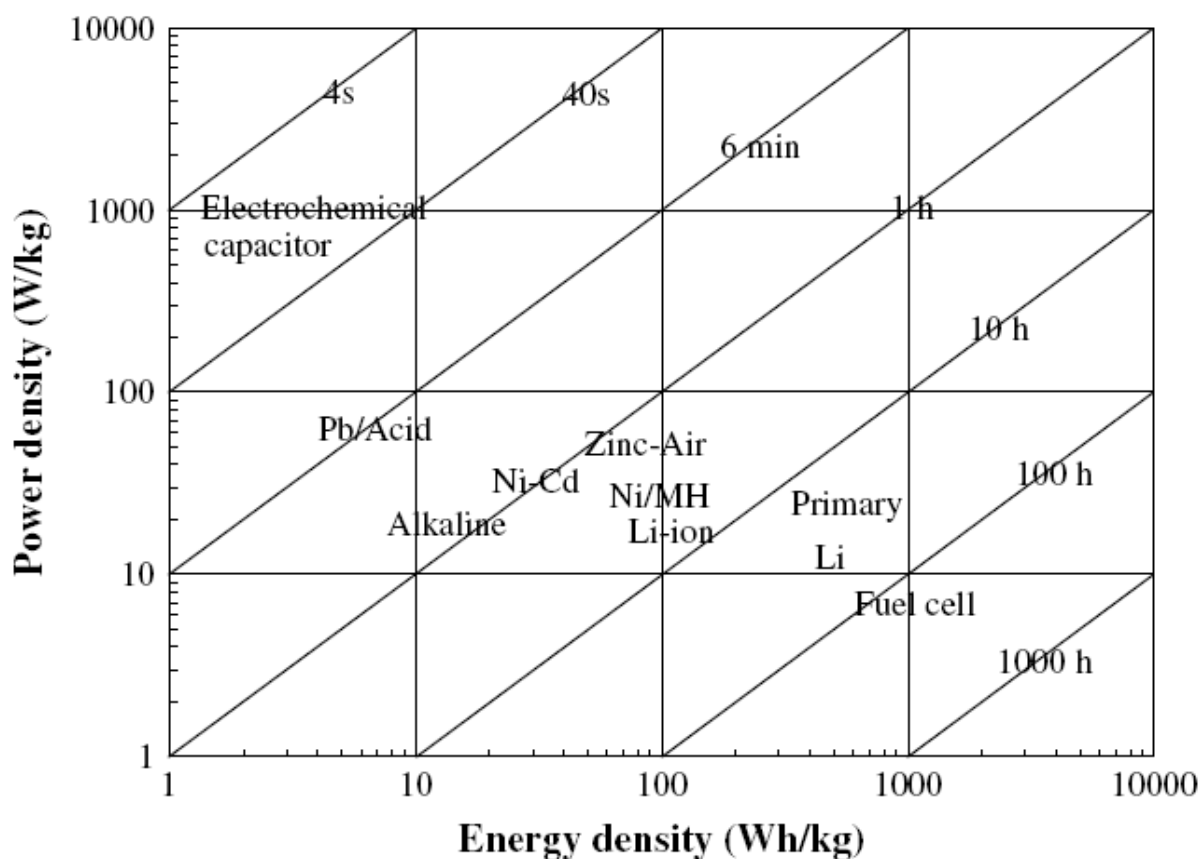


Рис.3. Диаграмма Рэйгона для различных электрохимических систем хранения энергии.

Согласно диаграмме Рэйгона (рис.3), отражающей рабочие характеристики электрохимических систем, конденсаторы характеризуются более высокими значениями плотности мощности по сравнению с батареями, но значительно уступают им в значении плотности энергии. Интерес к электрохимическим конденсаторам обусловлен их способностью мгновенно аккумулировать больших мощностей, что неподвластно Li-ионным батареям.

III Углеродные материалы для электродов электрохимических конденсаторов

Электрохимические конденсаторы являются относительно новыми системами для хранения энергии и получили развитие в последние годы. Они обеспечивают более высокие плотности энергии, чем диэлектрические конденсаторы, и более высокую плотность мощности, чем батареи. Интерес к ним обусловлен уникальной способностью аккумулировать или отдавать энергию высокой мощности за очень краткое время, секунды или десятые доли секунды. Электрохимические конденсаторы могут найти применение в автомобилях, трамваях, автобусах, кранах и т.д.

Существующий промышленный спрос на электрохимические конденсаторы можно удовлетворить, осуществляя новые подходы и решения, в частности, разрабатывая новые электродные материалы, наиболее перспективными среди которых, являются углеродные материалы ввиду низкой стоимости, многообразию нанотекстур и структурных свойств, высокой электропроводности и т.д. Например, пористый углерод может выступать в качестве активного электродного материала, в то время как сажа, нанотрубки используют для улучшения электропроводности электродов или подложки для других активных компонентов, в частности оксидов металлов или электропроводящих полимеров.

Возвращаясь к классификации электрохимических конденсаторов, их можно классифицировать и по типу электродных материалов, среди которых можно выделить три основных типа: углеродные, оксиды переходных металлов и проводящие полимеры. Сводная характеристика электродных материалов, включая диапазон рабочих напряжений и удельную емкость, приведена в табл.3.

Таблица 3. Характеристика различных электродных материалов для электрохимических конденсаторов.

Электродный материал		Рабочее напряжение, В	Удельная емкость, Ф/г
Углеродные материалы	Активированный уголь	1,5	40
	Графит	3,0	12
	Углеродные аэрогели	3,0	160
	Мезопористый углерод	0,9	180
	Мезо/макропористый углерод	0,8	130
	Одностенные нанотрубки	2,3	50
	Многостенные нанотрубки	2,5	13
Оксиды переходных металлов	$\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0	650
	RuO_2 , нанесенный на углерод	0,8	1000
	MnO_2	0,8	261
	MnO_2 , нанесенный на активированный уголь	2,2	29
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0,8	578
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$, нанесенный на активированный уголь	0,9	194
Проводящие полимеры	Поли(3-метилтиофен)	3,6	25
	Поли(3-метилтиофен), нанесенный на MnO_2	1,0	381

Как отмечалось ранее, привлекательность углеродных материалов в качестве электродов обусловлена уникальным сочетанием химических и физических свойств углерода, а именно:

- ✓ высокой проводимостью
- ✓ развитой удельной поверхностью
- ✓ коррозионной стойкостью
- ✓ термической устойчивостью
- ✓ контролируемой пористой структурой
- ✓ эксплуатационными характеристиками и возможностью использования в составе композиционных материалов
- ✓ относительно низкой стоимостью

Первые две характеристики являются достаточными критериями, делающими углеродные материалы пригодными для изготовления электродов для электрохимических конденсаторов. Как мы увидим дальше, физико-химические особенности углерода позволяют создавать материалы на его основе с варьируемыми значениями электропроводности и удельной поверхности. Однако для лучшего понимания роли углерода для будущего электрохимических конденсаторов, прежде всего, следует вспомнить его свойства структуру и некоторые свойства.

Углерод существует в виде четырех аллотропных модификаций: алмаз (sp^3 -гибридизация), графит (sp^2 -гибридизация), карбин (sp -гибридизация) и фуллерены (искаженная sp^2 -гибридизация). Однако только две формы из четырех, а именно, алмаз и графит, можно встретить в природе, остальные же формы являются синтетическими. Необычность углерода не ограничивается разнообразием структурных форм, этот элемент также отличает разнообразие физических свойств.

Во избежание путаницы, обусловленной разнообразием углеродных форм, термин «углерод», как правило, используется для описания элемента, а не какой-либо его модификации. При описании углеродных материалов обычно указывают класс, к которому их можно отнести, например, сажи,

активированные угли, стеклоуглерод и т.д. Терминология и классификация углеродных материалов в науке и технологии приведена в статье E. Fitzer, K.-H. Köchling, H.P. Boehm, H. Marsh, Pure Appl. Chem. 67 (1995) 473.

III.1 Методы получения углерода

Большинство промышленно выпускаемых марок углерода получают синтетическим путем, то есть являются искусственным углеродом. В промышленных масштабах производят углерод разной степени кристалличности, морфологии и т.д. Структура аморфного углерода составлена из сегментов гексагональных сеток углерода, которые неупорядочены друг относительно друга. Высокотемпературной обработкой (> 2500 °C) такого углерода можно добиться сращивания отдельных сегментов гексагональных сеток и их параллельной ориентации, то есть образованию графита. Такой процесс носит название графитация. Между двумя крайними положениями кристаллических форм углерода, аморфным углеродом и графитом, расположен ряд углеродных материалов с различной степенью упорядоченности, нашедших широкое применение.

