

УДК 541.124.16

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ MeO_x/C КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ИОННЫХ БАТАРЕЙ

© 2021 г. А. Н. Стрелецкий¹, *, И. В. Колбанев¹, А. Б. Борунова¹,
А. В. Леонов², О. Ю. Нищак³, Д. Г. Перменов⁴, О. П. Иванова⁵

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Воробьевы горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
Воробьевы горы, 1, стр. 2, Москва, 119992 Россия

⁴Центральный научно-исследовательский институт химии и механики,
ул. Нагатинская, 16а, Москва, 115487 Россия

⁵Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

*e-mail: str1945@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.07.2021 г.

После доработки 28.07.2021 г.

Принята к публикации 29.07.2021 г.

Изучены возможности механохимических методов для разработки перспективных материалов электродов суперконденсаторов состава MeO_x/C ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Tb}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $\text{C} = \text{графит}$). Разработаны оптимальные методики механической активации и прессования таблеток. Свойства активированных систем исследованы с помощью комплекса методов: рентгеновской дифракции, адсорбционных методов (определение удельной поверхности по БЭТ, пористости), электронной микроскопии, измерений проводимости и емкости. Показано, что в выбранных условиях активации образуются наноразмерные композиты оксид металла/углерод с высокой удельной поверхностью (до $100 \text{ м}^2/\text{г}$) и значительной пористостью, при этом химические реакции между компонентами не происходят. Высокие значения удельной поверхности и пористости сохраняются при прессовании таблеток. Наиболее перспективными системами оказались $\text{MoO}_3/\text{5C}$, $\text{MnO}_2/\text{5C}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$. Сопrotивление этих систем составляет десятки и сотни Ом/см. Для системы $\text{MoO}_3/\text{5C}$ методом циклической вольтамперометрии в электрохимической ячейке при измерениях с электролитом H_2SO_4 получено значение удельной емкости материала $36 \text{ мкФ}/\text{см}^2$.

DOI: 10.31857/S0023291221060136

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется разработке различных устройств для хранения и использования энергии, в том числе аккумуляторов, батарей и суперконденсаторов. Преимуществами суперконденсаторов (см., например, [1–10]) являются высокая удельная мощность выделяемой энергии при разрядке (характерная для традиционных конденсаторов) и возможность накопления и хранения значительного количества энергии, свойственной лучшим типам аккумуляторов и батарей. Существенное преимущество суперконденсаторов заключается также в возможности реализации многочисленных

циклов их зарядки/разрядки без потери эксплуатационных свойств.

Наиболее эффективными являются суперконденсаторы, использующие как стандартную электростатическую, так и фарадеевскую составляющие емкости. Одними из перспективных материалов для электродов таких суперконденсаторов являются смеси MeO_x/C [1, 2, 5, 6, 9, 10]. Для оксидов металлов требуется наличие следующих свойств: металл с переменной валентностью, протекание фарадеевских процессов, высокая проводимость, большая удельная поверхность, стабильные наноструктуры, а также большое окно напряжений. Наибольшее внимание в литературе уделено RuO_x [1, 2], MnO_x [1, 2, 10], VO_x [1, 2],

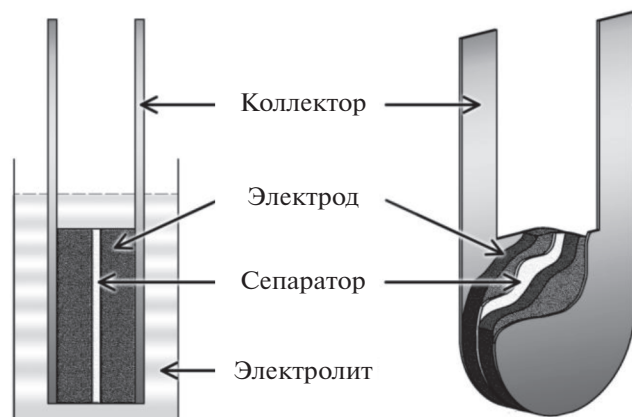


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки.

CoO_x [1, 2] и некоторым другим оксидам, как в комбинации с различными модификациями углерода [5, 6, 8], так и без углерода. Привлекает внимание также система MoO_3/C [1, 11, 12], в том числе в связи с возможностью расширения окна напряжений в асимметричных суперконденсаторах.

Одними из развиваемых в последнее время методов получения материалов для батарей и суперконденсаторов являются механическая активация (МА) и механохимический синтез. В обзорах [13–15] и работах [16–19] последних лет рассмотрены возможности методов механохимии для приготовления материалов для различных батарей. Используя системы MeO_x/C , с помощью МА можно получать различные оксиды в наноразмерном состоянии, а также пористые высокодисперсные композиты оксид/углерод, создавать дефекты в оксидах, которые, возможно, будут увеличивать их проводимость, и т.д. Авторский коллектив имеет большой опыт в исследовании закономерностей образования, свойств и реакционной способности различных дефектов, возникающих при МА [20, 21], в том числе ряда оксидов MeO_x (MoO_3 [22, 23], CuO [24], V_2O_5 [25], Bi_2O_3 [26], MnO_2) и графита [27].

Настоящая работа посвящена исследованию структуры, адсорбционных и электрофизических свойств пористых композитов, образующихся при МА смесей оксидов MeO_x ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{Bi}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Tb}, \text{Cd}, \text{Pb}$) с графитом.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили химически чистые оксиды MoO_3 , MnO_2 , V_2O_5 , Bi_2O_3 , CdO , Sb_2O_5 , Tb_4O_7 , PbO и графит марки МПГ-6. Образец Bi_2O_3 перед помолом прогревали на воздухе

при 650°C для разложения карбоната $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ до оксида с выделением CO_2 [26].

