

УДК 66.078.2:54.057:544.16:539.25:544.018

**СТРОЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ АЦЕТИЛЕНА,
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ****Ю.В. Федосеева^{1,2}, К.М. Попов¹, Г.А. Поздняков³, В.Н. Яковлев¹, Б.В. Сеньковский^{4,5},
Л.Г. Булушева^{1,2}, А.В. Окотруб^{1,2}**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: fedoseeva@niic.nsc.ru

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия*³*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия*⁴*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия*⁵*Physikalisches Institut, Universität zu Köln, 77 Zùlpicher str, 50937 Köln, Germany*

Статья поступила 13 декабря 2016 г.

С доработки — 25 января 2017 г.

Представлено исследование структуры углеродных наночастиц, полученных в результате пиролиза разбавленного гелием ацетиленом в условиях адиабатического сжатия в поршневом реакторе. Давление толкающего газа составляло 0,5, 0,7 и 0,9 МПа, при этом реакционный газ нагревался до температуры 400, 600 или 750 °С. Методом просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что углеродные наночастицы имеют сферическую форму и их размер варьируется от 20 до 60 нм. Особенности строения углеродных наночастиц определены из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и анализа ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения. Углеродные наночастицы, полученные при давлении толкающего газа 0,5 МПа, имеют аморфное строение и состоят из гидрогенизированного углерода с примесью полициклических ароматических фрагментов. При более сильной степени сжатия сформировались углеродные наночастицы слоистой структуры, состоящие преимущественно из sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Проведено сравнение емкостных свойств и электрохимического импеданса электродов на основе углеродных наночастиц в суперконденсаторах.

DOI: 10.15372/JSC20170618

Ключевые слова: углеродные наночастицы, РФЭС, NEXAFS, пиролиз ацетиленом, адиабатическое сжатие.**ВВЕДЕНИЕ**

Разработка новых методов синтеза углеродных наноразмерных частиц, обладающих особыми физико-химическими свойствами, является одной из перспективной областей нанотехнологий. Добавка углеродных наночастиц в полимерную матрицу улучшает механические, термические и электропроводящие свойства полимерных композитов [1–3]. Углеродные наночастицы могут использоваться в фотовольтаике [4], для хранения водорода [5], в катализе [6]. Благодаря хорошей электропроводности и большой площади поверхности углеродные наночастицы перспективны при изготовлении электродов электрохимических конденсаторов [7].

Химические методы синтеза углеродных порошков в результате пиролиза углеводородов при повышенной температуре с последующей конденсацией паровой фазы в объеме или на ка-

кой-либо поверхности привлекают особое внимание. В зависимости от параметров синтеза, таких как температура, давление и состав реакционной газовой смеси, наличия катализатора, скоростей потоков газа и охлаждения, природы подложки, формируются углеродные наночастицы различной морфологии, химического состава и строения. Методики, основанные на пиролизе углеводородов, позволяют варьировать параметры синтеза в широком диапазоне и тем самым регулировать структурные характеристики и свойства продукта. Ацетилен является одним из наиболее дешевых и широко используемых источников для синтеза углеродных наночастиц различной морфологии. Так, термическое разложение ацетилена при 700 °С в присутствии катализаторов переходных металлов привело к росту многослойных углеродных нанотрубок *I*-образной формы [8]. Сферические углеродные наночастицы луковичной структуры, заполненные наночастицами железа, были получены в результате лазерной абляции смеси ацетилена и карбонила железа [9]. Углеродные фрактальные структуры были получены при импульсном магнетронном разряде плазмы ацетилена [10].

Дороговизна и малый выход углеродных наночастиц препятствуют их широкому применению и инициируют разработки новых методов синтеза. Одним из них является адиабатическое ударное сжатие газообразных углеводородов. Преимуществами метода синтеза в поршневом реакторе являются синхронность процессов во всем реакционном объеме, широкий набор управляющих параметров, задаваемых независимо, а именно: степень и скорость сжатия, программируемая зависимость степени сжатия от времени, начальные температура и давление прекурсоров. Данный метод был успешно применен для синтеза дисперсного кремния из моносилана [11, 12].

В настоящей работе реализован синтез углеродных порошков в результате пиролиза ацетилена в условиях адиабатического сжатия в поршневом реакторе при разных давлениях толкающего газа. Проведена регистрация степени сжатия, давления и температуры сжимаемого реакционного газа, состоящего из ацетилена и гелия. Морфология и электронное строение продуктов синтеза исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS). Измерены гравиметрическая емкость и электрохимический импеданс материалов в суперконденсаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез углеродных наночастиц осуществлялся в поршневом реакторе, схема которого представлена на рис. 1. Особенности работы установки описаны в работах [13, 14]. Предварительно вакуумированную реакционную камеру 1 заполняли 10 % (по объему) смесью ацетилена (C_2H_2) в гелии до давления 0,1 МПа и прогревали до температуры 150 °С. Правый отсек камеры 4 заполняли воздухом, который являлся толкающим газом, при давлении 0,5, 0,7 или 0,9 МПа. Через некоторое время, достаточное для прогрева реакционной смеси до заданной температуры, толкающий поршень 6 освобождали при помощи спускового механизма 8. Поршень 6 же-