Несмотря на тщательно скрываемые know-how технологического процесса, очевидно, что большинство углеродных материалов получают термической обработкой органического сырья, богатого углеродом. Процесс носит название карбонизации и проводится в инертной среде. Конечные свойства искусственного углерода зависят от ряда факторов, среди которых природа углеродного сырья, его агрегатное состояние в процессе карбонизации (газ, жидкость, твердое вещество), условия карбонизации и т.д. Сводные данные по процессам получения углеродных материалов приведены в табл.4.

Таблица 4. Типичные прекурсоры и факторы, определяющие свойства углеродных материалов.

Углеродный материал	Сырье	Ключевой фактор	Структурные особенности
Углеродное сырье в процессе карбонизации находится в газовой фазе			
Сажа	Газообразный или жидкий углеводород	Концентрация	Коллоидный/ наноразмерный
Пиролитический углерод	Газообразный углеводород	Нанесение на подложку	Выраженная текстура
Углеродные волокна из газовой фазы		Наличие катализатора	Определяется размером и формой катализатора
Фуллерены	Графит	Конденсация углеродных паров	Наноразмерные молекулы
Нанотрубки	Пары углеводородов		Одностенные, многостенные, хиральные нанотрубки
Углеродное сырье в процессе карбонизации находится в жидкой фазе			
Кокс	Угли, нефтяной пек	Касательное напряжение	Мезофазное образование и рост
Графит	Нефтяной пек	Высокие температуры	Мезофазное образование и рост
Пековые углеродные	Каменноугольный пек,	Прядение	Мезофазное образование и

волокна	нефтяной пек		рост
Углеродное сырье в процессе карбонизации находится в твердой фазе			
Активированные угли	Биомасса, угли, нефтяной пек, некоторые полимеры	Карбонизация / активация	Наноразмерные поры
Углеродные молекулярные сита	Некоторые виды биомассы, угли, полимеры	Селективное развитие пор	Наноразмерные поры
Стеклоуглерод	Термореактивные полимеры	Медленная карбонизация	Неупорядоченные кристаллиты
Углеродные волокна	Некоторые полимеры	Медленная карбонизация	Неупорядоченные кристаллиты, непористый материал
Высокоориентированный графит	Пиролитический углерод, полиимидные пленки	Высокая степень ориентирования молекул	Высокоориентированные кристаллиты

В процессе карбонизации углеродное сырье претерпевает термическое разложение (пиролиз), сопровождающееся удалением летучих компонентов и гетероатомов. С ростом температуры инициируются реакции конденсации, начинается локализация графитовых единиц и формирование графитоподобных микрокристаллитов, иными словами срастание ароматических слоев или «графеновых листов». Природа углеродного сырья и условия карбонизации определяют размеры графеновых листов (L_a), число графеновых слоев (L_c), иначе называемы областями когерентного рассеяния вдоль и перпендикулярно базисной плоскости, и относительное ориентирование кристаллитов друг относительно друга. Размер и ориентация кристаллитов, в свою очередь, определяют текстуру материала и его электропроводность.

Некоторые виды углеродного сырья, такие как, нефтяной или каменноугольный пек, некоторые полимеры, в процессе карбонизации находятся в жидком состоянии, образуя мезофазную форму углерода, что позволяет большим ароматическим молекулам выстроиться таким образом, чтобы образовать пред-графитовую структуру. В процессе дальнейшей термической обработки (>2500 °C) эти формы углерода переходят в высокоупорядоченную графитовую форму.

В случае, когда углеродное сырье в процессе карбонизации остается в твердом состоянии, мобильность кристаллитов ограничена, что приводит к образованию жесткой аморфной структуры, состоящей из неупорядоченных графеновых слоев. Такие материалы не могут быть графитированы в процессе дальнейшей термической обработки, то есть являются неграфитирующимися углеродными формами. Углеродным сырьем для неграфитирующихся углеродных материалов служит биомасса (древесина, ореховая шелуха и т.д.), неплавкие угли и многие термореактивные полимеры (поливинилхлорид). Потеря летучих в сочетании с сохранением жесткой структуры в процессе карбонизации неграфитирующихся форм

углерода может привести к возникновению высокопористой структуры, минуя стадию активации.

III.2 Активация

Как отмечалось ранее, одной из характеристик углерода, делающих его весьма привлекательным для использования в качестве электродного материала, является его развитая удельная поверхность. Процессы, направленные на развитие пористой структуры углеродных материалов, носят название активации, а полученные таким образом углеродные материалы носят название активированных углеродных материалов.

Древесные угли характеризуются низкой пористостью, в то время как их структура представлена элементарными кристаллитами, разделенными многочисленными щелевидными порами. Однако, эти поры заполнены и заблокированы «неорганизованными» остатками углерода (смолой). В процессе активации происходит раскрытие закупоренных пор и развитие пористой структуры материала. Варьируя углеродное сырье и условия активации (температуру, время и атмосферу), можно контролировать общую пористость, распределение пор по размерам и природу внутреннего пространства. Несмотря на то, что производители углеродных материалов тщательно скрывают технологический процесс активации углеродных материалов, их все же можно разделить на два больших класса: термическую активацию и химическую активацию.

Термическая или физическая активация подразумевает контролируемую газификацию углеродных материалов, и, как правило, осуществляется при температурах 700-1100 °С в присутствии подходящих окисляющих газов, таких как пар, диоксид углерода, воздух, или же смесь этих газов. В процессе газификации, окислительная атмосфера существенно увеличивает объем пор и удельную поверхность материала за счет выжигания углерода и выделения летучих продуктов. Степень выгорания, в данном случае является наиболее важным фактором, определяющим качество активированного углеродного материала, и контролируется

временем и температурой активации. Высокая степень активации сопровождается уменьшением прочности углерода, понижением плотности, уменьшением выхода по углероду и увеличением пористости.

Химическая активация обычно проводится при более низких температурах (~400-700 °С) и в присутствии дегидратирующих агентов, таких как фосфорная кислота, хлорид цинка и гидроксид калия. Этот процесс требует последующей отмывки для удаления остаточных реагентов и других неорганических примесей из органического сырья. Интересно отметить, что углеродные материалы с наиболее развитой удельной поверхностью (2500 м²/г) были получены именно химической активацией в присутствии гидроксида калия.

III.3 Электрические свойства углеродных материалов

Электрические свойства углеродных материалов напрямую зависят от их структуры. Ранее уже говорилось, что важнейшим критерием отбора электродных материалов является их электропроводность, причем во внимание принимается как характеристика самого по себе электродного материала, так и электрода в целом, когда речь идет о композиционных электродах, состоящих из нескольких форм углерода.

Практически все виды органического углеродного сырья являются хорошими изоляторами с сопротивлением $>10^{12}$ Ом·м, обусловленным преимущественно σ -связями между атомами углерода. Проводимость же твердого углерода определяется условиями термической обработки и значительно возрастает по мере роста температуры обработки до 700 °С, после чего меняется в меньшей степени. Возрастающее в процессе карбонизации количество атомов углерода, находящихся в sp^2 -гибризованном состоянии, способствует повышению электропроводности конечного материала, поскольку π -связанные электроны делокализованы и служат переносчиками заряда. Кроме того, рост электропроводности обусловлен возникающей взаимосвязью сопряженных систем и образованием проводящей сетки. Температурный диапазон, в котором

замедляется рост электропроводности твердого углерода (600-700 °С) отвечает области, в которой углерод теряет кислотные остатки с выделением воды и углекислого газа. Таким образом, термическая обработка способствует росту электропроводности углерода ввиду изменения степени упорядочения структуры, которая может изменяться от почти аморфного состояния в сажах до хорошо упорядоченного в кристаллах графита.