МА смесей проводили в вибрационной мельнице SPEX-8000 на воздухе. Загрузка смесей составляла 10–13 г, масса шаровой загрузки – 43 г. Зная продолжительность активации и величину загрузки смеси, рассчитывали дозу механической активации D (кДж/г); методология расчета D описана в разделе 3.1. Активированные смеси анализировали методами адсорбции, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии, а затем прессовали в таблетки. Методики приготовления таблеток из активированных порошков описаны в разделе 3.2.

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-3М с медным анодом. Количественный фазовый состав устанавливали, используя программу *Phan%* [28], размеры L областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микроискажений ϵ рассчитывали (с учетом геометрической ширины) по программе *Profile* [28].

Удельную поверхность порошков и расколотых таблеток определяли по низкотемпературной (77 К) адсорбции аргона и рассчитывали методом БЭТ. Пористую структуру механоактивированных образцов изучали методом адсорбции/десорбции азота при значениях относительного давления до $P/P_0 = 0.98$ при 77 К на установке Quantachrome NOVA. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе JEOL JSM-6390 LV.

Проводимость и емкость таблеток измеряли с помощью моста переменного тока E7-8 R,L,C на частоте 1 кГц. Использовали медные электроды диаметром 10 и 20 мм. Размер таблетки соответствовал размеру электродов. В отдельных случаях электрофизические свойства композитов измеряли с помощью электрохимической ячейки (рис. 1). Коллекторы изготавливались из танталовой фольги. Электролитом служил 1 М раствор H_2SO_4 . В качестве сепаратора использовали пленку “ПОРП” (НПП УФИМ). Электрохимические характеристики определяли с помощью потенциостата Р-150 (ООО Элинс) двухэлектродным методом. Циклические вольтамперограммы измеряли при значениях скорости развертки потенциала от 5 до 100 мВ/с.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Дифракционные измерения, определение удельной поверхности и пористости активированных систем

На первом этапе были проведены дифракционные и адсорбционные измерения для смесей MeO_x/C всех исследуемых оксидов с графитом

Таблица 1. Список исследованных систем, продолжительность t и доза D механической активации, удельная поверхность S композита, фазовый состав смесей MeO_x/C после активации, размер ОКР L и величина микроискажений ϵ оксидов, размер ОКР графита. $[C]$ – содержание графита в смеси, S_g – расчетный вклад удельной поверхности активированного графита

№	Система	t , мин	D , кДж/г	$[C]$, мас. %	S , м ² /г	S_g , м ² /г	Фазовый состав, мас. %		MeO _x		C L , нм
							MeO _x	C	L , нм	ϵ , %	
1	MoO ₃ /5C	30	1.0	28	31.9	9.2	63	37	71	0.36	20
2		180	6.0	28	51.6	56	+++	Следы	39	0.28	
3	MoO ₃ /C	90	3.0	7.7	18.8	7.6					
4	MnO ₂ /5C	180	6.3	41	97	85.7	57	43	175	0.14	7
5	5MnO ₂ /C	180	6.3	2.6	12.2	5.4	+++	Нет	74	0.27	
6	V ₂ O ₅ /5C	90	2.8	24	23.3	22	+++	?	89	0.24	
7	V ₂ O ₅ /C	90	2.8	6	10.86	5.4	+++	?	50	0.27	
8	Bi ₂ O ₃ /5C	180	4.8	11	29.3	23	+++	?	>200	0.45	
9	Sb ₂ O ₅ /2C	90	3.1	5.5	11.2	11.5	+++	Следы	28	0.48	
10	Tb ₄ O ₇ /3C	90	3.1	8.6	8.86	9.0	+++	Нет	49	0.57	
11	CdO/5C	180	6.1	32	23.3	67	58	42	>200	0.22	6
12	PbO/5C	120	4.2	21.2	16.8	29.5	56*	44	>200**	0.84**	
									34***	0***	
13	C(МПП-6)	180			209						

* Две фазы PbO – массикот и глет. ** Массикот. *** Глет.

после их МА. Перечень систем и данные о стехиометрии компонентов, содержании графита в смеси, а также продолжительности активации суммированы в табл. 1.

В табл. 1 приведены также величины дозы D (кДж/г) МА, которые рассчитывали по соотношению $D = J_m t$, где J_m – удельная энергонапряженность мельницы в конкретных условиях активации, а t – продолжительность активации. Величины энергонапряженности определили по скорости роста удельной поверхности S графита. В [27] было показано, что зависимость S графита от D , во-первых, не изменяется при варьировании энергонапряженности и типа мельницы и, во-вторых, линейна вплоть до значений $S \approx 500$ м²/г (значений D до 20 кДж/г), а работа образования свежей поверхности графита $A_S = 30 \pm 5$ Дж/м². Эти данные были использованы для калибровки мельницы. Из опыта 13 в табл. 1 следует, что после 180 мин активации образца графита навеской 10 г его удельная поверхность S составляет 209 м²/г. Следовательно, удельная энергонапряженность при загрузке $M = 10$ г равна: $J_m(10) = (A_S S)/t = (30 \text{ Дж/м}^2 \times 210 \text{ м}^2/\text{г})/(180 \times 60 \text{ с}) = 0.58 \text{ Вт/г}$. При изменении загрузки барабана M надо внести соответствующую поправку: $J_m(M) = (J_m(10) \times M)/10$.

В 4-ом столбце табл. 1 приведены величины дозы D для всех опытов. Некоторые расхождения

в значениях D при одинаковом времени помола обусловлены различиями в значениях M образцов и энергонапряженности мельницы.

После активации для всех образцов измеряли дифрактограммы (см. рис. 2 и табл. 1) и удельную поверхность по БЭТ (табл. 1). В некоторых случаях определяли пористость образцов и получали изображения их поверхности методом СЭМ.