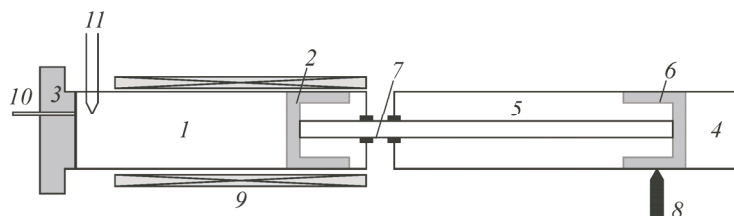


Рис. 1. Схема поршневого реактора: реакционный цилиндр для сжимаемого газа (1), поршень реакционного цилиндра (2), дно реакционного цилиндра (3), объем для толкающего газа (4), вакуумированная часть толкающего цилиндра (5), толкающий поршень (6), соединительный шток (7), спусковой механизм (8), нагреватель реакционного цилиндра (9), датчик давления (10), термометр (11)

стко связан штоком 7 с поршнем реакционного цилиндра 2. В результате быстрого расширения толкающего газа смесь C_2H_2/He в реакционном цилиндре адиабатически сжималась и по достижении некоторой степени сжатия инициировался пиролиз ацетилена. После нескольких затухающих колебаний поршень останавливался. Затем дно реакционного цилиндра 3 удаляли и извлекали продукты реакции, которые представляли из себя углеродные порошки. Тензометрический датчик 10 и термоэлектрический преобразователь 11, расположенные вблизи дна реакционного цилиндра, позволили зарегистрировать зависимости давления в реакционной камере и температуры реакционного газа от продолжительности процесса синтеза, где нулевое время — момент освобождения толкающего поршня.

Исследование морфологии полученных углеродных наночастиц проводили методом ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР) на микроскопе JEOL 2200. Спектры КРС были измерены на спектрометре Spex 1877 Triple при возбуждении аргоновым лазером с длиной волны 488 нм. Спектры РФЭС и NEXAFS регистрировались на станции синхротронного излучения БЭССИ II с использованием оборудования Российско-Германского канала вывода и монохроматизации излучения. NEXAFS СК-спектры измеряли в диапазоне 280—330 эВ методом регистрации полного квантового выхода электронов при фотоэффекте с помощью пикоамперметра Keithly. Степень монохроматичности падающего излучения составляла $\sim 0,1$ эВ. Регистрацию спектров РФЭС осуществляли с использованием полусферического анализатора VG CLAM-4. Энергия возбуждения фотонов составляла 830 эВ. Во время проведения эксперимента давление в вакуумной камере поддерживалось равным $\sim 10^{-7}$ Па.

Электрохимические свойства образцов исследовались методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при комнатной температуре на потенциостате-гальваностате (ПИ-50-Pro) в планарной трехэлектродной ячейке. Для изготовления рабочего электрода предварительно взвешенные углеродные наночастицы перемешивали со связующим (суспензия фторопласта-2 в воде) в агатовой ступке, а затем раскатывали в тонкую пленку. Электрод помещали на платиновую фольгу, выполняющую роль токосъемника в ячейке. Ячейку заполняли 2 мл электролита (1 М водного раствора H_2SO_4). Противоположный платиновый электрод был отделен от углеродного электрода сепаратором из нетканого полипропиленового волокна. Хлорсеребряный электрод сравнения (ЭСр-10102) помещали так, чтобы он касался пропитанного электролитом сепаратора и находился в 1 см от рабочего и вспомогательного электродов. Измерение циклических вольтамперограмм проводили в диапазоне от 0 до 1 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения при скорости развертки линейного потенциала 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 и 800 мВ/с. Удельную емкость углеродного материала определяли по формуле:

$$C_{Sp} = \frac{\int_{i>0} idu}{\Delta U \cdot V_s \cdot m},$$

где i — ток, А; u — потенциал, В; ΔU — диапазон потенциалов, В; V_s — скорость развертки потенциала, В/с; m — масса электродного материала, г.