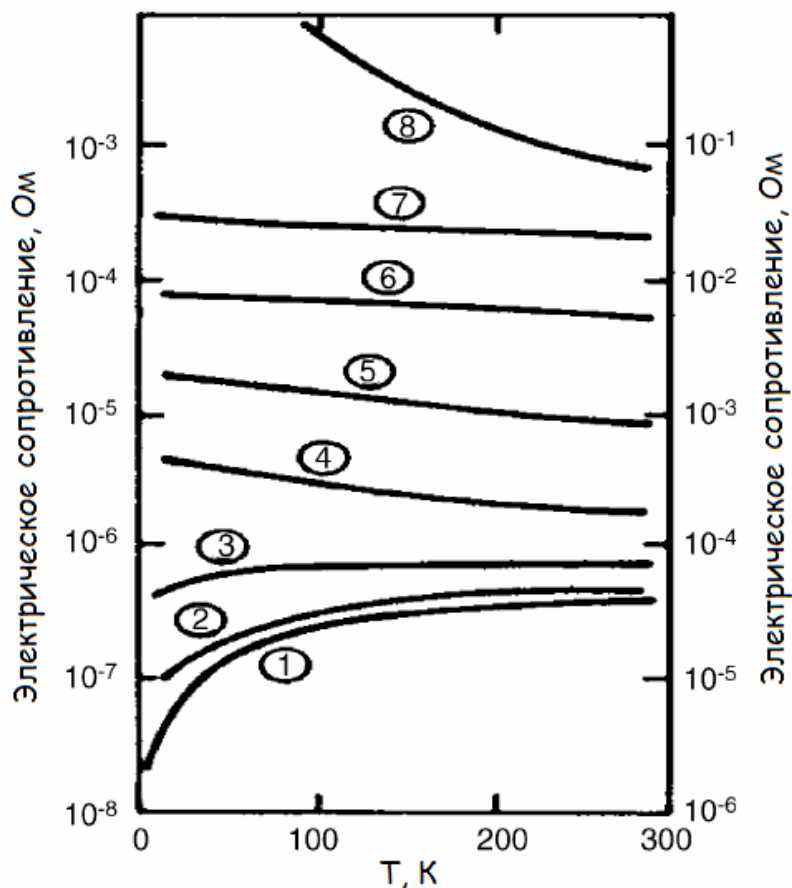


Рис.4. Зависимости электрического сопротивления от температуры для некоторых углеродных материалов: (1) монокристалла графита; (2) высокоупорядоченного пиролитического графита; (3) графитовой частицы; (4) пиролитического графита; (5) углерода из нефтяного кокса; (6) сажи; (7) стеклоуглерода и (8) углеродной пленки.

Ввиду анизотропии графита, его электрическое сопротивление изменяется в зависимости от кристаллографической ориентации, в направлении которой проводится измерение. Удельное электрическое сопротивление графита вдоль базисной плоскости составляет $\sim 10^{-5}$ Ом·см, в

то время как перпендикулярно этому направлению сопротивление достигает значения $\sim 10^{-2}$ Ом·см. Электрическое сопротивление углеродных материалов варьируется в пределах трех порядков от значений, характерных для полупроводников, до величин, свойственных полуметаллам (рис.4).

Электрическое сопротивление индивидуальных частиц углеродных материалов зависит только от их химической и структурной природы, в то время как сопротивление уплотненного слоя углеродных частиц является функцией от внутреннего и межзеренного сопротивления. Кроме того, для пористых углеродных материалов характерно сопротивление, связанное с длиной токоведущего пути на поверхности углерод/углеродных, углерод/металлических и металлических коллекторов. В любой выбранной точке существует множество эквивалентных путей передачи тока, и сопротивление пути является функцией от положения точки в слое, параметров уплотнения (силы прессования и плотности) и электрического сопротивления самого углеродного материала.

Существенный вклад в значение сопротивления прессованных углеродных материалов вносит контактное сопротивление частиц, которое зависит как от морфологии углеродных частиц (размера, формы и т.д.), так и от давления, использованного в процессе прессования. Как правило, измеряемое сопротивление спрессованного материала асимптотически зависит от внутреннего сопротивления самого углеродного материала (табл.5). Давление, прикладываемое для прессования углеродных порошков в материал, способствует улучшению контакта между частицами, уменьшая длину пути тока через слой. Эффект давления прессования наиболее заметен для мелкодисперсных порошков.

В плотноупакованных структурах количество электролита в пустотах между частицами материала минимально, что может приводить к дефициту электролита и повышению сопротивления ячейки в целом. Поэтому при выборе электродного материала и электролита очень важно учитывать этот фактор. Одним из преимуществ использования углеродных порошков

является возможность варьировать толщину слоя активного компонента, что в свою очередь дает возможность создавать электроды различной геометрии, плотности и емкости.

Таблица 5. Зависимость электросопротивления углеродных материалов от величины давления прессования.

Образец	Компактирующее давление, МПа		
	19,6	98	196
	Электросопротивление, Ом·см		
Электрографит	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$6,81 \cdot 10^{-3}$
Активированный уголь	1,07	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$1,79 \cdot 10^{-1}$
Сажа	$3,93 \cdot 10^{-1}$	$6,10 \cdot 10^{-2}$	$2,44 \cdot 10^{-2}$
Ацетиленовая сажа	$1,78 \cdot 10^{-1}$	$4,86 \cdot 10^{-2}$	$2,64 \cdot 10^{-2}$
Нефтяной кокс (1400 °С)	$1,50 \cdot 10^{-1}$	$3,02 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^{-2}$
Нефтяной кокс (1600 °С)	$6,47 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$

Наличие поверхностного кислорода также оказывает влияние на сопротивление порошковых углеродных материалов. Кислородсодержащие функциональные группы, образующиеся на краях микрокристаллитов, повышают барьер, который нужно преодолеть электронам при переходе из одного микрокристаллита в другой. Поэтому процессы, приводящие к увеличению содержания поверхностных групп, например, выдержка углерода в кислородсодержащей атмосфере или его измельчение, приводят к повышению сопротивления. Напротив, удаление кислородсодержащих групп путем нагрева образцов в инертной атмосфере при температуре ~ 1000 °С способствует снижению сопротивления углеродных порошков.

Для придания устойчивой формы электродам в процессе их изготовления из порошковых углеродных материалов обычно используют органическое связующее. Очевидно, что для сохранения максимальной проводимости необходимо, чтобы связующее было равномерно распределено по электроду и не образовывало изоляционного слоя между частицами.

Избыточное количество связующего приведет к повышению сопротивления, и к увеличению сопротивления конденсатора.

В литературе описано влияние увеличения удельной поверхности и пористости на внутреннее сопротивление спрессованных углеродных порошков. Предполагалось, что объемная проводимость материалов будет снижаться с ростом удельной поверхности и пористости ввиду сокращения количества путей для течения тока. На деле же, этот эффект наблюдается редко, и только при сравнении схожих углеродных материалов. Наиболее вероятным объяснением этого факта является то, что углеродные материалы с одинаковой удельной поверхностью и пористостью, как правило, не обладают одинаковой структурой или химическим составом. Как отмечалось ранее, разнообразие органического сырья, условий термической обработки, наличие поверхностных функциональных групп и изменения в электронной проводимости в большей степени влияют на сопротивление, нежели удельная поверхность или пористость. Следует отметить, что электрическое сопротивление углеродных материалов вносит вклад в последовательное электрическое сопротивление конденсатора.

Важным фактором в определении эквивалентного последовательного сопротивления конденсатора является присоединение углеродного электрода к металлическому токоприемнику. Межфазное электрическое сопротивление между углеродом и токоприемником может вносить существенный вклад в эквивалентное последовательное сопротивление конденсатора и влиять на стабильность его работы. Значение межфазного сопротивления зависит от морфологических особенностей углеродного материала, фракционного состава, чистоты металлического субстрата, наличия связующего, формы электрода, типа электролита и дизайна ячейки. Даже если используется связующее, существует вероятность того, что адгезия углерода к металлическому токоприемнику лишь незначительно повлияет на эквивалентное последовательное сопротивление и обеспечит стабильность в работе конденсатора. Различные виды физической и химической обработки

металлического субстрата используются для улучшения адгезии углеродного электрода и металлического токоприемника и стабилизации поверхности раздела фаз. В частности, этому способствует использование пористых металлических субстратов, обеспечивающее увеличение площади соприкосновения электрода с токоприемником.

III.4 Поверхностные функциональные группы

Известно, что наличие поверхностных групп на электродах в конденсаторах с двойным электрическим слоем влияет на электрохимическое состояние поверхностного слоя электрода и свойства ДЭС, а именно, на смачиваемость, нулевой заряд, электроконтактное сопротивление, адсорбцию ионов (емкость) и характеристики саморазрядки.

В некотором приближении поверхность графита можно представить в виде комбинации двух химически-разных составляющих: базальной и торцевой поверхностей. Торцевые поверхности являются более реакционно-способными по сравнению базальными, поскольку, как правило, содержат неспаренные электроны. В частности, скорость взаимодействия с кислородом торцевых атомов углерода в графите на порядок превышает скорость реакции атомов из базальной плоскости. Следовательно, химические свойства углеродных материалов определяются соотношением числа торцевых атомов углерода и атомов, находящихся в базовой плоскости, что в свою очередь можно найти из степени упорядоченности углерода.

Принято считать, что в состав пористых углеродных материалов входят гетероатомы, как правило, кислорода и водорода, реже серы, азота и галогенов, которые происходят из исходного сырья и становятся частью структуры вследствие неполной карбонизации. Возникновение гетероатомов на поверхности углерода в виде поверхностных функциональных групп (ПФГ) может проявляться при выдерживании углеродных материалов на воздухе даже при комнатной температуре. Адсорбция кислорода (необратимая хемосорбция), начинающаяся уже при комнатной температуре, становится более заметной с повышением температуры.