3.1.1. Дифракционные измерения. Дифрактограммы большинства из активированных систем приведены на рис. 2. В случае системы MoO₃/5C (рис. 2а) для исходного образца (дифрактограмма 1) отчетливо наблюдаются линии обеих фаз, MoO₃ и C; после 30 мин активации (дифрактограмма 2) интенсивность линии графита уменьшилась, но ширина ее существенно увеличилась, а после 180 мин активации (дифрактограмма 3) основная линия графита практически исчезла. Никаких новых фаз, отличных от исходных, на дифрактограммах не обнаружено. В тех случаях, когда на дифрактограммах присутствовали линии обеих фаз, был проведен количественный фазовый анализ. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, содержание фазы графита в образце MoO₃/5C-30 мин (образец 1) согласно дифракционным данным несколько превышает исходную концентрацию графита; возможно, это связано с экранированием оксида слоями углерода.

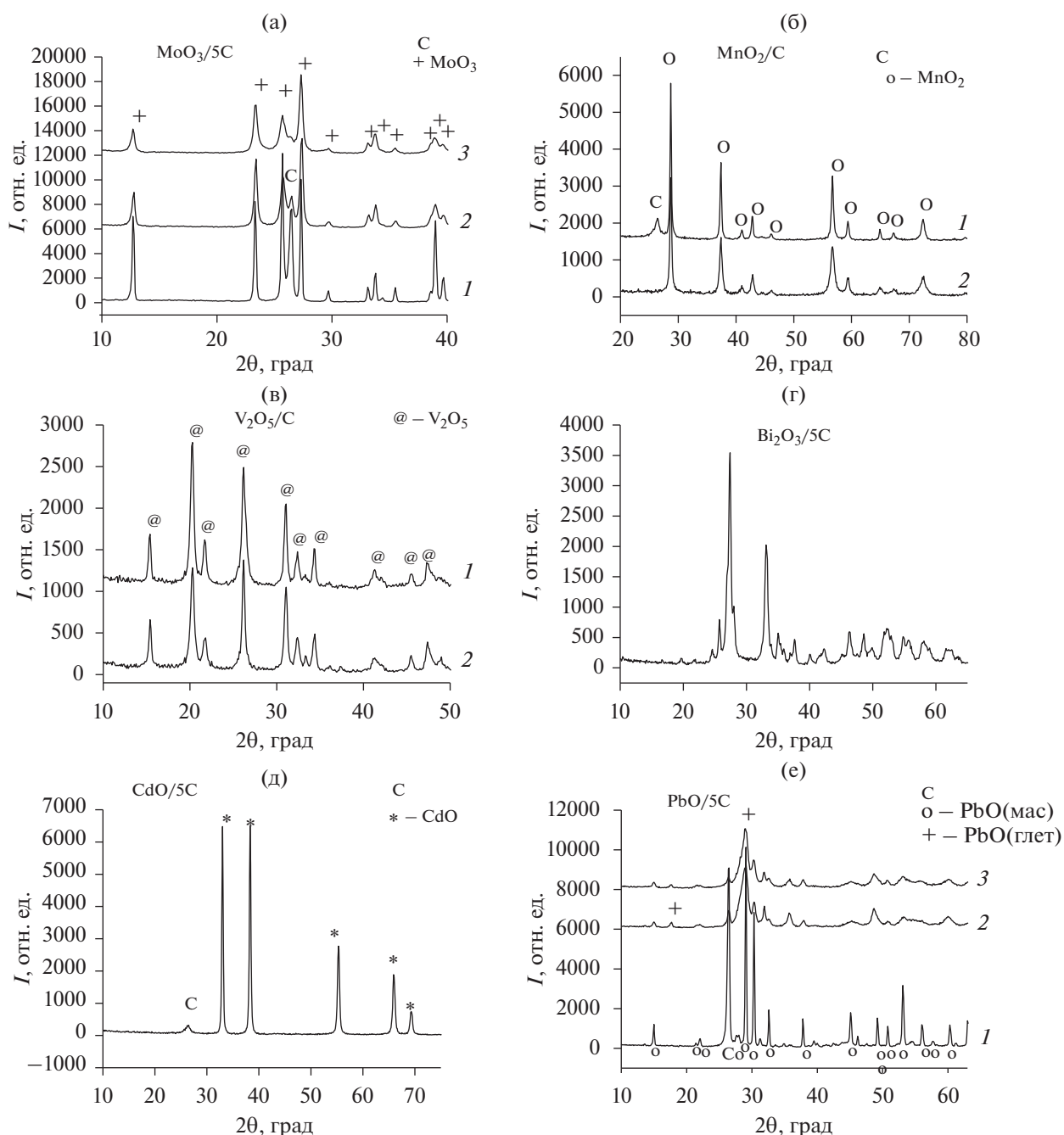


Рис. 2. Дифрактограммы смесей до и после МА: (а) $\text{MoO}_3/5\text{C}$, (б) $\text{MnO}_2/5\text{C}$ (кривая 1) и $5\text{MnO}_2/\text{C}$ (кривая 2), (в) $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ (кривая 1) и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ (кривая 2), (г) $\text{Bi}_2\text{O}_3/5\text{C}$, (д) $\text{CdO}/5\text{C}$ и (е) $\text{PbO}/5\text{C}$. Дозы активации (кДж/г): (а) 0 (1), 1 (2) и 6 (3), (б) 6.3, (в) 2.8, (г) 4.8, (д) 6.1, (е) 0 (1), 2.1 (2), 4.2 (3).