Частотный спектр электрохимического импеданса трехэлектродной ячейки регистрировали в диапазоне частот переменного тока 20—1 МГц на фиксированных частотах с помощью потенциостата-гальваностата Bio-Logic SP-300. Амплитуда прикладываемого синусоидального напряжения составляла 5 мВ с нулевым средним значением. Обработку и интерпретацию данных методом моделирования электрической цепи осуществляли с использованием Zfit анализа в рамках программного пакета EC-Lab. V.11.02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости степени сжатия, температуры и давления сжимаемого газа от продолжительности сжатия при трех значениях давления толкающего газа представлены на рис. 2. В процессе сжатия значения этих параметров растут, достигают максимума, а затем плавно уменьшаются до начальных величин. При давлении толкающего газа 0,5 МПа степень сжатия реакционного газа является минимальной — 4,4, при этом его давление увеличивается до 1,7 МПа

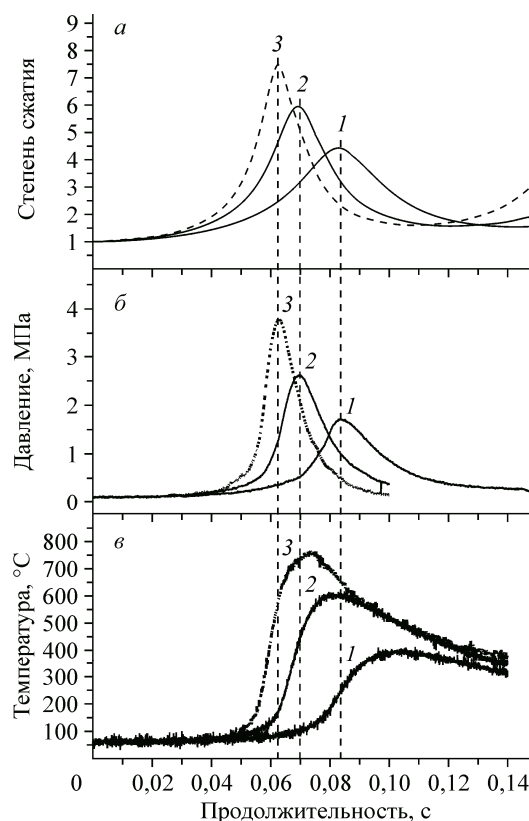
Рис. 2. Зависимость степени сжатия реакционного объема (а), давления (б) и температуры (в) газа в камере от времени синтеза при трех значениях давления толкающего газа, МПа: 0,5 (1), 0,7 (2) и 0,9 (3)

(см. рис. 2, а, б, кривая 1). Повышение давления до 0,7 и 0,9 МПа обеспечивает степень сжатия реакционного объема до 6,0 и 7,5, увеличивая давление газа в нем до 2,7 и 3,8 МПа (см. рис. 2, а, б, кривые 2 и 3). При адиабатическом сжатии температура газа растет как: $T = T_0(V_0/V)^{\gamma-1}$, где V — давление газа; T_0 и V_0 — температура и давление исходного состояния; γ — показатель адиабаты. При давлении толкающего газа 0,5, 0,7 и 0,9 МПа максимальная температура реакционного газа составила 400, 600 и 750 °С.

ПЭМ-изображения продуктов пиролиза ацетилена при давлении толкающего газа 0,5, 0,7 или 0,9 МПа представлены на рис. 3. Во всех образцах наблюдаются частицы сферической формы размером от 20 до 60 нм со средним значением ~38 нм. Анализ ПЭМ ВР-изображений показал, что частицы, сформировавшиеся при 0,5 МПа, имеют аморфное строение, а частицы, полученные при более высоких значениях давления толкающего газа, обладают слоистой структурой. В отличие от углерода луковичной структуры [15], слои полученных частиц разориентированы относительно друг друга.

Спектры КРС синтезированных образцов характеризуются двумя интенсивными модами G при 1580 см^{-1} и D при 1350 см^{-1} (рис. 4), которые являются характерными для материалов с графитоподобной структурой. Полоса G соответствует тангенциальным колебаниям $C=C$ связей как в ароматических, так и в цепочечных фрагментах. Природа полосы D обусловлена "дышащими" колебаниями атомов углерода в ароматических циклах. Полоса D является индикатором наличия как ароматических колец в структуре неупорядоченного углерода, так и различных дефектов в структуре графита, из-за которых данные колебания проявляются [16]. Отношение интегральных интенсивностей полос D и G (I_D/I_G) часто используют для качественного анализа степени дефектности графитового материала и оценки размера бездефектных графеновых областей. Значение I_D/I_G составляет 1,3, 1,5 и 1,1 для образцов, полученных при давлении толкающего газа 0,5, 0,7 и 0,9 МПа соответственно. В случае наименьшей степени сжатия температура реакционной смеси не превышала 400 °С, поэтому можно предположить, что полного термического разложения ацетилена не произошло, и углеродные наночастицы, имеющие аморфное строение, содержат большую концентрацию CH_x групп. Для образца, синтезированного при 0,7 МПа, значение $I_D/I_G = 1,5$ выше, чем в предыдущем образце, что объясняется увеличением концентрации ароматических циклов в структуре углеродных наночастиц. Уменьшение значения I_D/I_G до 1,1 в спектре углеродных наночастиц, полученных при наибольшей степени сжатия (0,9 МПа), может быть связано с упорядочением графитовой структуры и увеличением размера графеновых фрагментов. Согласно работе [17], средний размер L_a таких фрагментов может быть оценен из уравнения $L_a = C \cdot I_G/I_D$, где $C = 4,4\text{ нм}$ для энергии возбуждающего излучения 488,0 нм. Значения L_a для образцов, полученных при 0,7 и 0,9 МПа, составляет ~3 и 4 нм, что согласуется с данными ПЭМ ВР.