В зависимости от природы углеродного материала, условий и температуры его обработки на поверхности углерода могут образовываться кислородсодержащие группы трех типов – кислотные, основные и нейтральные. Кислотные ПФГ формируются при нагревании углерода в атмосфере кислорода в интервале температур 200-700 °С или в реакциях окисления в жидкой среде. К этому, наименее стабильному, типу ПФГ относятся карбоксильные, сложноэфирные и фенольные группы. Основные и нейтральные поверхностные группы являются более устойчивыми и образуются при комнатной температуре после того, как поверхность углерода очищена от ПФГ путем термической обработки. Функциональные группы электрохимически инертны в рабочем диапазоне напряжений и повышают смачиваемость углеродных электродов, повышая их удельную емкость, обеспечивая доступ электролита в поры, тем самым, развивая поверхность формирования ДЭС.

Избыточный адсорбированный кислород или поверхностные комплексы в значительной степени влияют на скорость и механизм саморазрядки конденсатора. В частности, углеродные материалы с высокой концентрацией кислотных поверхностных групп склонны демонстрировать высокие скорости саморазрядки (рис.5а). Рост тока утечки предполагает, что кислородные группы выступают в роли активных центров, катализирующих электрохимическое окисление или восстановление углерода, или разложение компонентов электролита. Напротив, удаление кислородсодержащих групп высокотемпературной обработкой в инертной атмосфере приводит к снижению значений тока утечки. Наличие кислородных ПФГ также способствует нестабильной работе конденсатора, обусловленной ростом эквивалентного последовательного сопротивления и ухудшению емкости. Как правило, удаление ПФГ способствует повышению стабильности работы конденсаторов (рис.5б).

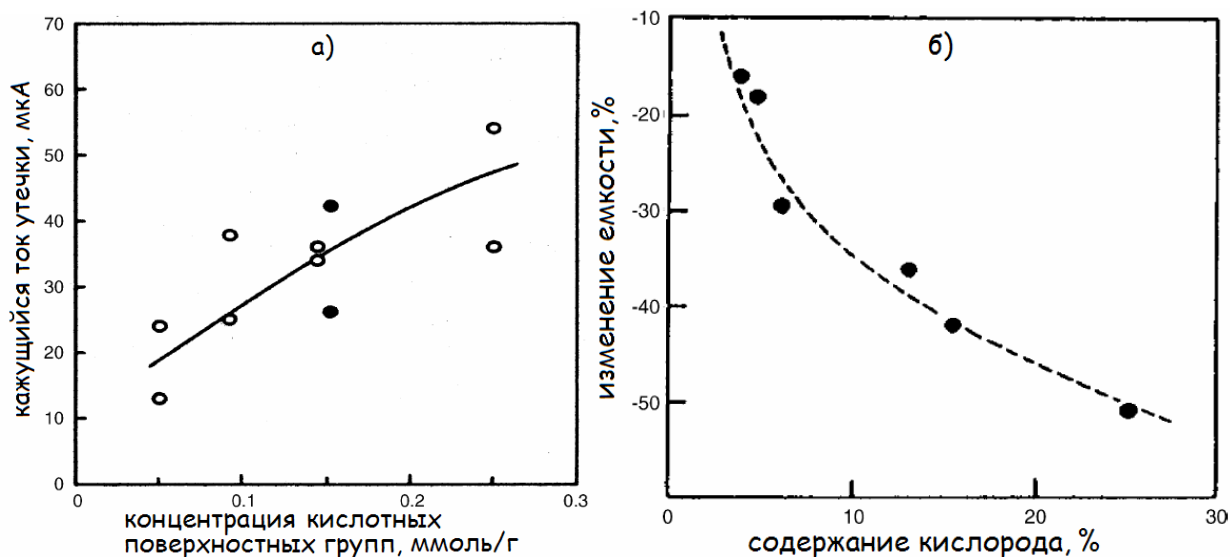


Рис.5. Влияние концентрации кислотных функциональных групп на ток утечки в ДЭС (а) и влияния концентрации кислорода на емкость электрода после использования при потенциале 2,8 В, температуре 70 °С в течение 1000 часов (б).

Кислородсодержащие поверхностные группы также оказывают влияние на остаточный потенциал активированных углей, который пропорционален логарифму концентрации кислорода или кислотных кислородсодержащих групп. Углеродные материалы с остаточным потенциалом показывают нежелательно высокое напряжение в процессе зарядки, что может привести к образованию газовой фазы вследствие разложения электролита.

Поскольку хранение заряда в углеродных электродах носит емкостной характер, вклад в общую емкость (псевдоемкость) конденсаторов вносит емкость поверхностных групп, цикл зарядка-разрядка для которых очень непродолжительный по времени. То есть для улучшения емкостных характеристик электрода полезно химически модифицировать его поверхность, однако, какие бы виды окислительной обработки не применялись по отношению к углеродным материалам, весьма затруднительно свести их к химическим изменениям и исключить физическую адсорбцию или структурные превращения. Мягкое окисление активированной ткани из ПАН волокна, не оказывающее каких-либо

воздействий на структуру углерода, приводит к заметному увеличению Фарадеевского тока (параметр, позволяющий напрямую измерить псевдоемкость), в то время как изменения в емкости ДЭС практически не происходят. С другой стороны, существенное увеличение удельной емкости (от 120 до 150 Ф/г) приводит к нежелательному росту внутреннего сопротивления и тока утечки.

III.5 Емкость ДЭС углеродных материалов

Как правило, емкость пористого углерода, выражаемая в Ф/г, пропорциональна его доступной удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$). Время от времени это соотношение выполняется на практике и обычно приводится для упрощения. Основными факторами, приводящими к невыполнению этого соотношения, являются: допущения, принимаемые при измерении удельной поверхности электрода; колебания значений удельной поверхности углерода в зависимости от морфологии; вариации химии поверхности; изменение условий измерения емкости.

Удельная поверхность углеродных материалов и электродов на их основе обычно измеряется методом газовой адсорбции (как правило, азота при 77 К) и рассчитывается с использованием теории БЭТ для преобразования адсорбционных измерений в значения удельной поверхности. Несмотря на широкое распространение, это приближение имеет ряд ограничений по отношению к высокопористым и гетерогенным материалам, для которых лучше использовать полуколичественные подходы. Было бы ошибкой попытаться выявить корреляцию между емкостью электрода и его удельной поверхностью, измеренной по БЭТ, полагая, что газообразному азоту при низких температурах и жидкому электролиту при комнатной температуре доступна одна и та же поверхность. В то время как газовая адсорбция предполагает проникновение газа в большинство открытых пор, подходящих по размеру адсорбату, доступ электролита к поверхности во многом определяется структурой углеродного материала и свойствами его поверхности. Проникновение электролита в поры малого

диаметра, особенно в случае органических молекул, очень ограничено (ввиду эффекта ионных сит) и определяется природой используемого электролита. Разнообразие взаимодействий на границе раздела фаз электрод-электролит, обусловленное различными свойствами электролитов (вязкостью, диэлектрической проницаемостью, дипольным моментом), также оказывает влияние на смачиваемость, а, следовательно, и на способность электролита проникать в поры электрода.

Таблица 6. Значения емкости ДЭС различных углеродных материалов.

Углеродный материал	Электролит	Емкость ДЭС, мкФ/см ²	Примечания
Активированный уголь	10% NaCl	19	S _{БЭТ} = 1200 м ² /Г
Сажа	1М H ₂ SO ₄ 31% КОН	8 10	S _{БЭТ} = 80-230 м ² /Г
Ткань из углеродного волокна	0,51М Et ₄ NBF ₄ в пропиленкарбонате	6,9	S _{БЭТ} = 1630 м ² /Г
Графит Базовая плоскость Торцевая плоскость	0,9 N NaF	3 50-70	НОРГ
Порошок графита	10% NaCl	35	S _{БЭТ} = 4 м ² /Г
Графитовая ткань	0,168 N NaCl	10,7	S _{БЭТ} = 630 м ² /Г
Стеклоуглерод	0,9 N NaF	13	Твердый
Углеродный аэрогель	4М КОН	23	S _{БЭТ} = 650 м ² /Г

Удельная емкость ДЭС, выраженная на единицу удельной поверхности, измеренной по БЭТ (мкФ/см²) ряда углеродных материалов приведена в табл.6, откуда видно, что эта величина меняется в широком диапазоне и в значительной степени зависит от морфологии углерода.

Интересно отметить, что емкость ДЭС торцевых поверхностей графита на порядок превышает значение для базовой плоскости. Углеродные материалы с высоким содержанием торцевых поверхностей, иными словами высоким соотношением L_c / L_a , демонстрируют более высокие значения емкости.