Сравнение дифрактограммы 1 с дифрактограммами 2 и 3 на рис. 2а показывает, что в процессе МА происходит значительное уширение дифракционных линий, обусловленное возникновением при активации различных дефектов, прежде всего, — уменьшением размеров кристаллитов (ОКР) и увеличением микроискажений. Для активированных оксидов металлов из анализа уширений двух линий определяли L ОКР и ве-

личину микроискажений ϵ . Для графита в лучшем случае удается выделить только одну линию, поэтому использовали ориентировочные данные количественного анализа. Соответствующие результаты приведены в табл. 1. Видно, что после 30 мин активации ($D = 1$ кДж/г) размеры L для MoO_3 уменьшились до 70 нм, а величина ϵ увеличилась до 0.36%. Размеры ОКР для графита в этом случае составляют около 20 нм. Увеличение про-

должительности активации смеси до 180 мин ($D = 6$ кДж/г) сопровождается уменьшением L для MoO_3 практически без изменения ϵ .

Можно отметить, что при МА MoO_3 в отсутствие графита значение L при дозах, близких к 1 и 6 кДж/г, составляло 18 нм, а значения ϵ были равны 0.6 и 1% соответственно [22]. Таким образом, добавление графита сопровождается заметным снижением скорости накопления дефектов обоих типов в MoO_3 . Почти полное исчезновение линии графита после 180 мин активации (дифрактограмма 3 на рис. 1а) может быть связано с существенным уменьшением размеров ОКР и (или) аморфизацией графита. В обоих случаях линия графита становится очень широкой, превращается в “гало”, которое очень трудно выделить на фоне интенсивной линии оксида.

На рис. 2б сопоставлены дифрактограммы двух активированных одинаковое время систем MnO_2/C с существенно разным содержанием углерода. При его наибольшем содержании (система $\text{MnO}_2/5\text{C}$) линия графита уверенно регистрируется даже после максимального времени активации. При этом содержание обоих компонентов, согласно данным количественного фазового анализа, очень близко к исходной стехиометрии. При минимальном содержании углерода (система $5\text{MnO}_2/\text{C}$) его вообще не удается зарегистрировать дифракционным методом. Увеличение содержания углерода в смеси приводит к более медленному накоплению дефектов в оксиде: для образца $\text{MnO}_2/5\text{C}$ размеры ОКР примерно в два раза больше, а величина микроискажений в два раза меньше, чем для образца $5\text{MnO}_2/\text{C}$ (сравните образцы 4 и 5 в табл. 1). Следует отметить также, что для этой системы характерна анизотропия размеров ОКР. Приведенные в табл. 1 значения L рассчитаны по отражениям 110/220; при выборе других отражений размеры ОКР оказываются существенно больше.

Для систем $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ (рис. 2в) и $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ (рис. 2г) основная линия графита перекрывается с линиями оксидов, и в этих случаях разделить фазы графита и оксидов методом рентгеновской дифракции невозможно. Наличие углерода в обеих этих системах также тормозит формирование дефектной структуры оксида. Размеры ОКР L в системе $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ (образец 6 в табл. 1) заметно меньше, чем в системе $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ (образец 7) при примерном равенстве величин микроискажений. Для системы $\text{V}_2\text{O}_3/5\text{C}$ оказалось, что уширение линий дифрактограмм является деформационным, т.е. размеры ОКР находятся вне (выше) диапазона чувствительности метода, а все уширение обусловлено накоплением микроискажений. В то же время при механической активации V_2O_3 без уг-

лерода при тех же дозах удается достичь размера ОКР в 40 нм [26].

После МА смесей $\text{Sb}_2\text{O}_5/2\text{C}$ и $\text{Tb}_4\text{O}_7/3\text{C}$ (образцы 9 и 10 в табл. 1) на дифрактограммах (они не приводятся) зарегистрированы уширенные линии исходных оксидов со следами или даже без следов графита. Размеры ОКР в этих случаях составляют от 30 до 50 нм при наличии достаточно значительных микроискажений.

В системах $\text{CdO}/5\text{C}$ и $\text{PbO}/5\text{C}$ углерод после активации обнаружен (рис. 2д и 2е соответственно), а формальный количественный фазовый анализ (образцы 11 и 12 в табл. 1) приводит к значительному превышению содержания графита по сравнению с заданной стехиометрией. Для системы $\text{CdO}/5\text{C}$ ширина дифракционных линий оксида после помола изменилась незначительно, и уширение обусловлено только накоплением микроискажений. В случае системы $\text{PbO}/5\text{C}$ (образец 12) дифракционные линии оксида существенно уширились, кроме того, при МА имеет место фазовый переход. Исходный PbO (кривая 1 на рис. 2е) присутствовал в виде высокотемпературной фазы массивота. При активации происходит частичный фазовый переход массивот \rightarrow глет (кривые 2 и 3), причем в фазе массивота накапливаются только микроискажения, а образующаяся фаза глета имеет наноразмеры при отсутствии микроискажений (образец 12 в табл. 1).

Таким образом, в условиях проведенной МА систем MeO_x/C ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Tb}, \text{Cd}, \text{Pb}$) сколько-нибудь заметного химического взаимодействия между оксидами и углеродом не происходит, и после активации на дифрактограммах других фаз с участием металла кроме исходных оксидов не обнаружено. Единственное исключение — это PbO , в котором при МА, как известно [29, 30], происходит фазовое превращение массивот \rightarrow глет. В процессе МА оксиды $\text{Mo}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Tb}$ приобретают наноструктуру с размерами кристаллитов в десятки нанометров и микроискажениями до 0.57%. Следует отметить, что присутствие графита тормозит возникновение дефектов в оксидах при МА. В частности, образование наночастиц при МА происходит медленнее, чем без графита, и чем выше содержание графита в системе, тем этот эффект торможения выражен более ярко. В системе $\text{MnO}_2/5\text{C}$ размеры ОКР оказались больше 100 нм. Для систем $\text{V}_2\text{O}_3/5\text{C}$, $\text{CdO}/5\text{C}$ и $\text{PbO}/5\text{C}$ размеры ОКР оказались больше 200 нм, т.е. лежат вне диапазона чувствительности метода. Результаты количественного фазового анализа в некоторых случаях приводят к завышению содержания графита (образцы 1, 11, 12 в табл. 1). Это может быть связано с образованием слоистых композитов, в которых наночастицы оксидов покрыты углеродной прослойкой.