РФЭС $C1s$ -спектры образцов были разложены на четыре компоненты, имеющие форму произведения функций Гаусса и Лоренца (рис. 5, а). Компонента I при 284,5 эВ соответствует



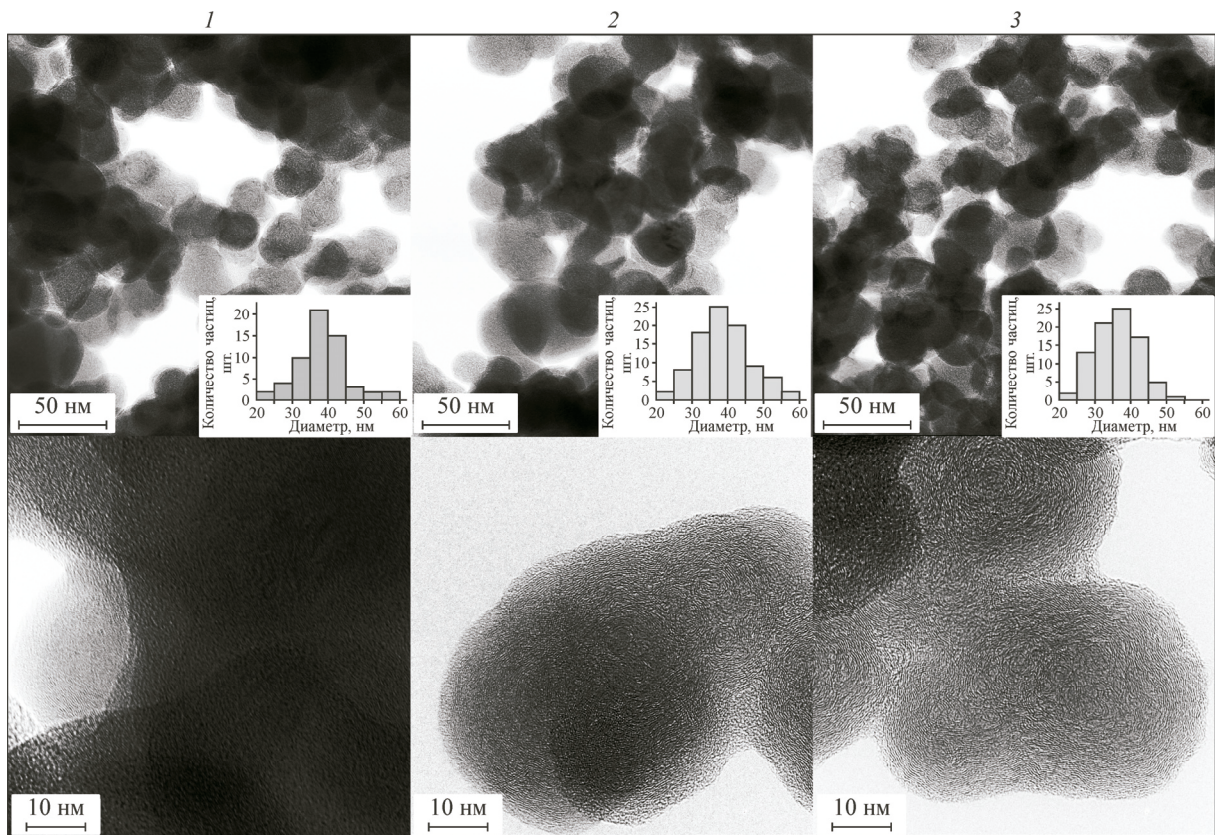
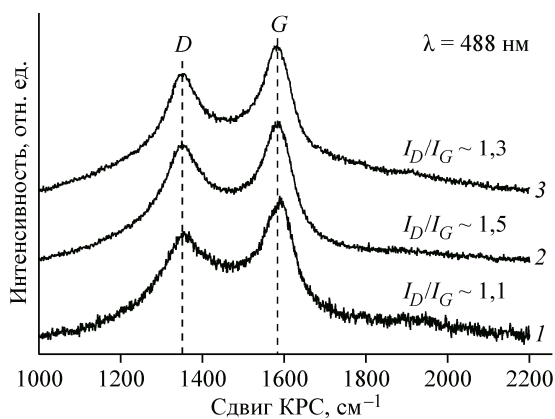