Для объяснения низких значений емкости базальной поверхности графита была предложена следующая теория: перпендикулярно базальной плоскости графит является полупроводником, поэтому на ней образуется полупроводниковая область объемного заряда на поверхности раздела фаз со стороны углерода. То есть часть подаваемого потенциала перетекает в углерод, развивая емкость объемного заряда (C_{sc}), образующая последовательное соединение с другими емкостными компонентами ДЭС – емкостью Гельмгольца (C_H) и диффузионной емкостью ($C_{дифф.}$). По сути, при заданном потенциале сохраняемый заряд распределен на дополнительном диэлектрическом элементе, а емкость электрода может быть выражена:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{дифф.}} \quad (5)$$

Для полупроводниковой базальной плоскости графита, емкость объемного заряда значительно меньше двух других емкостей, а следовательно является доминирующей в общей межфазной емкости. Квантовые вычисления показали, что в точке нулевого заряда весь потенциал сосредоточен в области объемного заряда на углеродном электроде. Напротив, торцевые поверхности графита характеризуются более высокой плотностью переносчиков заряда, так как их проводимость близка к металлической. Емкость объемного заряда, соответственно, выше, поэтому общая межфазная емкость определяется емкостью Гельмгольца и диффузионной емкостью.

Позже эти результаты были проверены с применением теории плотности состояний, в которой углерод рассматривался как металл. Было установлено, что порядок, как емкости, так и проводимости графита,

напрямую связаны с плотностью электронных состояний, в значительной степени меняются с изменением потенциала и стремятся к минимуму вблизи потенциала нулевого заряда (ПНЗ). По сути, обе электрохимические характеристики ограничены числом доступных носителей заряда в области объемного заряда. Это ограничение снижено при потенциале, отличном от ПНЗ, поскольку зарядка углеродного электрода связана с появлением носителей заряда. Например, в активированном углероде весьма маленькая толщина стенок пор, которая совпадает с направлением области объемного заряда. В этом случае область объемного заряда частично перекрывает и снижает емкость, образовавшуюся на единицу площади электрода, что объясняет заниженные значения емкости высокопористых углеродных материалов по сравнению с ожидаемыми значениями.

Значения измеренных емкостей углеродных материалов в существенной степени определяются условиями эксперимента. Например, на значения емкости в процессе измерения оказывает влияние анодный ток (рис.6). Причем емкость микропористых углеродных материалов подвержена изменениям разрядного тока вследствие ограниченной диффузии электролита в наиболее узкие поры. В идеале упомянутые значения емкости углеродных электродов, особенно в целях сравнения должны измеряться при фиксированных значениях плотности тока.

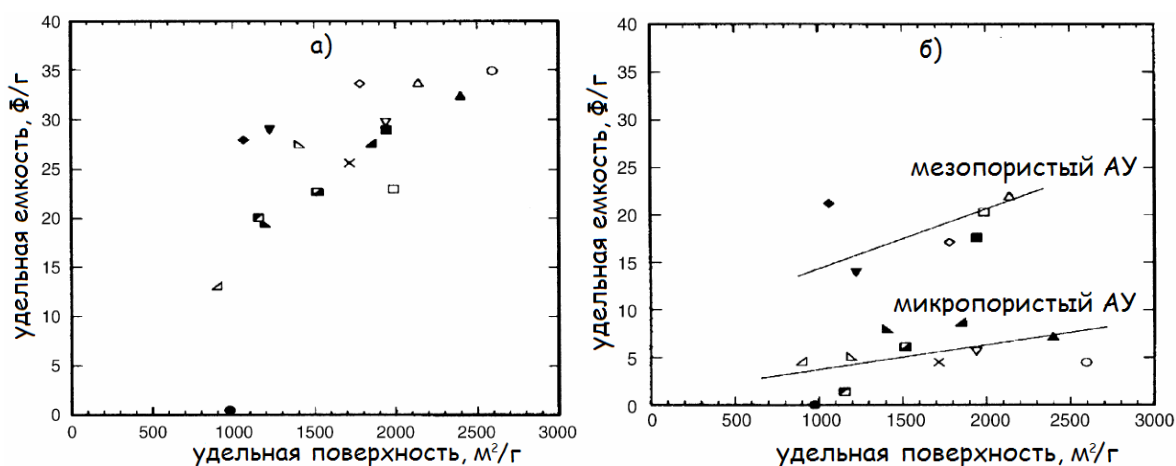


Рис.6. Зависимость емкости активированных углей (АУ) от значений удельной поверхности, измеренная с плотностью тока 10 мА (а) и 160 мА (б).

III.6 Удельная поверхность и пористость углерода

Пористый углерод, особенно активированные формы, характеризуется очень высокими значениями удельной поверхности по БЭТ, которая варьируется в пределах от 500 до 3000 м²/г. Удельная поверхность образована сетью связанных между собой внутренних пор. По терминологии IUPAC поры классифицируются по размерам на три типа: микропоры (диаметр менее 2 нм), мезопоры (диаметр от 2 до 50 нм) и макропоры с диаметром более 50 нм.

Микропоры имеют высокое соотношение удельной поверхности к объему и, следовательно, вносят наибольший вклад в значение измеряемой удельной поверхности активированных углей. Размер микропор находится на уровне размеров молекул и играет важную роль в селективности процессов, основанных на адсорбции, т.к. ограничивает диффузию и обеспечивает эффект молекулярного сита. Особо маленькие микропоры (ультрамикропоры) обеспечивают высокое сродство адсорбент-адсорбат, благодаря частичному перекрыванию адсорбционных сил противоположных стенок пор. Соответственно, механизм адсорбции в ультрамикропорах подразумевает их заполнение, а не образование монослоя на поверхности стенок пор, как предполагается в вычислениях удельной поверхности по методу БЭТ или модели Лэнгмюра. Поэтому в случае использования метода БЭТ для расчета удельной поверхности микропористых образцов приводит к ошибкам.

Мезопоры также вносят вклад в удельную поверхность образцов, а их относительно больший размер обеспечивает хороший доступ за счет предоставления более широких транспортных пор для диффузии. Макропоры, как правило, вносят незначительный вклад в значение удельной поверхности пористых углеродов, а их основная роль сводится к обеспечению доступа к внутренней части углеродных частиц.

В то время как активированные угли, особенно из природного сырья, содержат поры всех трех типов, аккуратный выбор сырья и варьирование

условий активации позволяет в значительной степени контролировать соотношение пор с разным размером, то есть добиваться желаемого распределения пор по размерам. Материалы с наиболее развитой удельной поверхностью представлены микропористыми активированными углями, характеризующимися большим объемом пор, более 90% которого составляют микропоры.

Как обсуждалось ранее, абсолютное большинство открытых пор вносит вклад в значение удельной поверхности, однако не все они доступны в электрохимических процессах. Поэтому размер пор оказывает влияние на толщину и протяженность ДЭС, и определяет подвижность электролита и его способность образовывать ДЭС. Поэтому удельная поверхность, образованная такими порами, не будет влиять на емкость ДЭС.

Исследования показали, что в водных растворителях микропоры с диаметром $>0,5$ нм доступны для процессов электроадсорбции простых гидратированных ионов, а оптимальный размер пор для возникновения ДЭС на углеродном аэрогеле составляет 0,8-2,0 нм. Емкость электродных материалов в органических электролитах, как правило, ниже, чем в водных, что обусловлено большим средним диаметром сольватированных органических ионов. В то время, как ведутся дискуссии относительно оптимального размера доступных пор, бесспорным остается факт наиболее высоких значений емкости для микропористых углеродов, что говорит о том, что большая часть микропор все же доступна и органическим молекулам. Возможно, это объясняется десольватацией органического электролита, приводящей к уменьшению ионного размера электролита и форсирует его электросорбцию в поры меньшего диаметра.

Узкие микропоры доступны только при подходящем «сопротивлении раствора», возникающем ввиду затруднений или ограничений диффузии в узкие поры. Этот факт вносит существенный вклад в значение константы времени, а, следовательно, ведет к низким значениям емкостной скорости из-за задержки движения ионов в поры в процессах зарядки/разрядки. Поэтому

узкие микропоры будут вносить лишь незначительный вклад в емкость накопления зарядов при высокоскоростном или непродолжительном силовом импульсе зарядки или разрядки.

В электрохимических конденсаторах с электродами, выполненными из пористого углерода, неизбежно распределение сопротивления электролита за счет распространения глубоко в поры. Это сопротивление (R) связано с распределенной межфазной емкостью (C) элементов и приводит к неравномерному распределению эффективного сопротивления и емкости в электроде. В этом случае возникает цепь распределенных сопротивлений и емкости, что ограничивает скорость зарядки и разрядки. Силовая емкость таких систем ограничена «эффектом проникновения». При низких скоростях зарядки или росте частоты, проникновение электролита затруднено и доступна меньшая часть удельной поверхности. Увеличение размера пор приводит к снижению распределенного сопротивления электролита и его более глубокому проникновению в электрод, и, следовательно, увеличению емкости (рис.7).