3.1.2. Удельная поверхность. Величины удельной поверхности после МА для разных систем различаются очень сильно, примерно на порядок величины (табл. 1). Максимальной удельной поверхностью ($S = 50\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$) характеризуются системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$ и $\text{MnO}_2/5\text{C}$. Во всех случаях существенный вклад в величину S системы вносит удельная поверхность активированного графита. В табл. 1 (образец 13) приведена величина S графита после его активации в тех же условиях, что и остальных систем. Исходя из этих данных и массового содержания графита в смеси [С] была оценена парциальная удельная поверхность графита S_g для каждой из смесей. При оценках предполагалось, что процессы разрушения обоих компонентов при МА протекают независимо, а удельная поверхность графита является линейной функцией времени активации. Правильность последнего предположения подтверждается данными [27]. Учитывалось также некоторое различие в массах навесок.

Оказалось, что все системы можно разделить на две группы. Для большинства из них (образцы 1–10 в табл. 1) измеряемая удельная поверхность S больше или примерно равна парциальной удельной поверхности активированного графита S_g . Так, например, на начальной стадии МА системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$ (образец 1) величина S составляла около $32 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как парциальная удельная поверхность графита S_g была примерно в три раза меньше. Как показано в [22], при МА чистого MoO_3 удельная поверхность при дозе 1 кДж/г может достигать $32 \text{ м}^2/\text{г}$. Можно полагать поэтому, что на начальной стадии активации разрушение компонентов происходит независимо и заметный вклад в суммарную величину S вносит удельная поверхность измельченного MoO_3 . Действительно, сумма значений удельных поверхностей активированного MoO_3 и графита $S = 0.72 \times 32 + 9.2 = 32.2 \text{ м}^2/\text{г}$ близка к экспериментально измеренной величине $31.9 \text{ м}^2/\text{г}$. При увеличении времени активации смеси $\text{MoO}_3/5\text{C}$ в 6 раз (образец 2) величина S_g тоже возросла в 6 раз и сравнялась с величиной S . Можно полагать, что после 180 мин МА поверхность наночастиц MoO_3 экранирована активированным графитом.

Для систем $\text{MnO}_2/5\text{C}$, $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/5\text{C}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3/2\text{C}$ и $\text{Tb}_4\text{O}_7/3\text{C}$ (образцы 4, 6, 8–10 в табл. 1) величины S и S_g примерно равны. Можно предположить, что в этих случаях также образуются частицы со структурой ядро/оболочка, в которых графит покрывает поверхность активированного оксида. При уменьшении содержания графита в смеси его не хватает для полного покрытия наночастиц оксида и величина S оказывается заметно больше, чем S_g . Наиболее убедительно это демонстрирует сравнение образцов 4 и 5, а также 6 и 7.

Таким образом, адсорбционные данные не противоречат высказанной выше гипотезе об образовании при МА структур оксидное ядро/углеродная оболочка.

Ко второй группе систем относятся $\text{CdO}/5\text{C}$ и $\text{PbO}/5\text{C}$ (образцы 11 и 12 в табл. 1). В этом случае оказалось, что величина S заметно меньше S_g . Природа этого эффекта пока не понятна; не исключено, что в этих системах нарушается принцип независимости разрушения компонентов смеси, заложенный в расчет S_g , и присутствие оксидов кадмия и свинца тормозит рост удельной поверхности графита.

3.1.3. Измерения пористости и электронная микроскопия. Для образцов $\text{MoO}_3/5\text{C}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ измерения удельной поверхности в рамках метода БЭТ были дополнены измерениями пористости на установке Quantachrome Nova. Для этих образцов обнаруживается заметное количество пор. На рис. 3 приведена кривая распределения пор по размерам для образца $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$. Для образца $\text{MoO}_3/5\text{C}$ кривая распределения пор по размерам имеет аналогичный характер.

В табл. 2 сопоставлены средние радиусы пор и их объемы для обеих активированных смесей и активированного графита. Значения этих параметров, относящиеся к графиту, получены из анализа данных [27]. Для $\text{MoO}_3/5\text{C}$ после активации средний размер пор оказался равным 4.8 нм , а для $\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$ 4.3 нм , т.е. их можно классифицировать как мезопоры. Общий измеренный объем всех пор для обоих образцов составляет $\langle V_p \rangle = 0.08\text{--}0.09 \text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 2). В последнем столбце приведены предполагаемый объем пор фракции графита $\langle V_p^C \rangle$ в каждой из смесей, оцененный исходя из объема пор в чистом графите, содержания графита и времени активации. Видно, что объем пор в случае смесей заметно больше (в 1.5–3 раза) возможного объема пор в “графитовой” компоненте каждого из образцов. Из этого следует, что пористость образцов обусловлена как наличием графита, так и образованием пор в оксидах при их совместном измельчении с графитом.