Рис. 3. ПЭМ (наверху) и ПЭМ ВР (внизу) — изображения углеродных наночастиц, полученных при трех значениях давления толкающего газа, МПа: 0,5 (1), 0,7 (2) и 0,9 (3).
На вставках представлено распределение частиц по размеру

sp^2 -гибризированным атомам углерода в графитовой структуре. Интенсивность этой компоненты составила 30, 46 и 60 % от общей площади спектров образцов, полученных при 0,5, 0,7 и 0,9 МПа. Следовательно, концентрация sp^2 -углерода увеличивается в образцах при увеличении параметров сжатия. Компонента II при 285 эВ может быть отнесена к аморфному углероду и дефектным состояниям в графитовой решетке, так и к связанным с водородом атомам углерода. Интенсивность данной компоненты самая большая в образце, полученном при 0,5 МПа, и уменьшается в спектрах образцов, полученных при более высоких давлениях толкающего газа, т.е. при более высокой степени сжатия ацетилена концентрация C—H-групп и разупорядоченного углерода в продуктах синтеза уменьшается. Во всех спектрах были выделены компоненты III и IV при 286,6—287,0 и 288,8—289,3 эВ, которые относятся к атомам углерода,



связанным с кислородом одинарной (C—O) и двойной (C=O) связями [18]. Суммарная интенсивность данных компонент составляет 15, 13 и 12 % для образцов, полученных при 0,5, 0,7 и 0,9 МПа. Следовательно, не более 15 % атомов углерода на поверхности углеродных наночастиц образовали связь с атомами кислорода после взаимодействия с воздухом. Из обзорных РФЭС была оценена кон-

Рис. 4. Спектры КР углеродных наночастиц, полученных при трех значениях давления толкающего газа, МПа: 0,5 (1), 0,7 (2) и 0,9 (3)

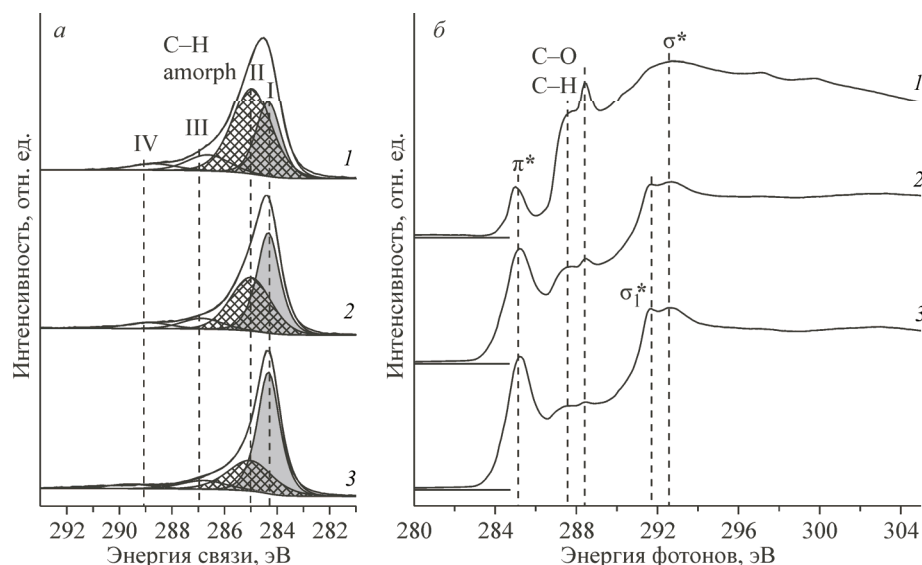


Рис. 5. РФЭС C1s- (а) и NEXAFS СК-спектры (б) углеродных наночастиц, полученных при трех значениях давления толкающего газа, МПа: 0,5 (1), 0,7 (2) и 0,9 (3)

центрация кислорода на поверхности образцов, которая составила 8 ат.% для углеродных наночастиц, полученных при давлении толкающего газа 0,5 и 0,7 МПа и 6 ат.% для углеродных наночастиц, полученных при 0,9 МПа.

NEXAFS СК-спектры образцов представлены особенностями при 285,4 и 292,5 эВ, которые соответствуют π^* - и σ^* -состояниям sp^2 -гибридизованных атомов углерода и являются характерными особенностями спектра графита. Низкая интенсивность π^* -резонанса в спектре углеродных наночастиц, полученных при 0,5 МПа, указывает на малую концентрацию sp^2 -углерода в образце. Увеличение давления толкающего газа приводит к повышению температуры и давления пиролиза ацетилена, обеспечивая увеличение концентрации sp^2 -углерода в сформированных наночастицах. Высокая интенсивность π^* -резонанса и наличие острого σ_1^* -экситона при 291,6 эВ в спектре образца, полученного при 0,9 МПа, указывает на большой размер и высокую степень упорядочения атомов углерода в графеновых слоях, формирующих углеродные наночастицы. Спектральные особенности, расположенные между резонансами π^* и σ^* , обычно относят к связанным с функциональными группами атомам углерода. Так, особенность при 287,5 эВ может быть отнесена к группам C—O—C, а при 288,5 эВ к группам —COOH и C—H. Так как концентрация кислорода в углеродных наночастицах примерно одинакова, высокая интенсивность особенности при 288 эВ в спектре образца, полученного при низкой степени сжатия, может быть объяснена тем, что основной вклад в формирование данной особенности вносят атомы углерода, связанные с водородом.