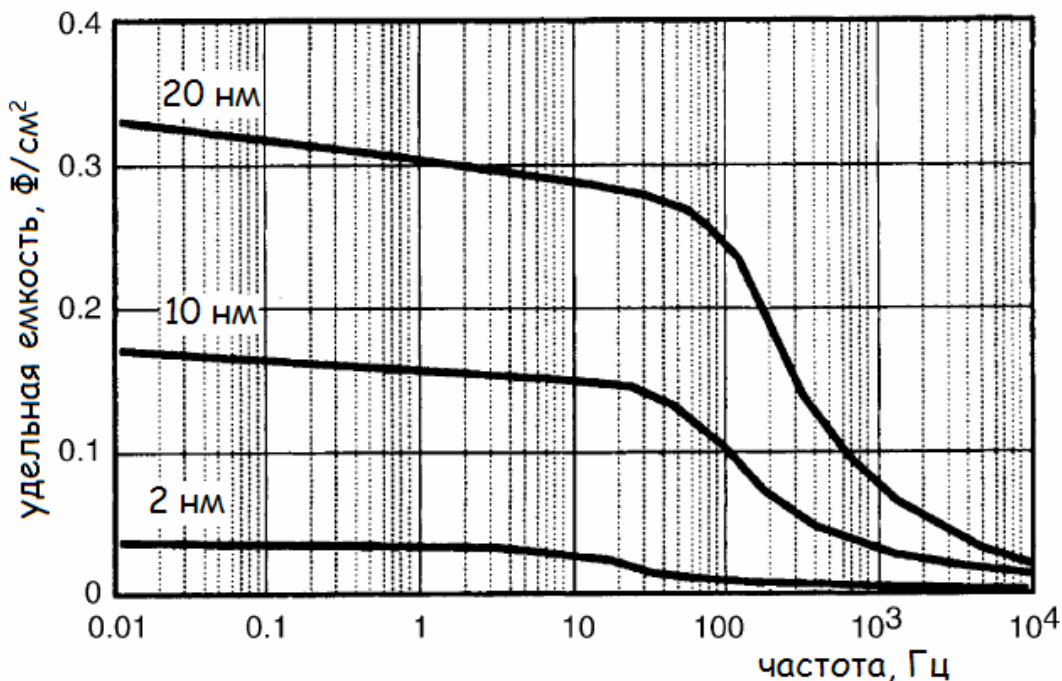


Рис.7. Влияние размера пор на зависимость емкости от частоты для углеродного электрода с заданным размером пор.

Очевидно, что распределение пор по размерам лежит в основе большинства фундаментальных критериев отбора углеродных материалов для электродов, а именно взаимосвязи между плотностями мощности и энергии, зависимости эксплуатационных характеристик от частоты и т.д. Поэтому современные исследователи ориентированы на создание углеродных материалов с заданным размером пор, что из которых получатся электроды с высокими значениями емкости и низким сопротивлением.

III.7 Формы углерода

Среди многообразия углеродных материалов, применяющихся при изготовлении электродов для конденсаторов, наиболее популярны активированные формы углерода, которые часто смешивают с проводящей сажей или графитом. Активированные угли, полученные из карбонизированной фенольной смолы или нефтяного кокса, особенно хорошо подходят для систем с органическими электролитами. Другие формы или смеси углеродных форм также нашли применение в конденсаторах.

III.7.1 Сажи

Сажи представляют собой группу материалов, характеризующихся практически сферическими частичками коллоидного размера, которые получают частичным сжиганием или термическим разложением углеводородов (обычно газов или дистиллятов) в газовой фазе. В процессе получения, коллоидные частицы углерода срастаются в химически конденсированные агрегаты и агломераты с различной морфологией. Их основные свойства варьируются в зависимости от исходных веществ и процесса получения. Сажи классифицирую по способу производства или области применения. Ключевой характеристикой саж является зернистость (первичный размер частиц), структура (размер и форма частиц), пористость и химия поверхности.

Углеродные сажи обычно используют в качестве проводящих наполнителей электродов разнообразных типов батарей и конденсаторов.

Хорошо проводящие углеродные сажи характеризуются структурой (агрегаты с открытой структурой), высокой пористостью, малым размером частиц и химической чистотой (не содержат кислорода) поверхности. Проводимость углеродных саж варьируется в интервале от 10^{-1} до 10^2 Ом/см и зависит от относительной способности электронов преодолевать расстояние между соседними агрегатами и графитовой проводимости в соприкасающихся агрегатах. Заряжение сажи очень важно, потому как при низкой зарядке среднее расстояние между агрегатами слишком велико для того, чтобы сажа могла внести вклад в проводимость композита. По мере возрастания нагрузки достигается порог перколяции, после чего проводимость резко возрастает, пока не достигнет максимального значения. Высоко пористые и/или мелкозернистые углеродные сажи имеют большее число частиц на единицу массы, что снижет длину среднего расстояния между агрегатами ввиду их большой численности.

Удельная поверхность углеродных саж, измеренная по БЭТ, меняется в широком диапазоне от 10 до 1500 м²/г. Дополнительная пористость создается за счет внутренних и межагрегатных пространств, образующихся между маленькими агрегированными частицами углерода. Удельная поверхность саж считается более доступной по сравнению с другими формами углеродов с развитой поверхностью. Electrodes для электрохимических конденсаторов, изготовленные из сажи с развитой удельной поверхностью с использованием связующего, характеризуются емкостью 250 Ф/г, соответствующей удельной емкости ДЭС 10-16 Ф/см². с другой стороны, низкая плотность компактирования саж с развитой удельной поверхностью требует высокого содержания связующего для обеспечения механической стабильности электрода, что приводит к снижению электропроводности и объемной емкости.

Тонкая, разветвленная структура углеродных саж делает их идеальными наполнителями для заполнения пространств между крупными частицами. Наравне с улучшением электрического контакта между

частицами, добавление углеродной сажи также позволяет варьировать объем пустот между частицами в углеродных электродах, который может достигать 25-40% от общего объема электрода. Хотя некоторая пористость и необходима для выполнения роли «резервуара» для электролита и обеспечения доступа к внутренней пористости углеродных частиц, ее избыточное количество может уменьшить, как объемную, так и удельную плотность энергии ячейки. Частичное заполнение пустот пористой сажой не только обеспечивает дополнительную емкость, но и вытесняет избыток электролита, который может полностью заполнить пустоты и увеличить влажность электрода, а также и стоимость ячейки.

III.7.2 Углеродные аэрогели

Углеродные аэрогели – высокопористые углеродные материалы, полученные пиролизом органических аэрогелей. Обычно их получают поликонденсацией резорцина и формальдегида в золь-гель процессе, позволяющем контролировать макроскопические характеристики аэрогеля (плотность, размер пор и форму частиц). Матрица твердого аэрогеля состоит из соединенных между собой частиц коллоидного углерода или полимерных цепей. После пиролиза, конечный продукт отличается большей электропроводностью, чем большинство активированных углеродов. Углеродные аэрогели, полученные пиролизом резорцина и формальдегида являются предпочтительными, поскольку обладают наиболее развитой пористой структурой, развитой удельной поверхностью (400-1000 м²/г), узким распределением пор по размерам (от 2 до 50 нм) и высокой плотностью. Они могут быть выполнены в форме монолитов, композитов, тонких пленок, порошков или микросфер.

Вариативность золь-гель процесса, а также многообразие форм, позволяет изготавливать электроды из порошков аэрогелей, используя связующее, или делать монолитный электрод без применения связующего. Тонкие и механически стабильные электроды из аэрогелей с толщиной в

несколько сотен микрон могут быть изготовлены путем помещения углеродных волокон в золь-гель прекурсор.

Электрохимические исследования углеродных аэрогелей показали, что их емкость в большей степени связана с поверхностью мезопор, нежели с общей удельной поверхностью. Так, углеродные аэрогели с порами диаметром 3-13 нм демонстрируют стабильно высокую емкость.

Ряд исследований посвящен исследованию термической активации поверхности аэрогелей. Несмотря на то, что в процессе активации углеродных аэрогелей происходит увеличение удельной поверхности от 650 до 2500 м²/г, прирост удельной емкости довольно мал. Соответствующая емкость накопления заряда в ДЭС падает с 18 Ф/см² для неактивированных образцов до 8 Ф/см² для активированных образцов, что обусловлено приростом числа недоступных пор в образце. Дальнейшее исследование активированных образцов выявило заметные изменения в поверхностной морфологии и значительный прирост микропористости. Также было показано, что в то время как более высокие значения степени активации способствуют развитию удельной поверхности, объемная емкость материала проходит через максимум при значениях удельной поверхности около 1000 м²/г.