На полученных методом СЭМ микрофотографиях образца $\text{MoO}_3/5\text{C}$, активированного 180 мин (рис. 4), видно, что в порошке присутствуют большие агрегаты размером около 50 мкм , окруженные очень мелкими осколочными частицами. Оказалось, что большие агрегаты являются “ажурными” и состоят из частиц размером менее 1 мкм . Приближенная оценка среднего размера этих малых частиц в предположении их сферичности дала среднее значение 800 нм при 950 частиц в выборке. Расчетная удельная поверхность $S_{\text{sp, calc}} = 0.13 \text{ м}^2/\text{г}$, что говорит о том, что каждая такая частица является, в свою очередь, пори-

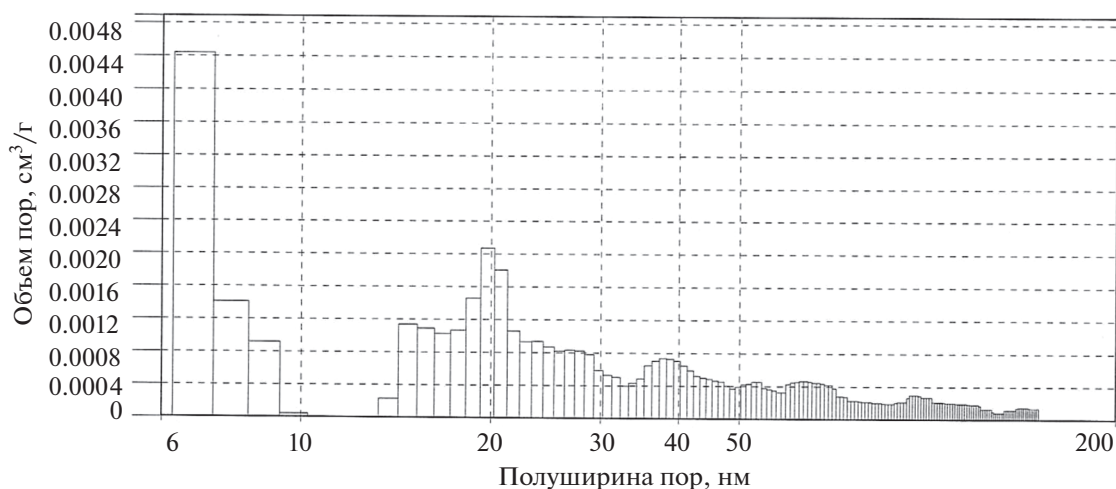


Рис. 3. Кривая распределения пор по размерам для образца $V_2O_5/5C$, активированного в течение 90 мин.

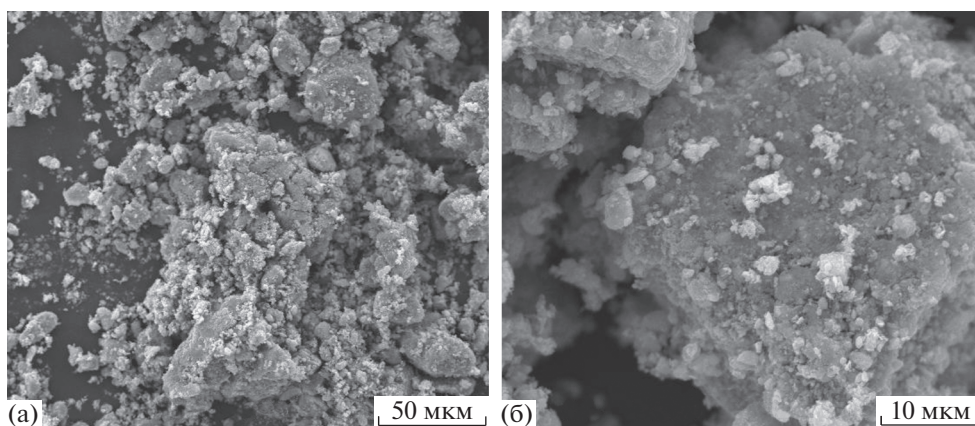


Рис. 4. СЭМ-изображения образца $MoO_3/5C$, активированного в течение 180 мин.

стой, т.е. образец имеет многоуровневое пористое строение. Аналогичные данные получены и для системы $V_2O_5/5C$ (рис. 5).

3.2. Электрофизические свойства активированных образцов

3.2.1. Приготовление массивных образцов, их удельная поверхность. Для измерения электрофизических

свойств необходимы образцы в виде таблеток. Первоначально мы попытались прессовать таблетки при комнатной температуре просто из активированного порошка, однако такие таблетки очень быстро разрушались. В качестве связующего сначала были использованы полиметилметакрилат (ПММА), а затем полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП). Оказалось, что наиболее разумная методика приготовления достаточно

Таблица 2. Средние радиус $\langle r_p \rangle$ и объем $\langle V_p \rangle$ мезопор в активированных смесях $MoO_3/5C$, $V_2O_5/5C$ и графите. [C] – содержание углерода в смеси, t – продолжительность МА, $\langle V_p^C \rangle$ – объем пор в графите (см. текст)

Система	[C], мас. %	t , мин	$\langle r_p \rangle$, нм	$\langle V_p \rangle$, cm^3/g	$\langle V_p^C \rangle$, cm^3/g
$MoO_3/5C$	28	180	4.8	0.09	0.063
$V_2O_5/5C$	24	90	4.3	0.078	0.026
Графит	100	180	4.5 [27]	0.224 [27]	–

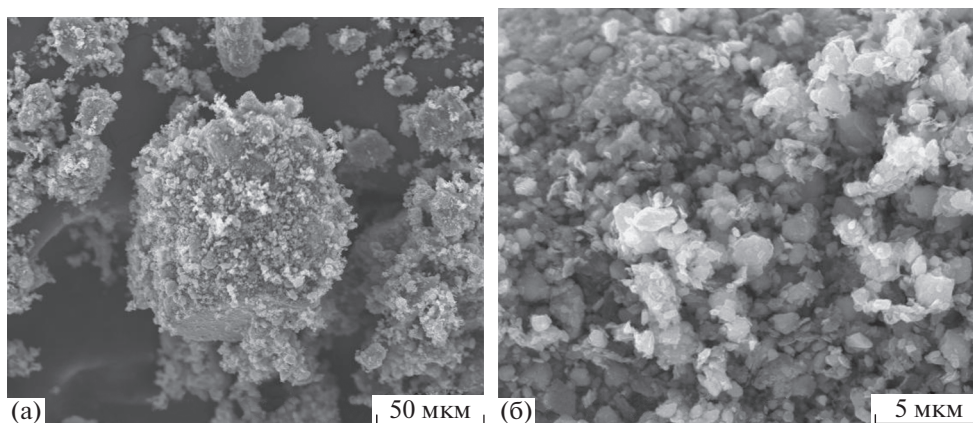


Рис. 5. СЭМ-изображения образца $V_2O_5/5C$, активированного в течение 90 мин.