Анализ РФЭС и NEXAFS данных показал, что при низкой степени сжатия реакционного газа в поршневом реакторе (при давлении 0,5 МПа), температура и давление в системе являются недостаточными для полного пиролиза ацетилена, в результате чего формируются гидрогенизированные углеродные наночастицы аморфного строения. Увеличение давления толкающего газа и, как следствие, рост степени сжатия и температуры реакционного газа, обеспечивает синтез углеродных наночастиц, состоящих из графеновых фрагментов. При хранении образцов в лабораторных условиях происходит частичное окисление поверхности углеродных частиц, и степень окисления выше для образца, имеющего аморфное строение.

ЦВА-зависимости для электродов, изготовленных из синтезированных материалов и измеренных при скорости развертки потенциала 20 мВ/с, представлены на рис. 6. Отклонение формы кривых от прямоугольной свидетельствует о том, что общая емкость электрода обусловлена не только двойным заряженным слоем, но и псевдоемкостью за счет фарадеевских процессов,

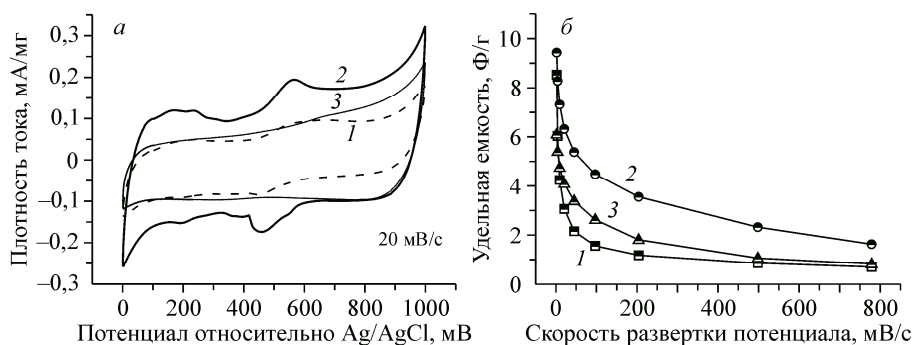


Рис. 6. ЦВА, измеренные при скорости развертки потенциала 20 мВ/с по отношению к потенциалу (а), и зависимость удельной емкости суперконденсатора от скорости развертки потенциала (б) для электродов из углеродных наночастиц, синтезированных при значениях давления толкающего газа, МПа: 0,5 (1), 0,7 (2) и 0,9 (3)

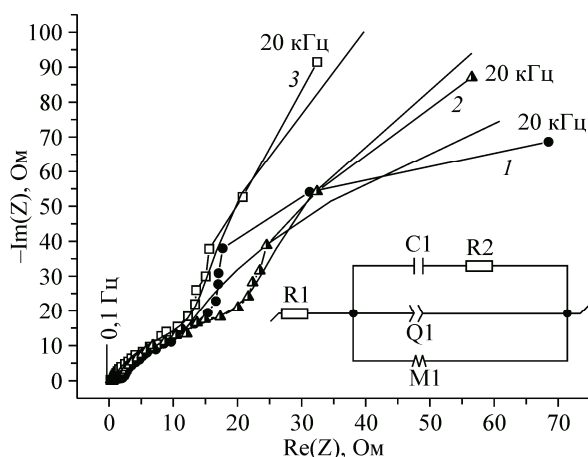
протекающих в процессе заряда—разряда, которые могут быть связаны с окислением и восстановлением поверхностных кислородсодержащих групп [19, 20]. ЦВА кривые углеродных наночастиц, полученных при низком давлении толкающего газа 0,5 МПа, характеризуются невысокими значениями плотности тока и малоинтенсивными пиками, отвечающими за окислительно-восстановительные реакции. ЦВА-кривая образца, синтезированного при 0,7 МПа, характеризуется большими значениями плотности тока и интенсивными редокс-пиками, что может быть связано с увеличением электрической проводимости электрода за счет увеличения фракции sp^2 -углерода. Форма ЦВА-кривой образца, полученного при наиболее высоком давлении толкающего газа 0,9 МПа, обусловлена вкладом двойнослойной емкости суперконденсатора. Несмотря на то, что наночастицы в данном образце состоят из более протяженных и упорядоченных графеновых слоев и, как можно предположить, обладают более высокой электрической проводимостью, электрод на их основе показал меньшее значение плотности тока по сравнению с предыдущим образцом, что, возможно, связано с медленными диффузионными процессами или с недоступностью некоторых пор образца для электролита.