III.7.3 Углеродные волокна

В отличие от волокон, выращенных из газовой фазы, коммерческие образцы углеродных волокон обычно получают из термореактивных органических материалов, таких как, целлюлоза, фенольная смола, полиакрилонитрил и пековые материалы. Изготовление углеродных волокон в основном состоит из приготовления раствора или расплава прекурсора, экструзии его через фильеру или прядильное отверстие, и вытяжки в тонкое волокно. После стабилизации (200-400 °С) и карбонизации (800-1500 °С), волокно может быть активировано в контролируемой окислительной атмосфере при 400-900 °С или графитировано при 3000 °С.

Качество углеродного волокна зависит от структуры, связанности и взаиморасположения ароматических составляющих, а эти факторы, в свою очередь, определяются природой прекурсора и условиями производства волокон. В целом, пековые углеродные волокна демонстрируют лучшие электрические свойства, чем волокна, полученные из ПАН. Кроме того, волокна из фенольных смол отличаются меньшей концентрацией кислотных поверхностных групп и более развитой удельной поверхностью.

Активированные углеродные волокна характеризуются диаметром 10 мкм и очень узким распределением пор по размерам (<2 нм). Ввиду ограниченных размеров волокон, пористость активированных образцов в значительной степени сосредоточена на поверхности волокон и обеспечивает хороший доступ к активным центрам. В отличие от других форм активированных углеродных материалов, диаметр и длину пор в активированных волокнах легче контролировать, что делает их перспективными углеродными материалами с высокими значениями адсорбционной емкости и скорости. Напротив, внешняя поверхность макрочастиц углерода более подвержена окислению в процессе активации, что способствует развитию макропор и смещению узких пор в центр частицы.

Углеродные волокна существуют в виде различных форм: жгута, рубленных волокон, тканей и нитей. Ткани из активированных углеродных волокон (сначала плетется ткань, а потом производится активация) с удельной поверхностью до $2500 \text{ м}^2/\text{г}$ являются доступными. В сравнении с электродами, выполненными из прессованных порошков углерода, активированные углеродные волокна имеют ряд преимуществ: развитую удельную поверхность, хорошую электропроводность и легкость в изготовлении электродов. С другой стороны, стоимость таких волокон, как правило, значительно превышает стоимость порошковых форм углерода.

Несмотря на низкое электрическое сопротивление вдоль волокна активированных углеродных волокон и тканей на их основе, контактное

сопротивление между волокнами может быть высоким, если только волокна не расположены очень тесно друг к другу под действием постоянного давления. Также необходимо обеспечить хороший электрический контакт между тканью и металлическим токоподводом. Для этих целей ткани из активированных волокон иногда покрывают тонким слоем металла.

III.7.4 Стеклоуглерод

Стеклоуглерод, стекловидный или полимерный углерод, получают термическим разложением некоторых полимерных смол, как правило, фенольной смолы или фурфуроливого спирта. Исходная смола подвергается вулканизации, очень медленной карбонизации и затем нагревается до высоких температур. Физические свойства стеклоуглерода определяются максимальной температурой термической обработки, которая варьируется от 600 до 3000 °С. Известно, что при температуре 1800 °С получается стеклоуглерод с наиболее востребованными качествами.

Для стеклоуглерода характерны малая удельная поверхность и относительно низкая плотность ($1,5 \text{ г/см}^3$), что говорит о наличии значительного объема закрытых пор (~30%). Эти поры характеризуются диаметром 1-5 нм и образуют полости между малоупорядоченными переплетенными графеновыми слоями. Конечная структура очень жесткая, что обеспечивает стеклоуглероду более высокие по сравнению с графитом значения прочности на разрыв и на сжатие. Стеклоуглерод также характеризуется очень низкими значениями электрического сопротивления ($(3-8) \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и поэтому идеально подходит для конденсаторов высокой мощности, в которых требуется низкое внутреннее сопротивление. Другим привлекательным качеством стеклоуглерода является возможность получать его в виде тонкой пленки или порошка.

Закрытая пористость стеклоуглерода может быть открыта с использованием термической или химической окислительной активации, обеспечивающей материалу развитую удельную поверхность и делающей его подходящим электродным материалом для конденсаторов с ДЭС.

Термическая активация обеспечивает более широкую и доступную пористость, нежели процесс электрохимического окисления. Следовательно, электрохимически активированные электроды демонстрируют более высокое ионное сопротивление, особенно при высоких частотах и в неводных электролитах. Объемная удельная поверхность $1800 \text{ м}^2/\text{см}^3$ и емкость ДЭС $20 \text{ Ф}/\text{см}^2$ были зафиксированы для термически окисленных образцов стеклоуглерода.

В процессе активации стеклоуглерода на поверхности образца появляется пленка с открытыми порами. Рост и толщину этой активной пленки можно контролировать диффузией окислителя в пленку. Если образец стеклоуглерода активирован, пленка, развивающаяся на поверхности, хорошо связана с субстратом, который выступает в роли электропроводящей подложки для активного слоя. В результате получается монолитный блок из электрода и токоподвода, чья взаимосвязь не ограничена межзерненным контактным сопротивлением и делает подобный электрод весьма привлекательным для конденсаторов высокой мощности.

III.7.5 Углеродные наноструктуры

Углеродные нанотрубки и нановолокна получают каталитическим разложением ряда углеводородов. Аккуратно варьируя параметры, можно получать разнообразные наноструктуры с контролируемым упорядочением кристаллитов (рис.8-9).

Существует заметный интерес к применению углеродных нанотрубок в качестве электродных материалов для конденсаторов и других приборов для хранения энергии. Наноразмерная трубчатая морфология этих материалов может предложить уникальную комбинацию низкой электропроводности и развитой удельной поверхности. Одностенные и многостенные нанотрубки исследовались в качестве электродных материалов в водных и неводных электролитах.

Удельная емкость углеродных нанотрубок в существенной степени зависит от их морфологии и чистоты. Для очищенных нанотрубок (без

остаточного катализатора или аморфного углерода) удельная емкость меняется от 15 до 80 Ф/г при изменении удельной поверхности от 120 до 400 м²/г. Удельная поверхность углеродных нанотрубок в основном обеспечена мезопорами и ассоциируется с внешней поверхностью трубок, а также полостями, возникающими при сплетении нанотрубок и в некоторых случаях наличием центрального канала. Удельная емкость может быть увеличена до 130 Ф/г в процессе окислительной обработки (например, азотной кислотой), которая приводит к модифицированию поверхности нанотрубок и вносит дополнительные поверхностные группы, обеспечивающие псевдоемкость.

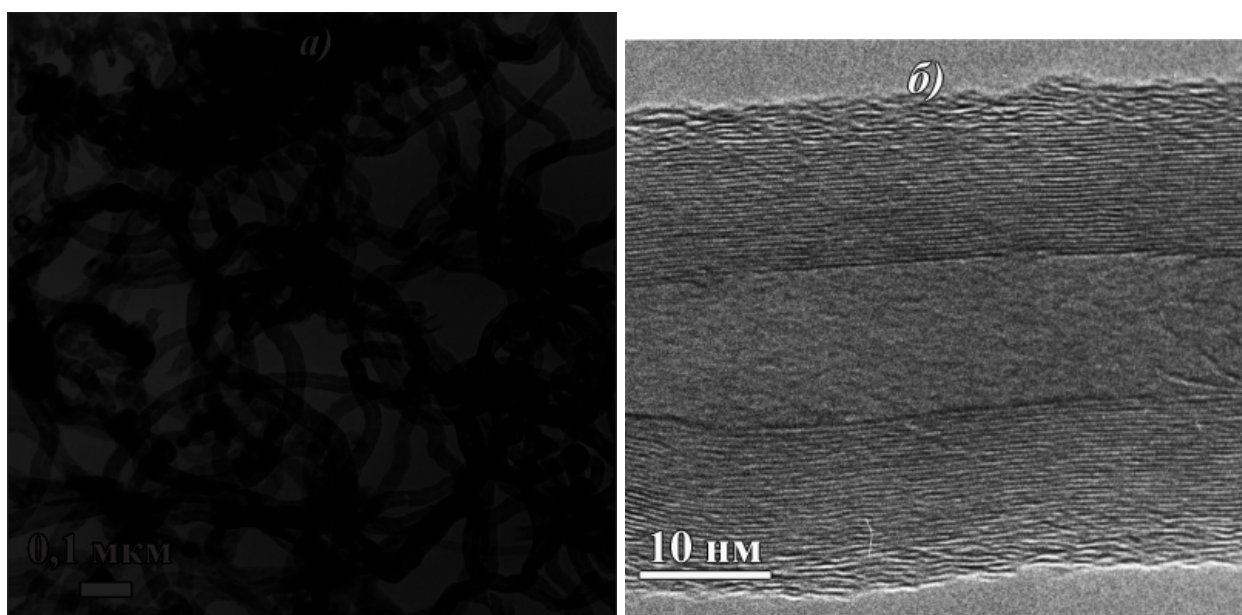


Рис.8. Изображения, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии (а) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (б), многостенных углеродных нанотрубок, полученных при 700 °С.