прочных таблеток диаметром 10–20 мм заключается в смешении предварительно активированной смеси MeO_x/C с ПЭ (или ПП) и последующей дополнительной МА в течение 60–90 мин. Таблетки получали из такой дважды активированной смеси порошков прессованием при давлении 300 кг/см^2 и температуре 200°C в течение 2-х часов. Оказалось также, что 10% ПЭ или ПП достаточно для сохранения таблетками удовлетворительных механических свойств.

Пористость таблетки, определяющая возможность проникновения в нее электролита, является одним из важнейших свойств материалов для суперконденсаторов. Поэтому было проверено, не приводит ли дополнительное измельчение активированных порошков с ПЭ и компактирование активированной смеси в таблетку при достаточно высоких значениях температуры и давления к катастрофическому снижению удельной поверхности. В табл. 3 для двух систем, $MoO_3/5C$ и $MnO_2/5C$, сопоставлены величины удельной поверхности порошкообразных активированных композитов и приготовленных из них таблеток. Перед измерениями таблетки разрезали. Оказалось, что прессование таблеток снижает удельную поверхность образцов в несколько раз, однако она остается достаточно высокой.

3.2.2. Измерения емкости и проводимости. Результаты измерений сопротивления R и емкости C различных таблеток, выполненных с помощью моста переменного тока E7-8 R,L,C на частоте

1 кГц, приведены в табл. 4. Отметим, что целью проведенных оценочных измерений было выявление оптимального состава таблетированных композитов и соотношения оксид/графит/связующее вещество, при котором возможно получение наилучших параметров композитов. Для удобства полученные значения R и C были пересчитаны на единицу толщины таблеток, и сравнение проводилось для приведенных значений сопротивления ($R^* = R/h$) и емкости ($C^* = Ch$). Стрелочки \ddagger для образцов 12 и 14 указывают на существенную нестабильность данных при измерениях.

Приведенные в табл. 4 данные свидетельствуют о том, что электрическое сопротивление и емкость таблетированных композитов MoO_3/C , MnO_2/C и др. сильно зависят как от количества связующего полимера, так и от соотношения оксид/графит, а также от толщины таблеток. Наилучшие значения R^* и C^* получены для композита $V_2O_5/5C$ без полимерного связующего (образец 9): $R^* = 0.29 \text{ Ом/см}$ и $C^* = 3.5 \times 10^{-7} \text{ Ф см}$. К сожалению, таблетки без связующего не долговечны и очень быстро разрушаются. Добавка 50% ПЭ в систему MoO_3/C (образец 2) или 70% ПММА в $MoO_3/5C$ (образец 4) при близких значениях толщины таблеток (0.25 и 0.2 см) способствует резкому росту сопротивления и уменьшению емкости до исчезающе малых значений обоих образцов. Оптимальная концентрация связующего (ПЭ или ПП) оказалось равной 10%. При этом удалось по-

Таблица 3. Данные об удельной поверхности смесей после их МА и приготовления таблеток

Система	Удельная поверхность, S_{sp} , $\text{м}^2/\text{г}$ (Ar, 77 K)	
	после 180 мин активации	после приготовления таблетки
$MoO_3/5C$	52	22
$MnO_2/5C$	91	17

Таблица 4. Результаты измерения электрофизических свойств таблетированных композитов MeO_x/C различного состава

№	Система	Связующее	Толщина таблетки, см	Сопротивление, R^* , Ом/см	Емкость, C^* , Ф см
1	C	10% ПЭ	0.211	4	5.46×10^{-7}
2	MoO_3/C	50% ПЭ	0.25	$>4 \times 10^{10}$	4.75×10^{-12}
3		10% ПЭ	0.07	2×10^3	1.3×10^{-10}
4	$\text{MoO}_3/5\text{C}$	70% ПММА	0.20	3.5×10^6	8×10^{-14}
5		10% ПЭ	0.07	100	1.4×10^{-9}
6		10% ПЭ	0.24	1300	2.4×10^{-11}
7	$5\text{MnO}_2/\text{C}$	Нет	0.2	5×10^4	1×10^{-6}
8	$\text{MnO}_2/5\text{C}$	10% ПЭ	0.14	61	4.2×10^{-9}
9	$\text{V}_2\text{O}_5/5\text{C}$	Нет	0.35	0.29	$\geq 3.5 \times 10^{-7}$
10	$\text{Bi}_2\text{O}_3/5\text{C}$	10% ПЭ	0.08	5×10^3	5.6×10^{-11}
11	$\text{Sb}_2\text{O}_5/2\text{C}$	10% ПЭ	0.11	17×10^3	1.1×10^{-9}
12	$\text{Tb}_4\text{O}_7/3\text{C}$	5% ПЭ	0.05	$11 \times 10^4 \pm$	5.0×10^{-12}
13	$\text{CdO}/5\text{C}$	10% ПЭ	0.05	180	1×10^{-9}
14	$\text{PbO}/5\text{C}$	10% ПП	0.1	$70 \pm$	1×10^{-11}