Зависимости удельной емкости суперконденсаторов от скорости развертки приложенного потенциала представлены на рис. 6, б. При высокой скорости развертки основной вклад в емкость ячейки вносит емкость двойного электрического слоя, которая зависит от проводимости вещества, площади активной поверхности, проникающей способности ионов электролита. При медленных скоростях развертки значительный вклад в емкость ячейки вносят окислительно-восстановительные реакции (псевдоемкость). Лучшие характеристики показал образец, синтезированный при давлении 0,7 МПа. Значение удельной емкости образца составило 9,4 Ф/г при 2 мВ/с и уменьшилось на ~83 % при увеличении скорости развертки до 800 мВ/с. Образцы, синтезированные при 0,5 и 0,9 МПа, показали схожие характеристики в суперконденсаторе. Падение их удельной емкости составило ~87 % в интервале скоростей развертки потенциала 2—800 мВ/с. Полученные значения электрохимической емкости являются характерными для каркасных многослойных углеродных наночастиц сферической [21] и трубчатой [22] формы.

Для изучения процессов переноса заряда в электрохимических ячейках с электродами из углеродных наночастиц одинакового размера, но различного строения были проведены измерения зависимостей электрохимического импеданса от частоты приложенного напряжения (рис. 7). Для моделирования годографов была подобрана эквивалентная электрическая схема с минимальным набором элементов (см. вставку к рис. 7), где R_1 — сопротивление между платиновыми контактами и электродом из углеродных наночастиц; C_1 — емкость двойнослойного конденсатора; R_2 — сопротивление переноса заряда и электролита. В частотной области импеданс сопротивления Z_R имеет только вещественную составляющую $Z_R(i\omega) = R$, а импеданс Z_C содержит лишь реактивный компонент $Z_C(i\omega) = 1/(i\omega C)$. Для описания остальных процессов, протекающих в электрохимической ячейке, в электрическую схему были добавлены элемент

Рис. 7. Годографы импеданса электродов из углеродных наночастиц, полученные при давлении толкающего газа, МПа: 0,5 (1), 0,7 (2) и 0,9 (3).

Тонкие линии показывают модельные диаграммы для эквивалентной электрической схемы (ЭЭС), представленной на вставке



постоянной фазы $Q1$ и диффузионный элемент $M1$. $Q1$ — элемент постоянной фазы является обобщенным и универсальным элементом для моделирования импеданса неидеального конденсатора, для моделирования электрического двойного слоя, химических реакций и процессов массопереноса. В частотной области выра-

жение для соответствующего импеданса Z_Q имеет вид $Z_Q(i\omega) = \frac{1}{(i\omega)^n Q'}$, где $0 < n < 1$ — пара-

метр описывающий степень идеальности конденсатора ($n = 1$ для идеального конденсатора, а $n = 0$ для идеального резистора). Частным случаем элемента Q является конечный диффузионный импеданс $M1$, элемент, который используют для описания процессов диффузии и массопереноса в электрохимической ячейке. Он описывается как $Z_M(i\omega) = R_d \frac{\coth \sqrt{t_d i \omega}}{\sqrt{t_d i \omega}}$, где R_d —

диффузное сопротивление; t_d — временная константа диффузии, обратно пропорциональная коэффициенту диффузии. Данные параметры позволяют оценить процесс диффузии ионов электролита в поры вещества. Основываясь на предположении, что все электрохимические процессы протекают одновременно, была использована модель Максвелла, в который элементы в эквивалентной схеме подключены параллельно друг другу, и их суммарный импеданс равен суперпозиции импедансов элементов.

Из аппроксимации экспериментальных диаграмм импеданса модельными зависимостями были оценены параметры $R1$, C , $R2$, Q , n , R_d и t_d электрохимических ячеек. Было выявлено, что электрохимическая ячейка, изготовленная из углеродных наночастиц аморфного строения, полученных при низкой степени сжатия (0,5 МПа), имеет самые большие значения омического сопротивления ($R1 = 26$ Ом, $R2 = 0,7$ Ом) по сравнению с образцами, полученными при 0,7 ($R1 = 1$ Ом, $R2 = 0,1$ Ом) и 0,9 МПа ($R1 = 4$ Ом, $R2 = 0,1$ Ом). Таким образом, аморфные углеродные наночастицы хуже проводят электрический ток по сравнению с углеродными наночастицами из графеновых фрагментов. Однако диффузное сопротивление $R_d = 6$ Ом и характерное время диффузии $t_d = 0,01$ с показали наименьшие значения для аморфных наночастиц, что указывает на хорошую диффузию ионов электролита в электродном материале. Более графитизированные наночастицы, синтезированные при 0,9 МПа, характеризуются наиболее высокими значениями диффузионного сопротивления $R_d = 80$ Ом и $t_d = 1$ с. Можно предположить, что образование связей между соседними углеродными наночастицами или более плотная упаковка графеновых слоев приводит к замедлению скорости передвижения ионов электролита под действием электрического поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адиабатическое сжатие смеси ацетилена (10 %) и гелия при давлении толкающего газа 0,5, 0,7 и 0,9 МПа нагревает реакционную смесь до температуры 400, 600 и 750 °С соответственно, что приводит к пиролизу ацетилена и формированию квази-сферических углеродных наночастиц со средним размером ~ 38 нм. По данным ПЭМ ВР, наночастицы, полученные при низкой степени сжатия (0,5 МПа), имеют аморфное строение, а при высокой степени сжатия (0,7 или 0,9 МПа) — слоистую структуру. Данные РФЭС и NEXAFS спектроскопии показали, что углеродные наночастицы состоят из sp^2 -гибридизованного, аморфного и гидрированного углерода;