Многостенные нанотрубки с диаметром 8 нм и удельной поверхностью 250 м²/г были обработаны азотной кислотой и из них были сформованы электроды, состоящие из сплетенных нанотрубок с удельной поверхностью 430 м²/г. Электродный материал содержал незначительное количество микропор и характеризовался средним размером пор 9,2 нм, что на 1,2 нм больше диаметра самой трубки. Поэтому в отличие от всех прочих

углеродных электродов, которые могут содержать микропоры, щелевидные поры или капсулированные поры, доступ к которым затруднен, большая часть пор в материале образует сеть из переплетенных нанотрубок. Это делает пористость нанотрубок доступной для электролита. Удельная емкость такого электрода в серной кислоте составляет 102 Ф/г (при частоте 1 Гц) и отвечает емкости ДЭС 24,2 Ф/см². Эта же ячейка демонстрирует плотность мощности > 8кВт/г.

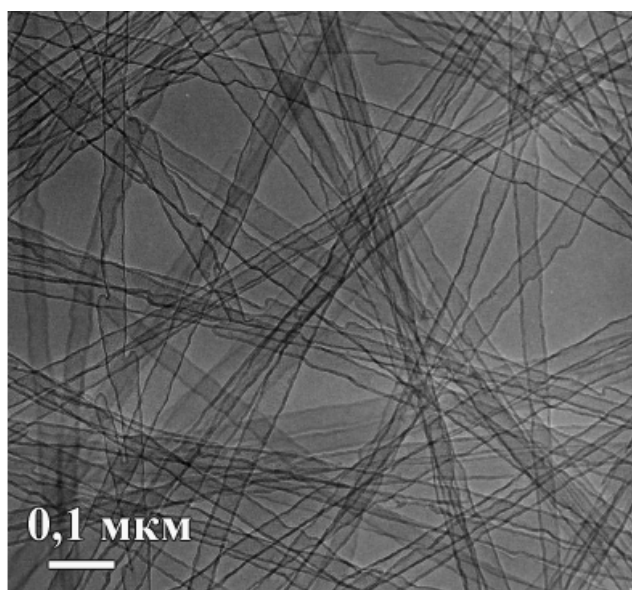


Рис.9. Изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, многостенных нанотрубок, синтезированных темплатным методом.

Для того чтобы улучшить емкость углеродных нанотрубок, была предпринята попытка активации гидроксидом калия. Такая обработка может заметно (в 2-3 раза) повысить удельную поверхность углеродных нанотрубок, не затрагивая их морфологию и диаметр нанотрубок, однако, она может привести к сокращению их длины, развитию трещин и поверхностных дефектов, обусловленных эрозией внешнего углеродного слоя. Тем не менее, в процессе такой обработки удельная поверхность многостенных нанотрубок возрастает от исходного значения 430 м²/г до 1035 м²/г. Продукт активации преимущественно содержит мезопоры, а также в нем заметно развита

микропористость. Удельная емкость материала составила 90 Ф/г ($8,7 \text{ Ф/см}^2$) в щелочной среде, и ограничена 65 Ф/г ($6,2 \text{ Ф/см}^2$) в неводных растворах.

Композитный электрод из многостенных нанотрубок и поливинилиденхлорида после карбонизации показал максимум емкости 180 Ф/г и плотности мощности 20 кВт/г в растворе гидроксида калия. Высокие значения удельной емкости для электрода с удельной поверхностью $357 \text{ м}^2/\text{г}$ обусловлены развитием удельной поверхности и перераспределением пор по размерам в сторону меньших, более эффективных диаметров 3-5 нм.

Ограничения по эффективной удельной поверхности углеродных нанотрубок спровоцировало ряд исследований, направленных на создание нанокompозитов с участием нанотрубок и проводящих полимеров. Эти композиты демонстрируют высокие значения емкости, сочетая емкость ДЭС углеродных нанотрубок и окислительно-восстановительную емкость проводящего полимера. Как правило, такие композиты готовят *in situ*, химической полимеризацией подходящего мономера, образующего равномерное покрытие на поверхности нанотрубки. Многостенные нанотрубки с электронанесенным слоем полипиррола характеризуются емкостью 170 Ф/г, которая заметно выше емкости исходных веществ. Аналогично, композит из одностенных нанотрубок и полипиррола демонстрирует емкость 265 Ф/г. В этих нанокompозитах, полипиррол также выступает в роли проводящего агента и обеспечивает вклад в удельную емкость за счет уменьшения внутреннего сопротивления конденсатора.

В отличие от других форм углерода, углеродные нанотрубки формируются в электрод или с использованием большого количества связующего, или вообще без него. Оба метода изготовления электродов приводят к возникновению высокого контактного сопротивления между активным материалом и токоподводом. Наиболее удачный вариант электрода с использованием нанотрубок можно получить выращиванием нанотрубок непосредственно на проводящем субстрате. Этот метод минимизирует

контактное сопротивление и значительно упрощает процесс приготовления электрода.

Углеродные нанотрубки с диаметром 50 нм были выращены на графитовой фольге. Проведенные исследования конечного композиционного электрода подтвердили высокую удельную емкость 115,7 Ф/г в 1М серной кислоте и его хорошую электрохимическую стабильность. Также хорошо-ориентированные многостенные нанотрубки длиной 1-10 мкм и диаметром 5-100 нм были успешно выращены на алюминиевой подложке. Электрохимический конденсатор, сконструированный с использованием таких электродов показал объемную емкость 120 Ф/см³ и очень высокую плотность мощности.

Хорошие показатели конденсаторов с ДЭС, выполненных с использованием углеродных нанотрубок, демонстрируют емкость по энергии выше 8 кВт/г, а их удельная энергия очень зависит от метода синтеза и обычно ниже значений, достигнутых для углеродных электродов с развитой удельной поверхностью. Этот факт в совокупности с их малой доступностью и высокой стоимостью существенно затрудняет их практическое использование.

IV Заключение

Углерод в своих многочисленных формах является наиболее исследуемым объектом и широко используется для изготовления электродных материалов для электрохимических конденсаторов. Нескончаемые попытки нацелены на достижение высоких значений удельной поверхности и малого сопротивления матриц при сохранении низкой стоимости. Углеродные материалы с удельной поверхностью до $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ доступны в виде порошков, волокон, тканей, жгутов, аэрогелей и нанотрубок. Даже если взять за ключевой фактор, определяющий значение емкости, значение удельной поверхности, существенное влияние на эксплуатационные характеристики электродов оказывает и ряд других факторов: структура, размер пор, размер частиц, электропроводность и ПФГ. Углеродные материалы, сочетающие развитую удельную поверхность с электрохимической доступностью (определенное распределение пор по размерам), могут обеспечить хранение и передачу заряда.

Большинство коммерческих углеродных материалов получают искусственно. Они характеризуются аморфной структурой с разной степенью упорядоченности микроструктуры, которая может быть рассмотрена как набор гексагональных углеродных слоев с малой областью упорядоченности слоев параллельно относительно друг друга. Выбор углеродного сырья и условий обработки определяет размер графеновых листов, степень их сшивки в графитовые микрокристаллиты и относительную ориентацию кристаллитов. Размер и ориентация графитовых кристаллитов в основном определяется свойствами углерода и определяет текстуру, пористость, удельную поверхность, емкость и электропроводность.

Наличие ПФГ на углероде оказывает влияние на электрохимическое состояние на поверхности раздела фаз и свойства ДЭС, а именно смачиваемость, точку нулевого заряда, адсорбцию ионов и характеристики саморазрядки. Наличие кислородсодержащих групп на поверхности

пористого углерода часто связано с ростом емкости (псевдоемкости), которое приводит к необратимым изменениям и при длительном циклировании может привести к ухудшению емкости, повышению эквивалентного последовательного сопротивления и скорости саморазрядки.

Большое число исследований направлено на разработку углеродных материалов с контролируемым распределением пор по размерам, для создания электродов с высокой емкостью и низким сопротивлением. Включение окислительно-восстановительных материалов (оксидов металлов, проводящих полимеров) в углеродные электроды также внимательно исследуется, поскольку обеспечивает прирост емкости и более широкий рабочий диапазон потенциала ($>3\text{В}$). Очевидно, что общая цель сводится к повышению удельной энергии конденсаторов на основе углерода, не затрагивая существующих высоких значений удельной мощности.

Список использованной литературы:

1. F. Beguin, E. Frakowiak. Carbons for electrochemical energy storage and conversional systems. CRS Press. 2010. p. 518.
2. A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. Carbon Properties and their role in supercapacitors. // J. Pow. Sources. 2006. V.157. P.11-27.
3. E. Frakowiak, F. Beguin. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. // Carbon. 2001. V.39. P.937-950.
4. Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, Aiqin Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. // Hydrogen Energy. 2009. V.34. P.4889-4899.