~15 ат.% поверхностных атомов углерода образуют связь с кислородом. Размер и степень упорядочения графеновых фрагментов, являющихся структурной единицей наночастиц, увеличивается при росте давления толкающего газа от 0,7 до 0,9 МПа. Измерение характеристик суперконденсаторов с электродами из синтезированных образцов выявило, что удельная емкость меняется от 9,4 до 0,7 Ф/г при увеличении скорости развертки потенциала от 2 до 800 мВ/с. Совокупность рентгеноспектральных данных и анализа электрохимического импеданса показали, что электроды из углеродных наночастиц, полученных при давлении 0,5 МПа, с малой концентрацией sp^2 -гибридизованных атомов углерода являются плохими проводниками электрического тока, однако ионы электролита хорошо проникают между и, возможно, внутрь аморфных частиц. Использование для изготовления электродов более графитизированных наночастиц приводит к увеличению емкости суперконденсатора за счет увеличения их электропроводности. Более затрудненная диффузия ионов электролита в электроде из углеродных наночастиц, полученных при наибольшей степени сжатия ацетилена и состоящих из наиболее протяженных и упорядоченных графеновых фрагментов, является причиной уменьшения емкостных характеристик суперконденсатора.

Авторы благодарят А.Г. Черкова за измерение ПЭМ-изображений и Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie за возможность проведения РФЭС и NEXAFS измерений в рамках Российско-Германской лаборатории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antunes M., Velasco J.I. // Prog. Polym. Sci. – 2014. – **39**. – P. 486.
2. Al-Saleh M.H., Sundararaj U. // Composites: Part A. – 2011. – **42**. – P. 2126.
3. Bauhofer W., Kovacs J.Z. // Compos. Sci. Technol. – 2009. – **69**. – P. 1486.
4. Tsakalakos L. // Mater. Sci. Eng. R. – 2008. – **62**. – P. 175.
5. Pylar D.S., Gray E.M., Webb C.J. // Int. J. Hydrogen Energ. – 2016. – **41**. – P. 19098.
6. Zhai Y., Zhu Z., Dong S. // Chem. Cat. Chem. – 2015. – **7**. – P. 2806.
7. Frackowiak E., Béguin F. // Carbon. – 2001. – **39**. – P. 937.
8. Sadeghian Z., Heinrich J.G. // Adv. Appl. Ceram. – 2010. – **109**. – P. 39.
9. Flac S.T., Dumitrache F., Morjan I., Alexandrescu R., Sandu I., Luculescu C., Birjega S., Prodan G., Stamatian I. // Appl. Surf. Sci. – 2012. – **258**. – P. 9394.
10. Vriendt Maseri F., Nonet A., Lucas S. // Plasma Process. Polym. – 2009. – **6**. – P. S6.
11. Morrison P.W., Reimer J.A. // Aiche J. – 1989. – **35**. – P. 793.
12. Поздняков Г.А., Сапрыкин А.И., Яковлев В.Н. // Докл. АН. – 2014. – **456**. – С. 60.
13. Pozdnyakov G.A., Saprykin A.I., Yakovlev V.N. // Sol. St. Phen. – 2014. – **213**. – P. 80.
14. Поздняков Г.А., Сапрыкин А.И., Яковлев В.Н. // Патент RU 2565182 (01.07.2015).
15. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Mal'kov I.Y., Titov V.M. // Chem. Phys. Lett. – 1994. – **222**. – P. 343.
16. Chu P.K., Li L. // Mat. Chem. Phys. – 2006. – **96**. – P. 253.
17. Ferrari A.C. // Sol. St. Commun. – 2007. – **143**. – P. 47.
18. Fedoseeva Yu.V., Pozdnyakov G.A., Okotrub A.V., Kanygin M.A., Nastaushev Yu.V., Vilkov O.Y., Bulusheva L.G. // Appl. Surf. Sci. – 2016. – **385**. – P. 464.
19. Pan H., Poh C.K., Feng Y.P., Lin J. // Chem. Mater. – 2007. – **19**. – P. 6120.
20. Popov K.M., Arkhipov V.E., Kuren'ya A.G., Fedorovskaya E.O., Kovalenko K.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. // Phys. Stat. Sol. B. – 2016. – **253**. – P. 2406.
21. Федоровская Е.О., Булушева Л.Г., Куреня А.Г., Асанов И.П., Окотруб А.В. // Электрохимия. – 2016. – **52**, № 5. – С. 497.
22. Bushueva E.G., Galkin P.S., Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Gavrilov N.N., Kuznetsov V.L., Moiseev S.I. // Phys. Stat. Sol. B. – 2008. – **245**. – 2298.