лучить прочные таблетки с разумными значениями сопротивления и емкости (образцы 5, 8, 13 в табл. 4). Для таблетки активированного графита с 10% ПЭ (образец 1) величина C^* составляет всего 4 Ом/см. Для смесей графита с оксидами металлов при соотношении компонентов 1 : 1 такого низкого сопротивления достичь не удалось. Однако составы с большим содержанием графита характеризуются существенно более низким приведенным сопротивлением, чем образцы с меньшим его содержанием. Например, для системы MoO_3/C , т.е. при соотношении компонентов 1 : 1 (образец 3), величина C^* составила 2 кОм/см, а для системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$ (образец 5), в которой мольное содержание углерода в 5 раз больше, величина C^* оказалась в 20 раз меньше. Также неплохие результаты получены для смеси $\text{CdO}/5\text{C}$ и 10% ПЭ (образец 13): $R^* = 180$ Ом/см, $C^* = 1 \times 10^{-9}$ Ф см.

Следует отметить заметное влияние толщины таблетки на величины R^* и C^* . Это удалось проследить на примере таблеток состава $\text{MoO}_3/5\text{C}$ и 10% ПЭ толщиной 0.07 и 0.24 см (образцы 5 и 6 соответственно), для которых с ростом толщины имело место увеличение приведенного сопротивления и уменьшение приведенной емкости. Наблюдаемая для системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$ и 10% ПЭ зависимость значений R^* и C^* от толщины таб-

летки – чем она толще, тем выше ее приведенное сопротивление и меньше приведенная емкость, – по-видимому, может выполняться и для других исследуемых систем. Несомненно, что изучение влияния толщины таблеток композитов на их параметры – это предмет для дальнейших исследований.

Исходя из совокупности данных – высокая удельная поверхность, формирование однофазного композита $\text{MeO}_x/5\text{C}$, оптимальные проводимость и емкость – наиболее перспективными системами для дальнейших исследований представляются $\text{MoO}_3/5\text{C}$, $\text{MnO}_2/5\text{C}$ и $\text{CdO}/5\text{C}$ с 10% ПЭ. В то же время, нецелесообразно полностью исключать из рассмотрения и другие системы. В рамках настоящей работы первые дальнейшие измерения были проведены для системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$.

3.2.3. Электрофизические свойства системы $\text{MoO}_3/5\text{C}$ + электролит. Высокая пористость механоактивированного композита $\text{MoO}_3/5\text{C}$ и данные об удельной поверхности разрезанных таблеток делают целесообразным измерения электрофизических свойств этого образца в электрохимической ячейке.

Для измерения электрохимических характеристик методом циклической вольтамперометрии на исследуемую ячейку подается циклическая ли-

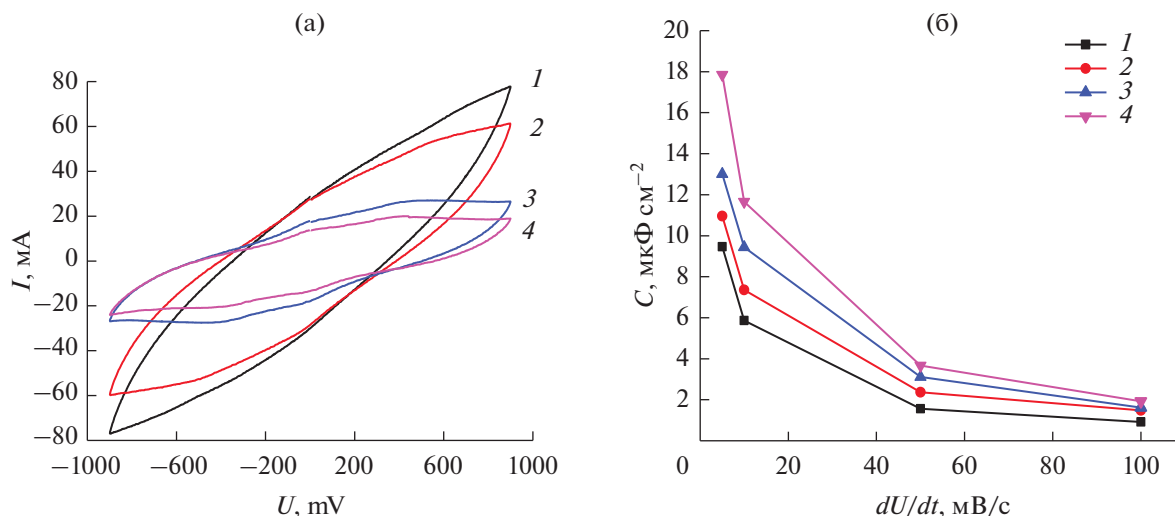


Рис. 6. (а) Циклические вольтамперограммы ячейки с $\text{MoO}_3/5\text{C}$, измеренные при скорости развертки потенциала 100 (1), 50 (2), 10 (3) и 5 мВ/с (4). (б) Зависимости удельной емкости C от скорости развертки dU/dt , полученные в экспериментах, проводившихся через 1 (1), 2 (2), 7 (3) и 14 сут (4).

нейная развертка напряжения и регистрируется зависимость тока от потенциала. Типичные вольтамперограммы ячейки, измеренные при различной скорости развертки напряжения (потенциала) dU/dt , представлены на рис. 6а. Наклон вольтамперограмм связан с наличием сопротивления у электрохимической ячейки. При этом наклон кривых уменьшается с уменьшением скорости развертки. Это может быть связано с наличием в материале нанопор, малый диаметр которых ограничивает скорость диффузии ионов электролита при зарядке и разрядке и таким образом влияет на сопротивление ячейки.

Удельную емкость электрохимической ячейки рассчитывали по формуле $C = I/(dU/dt)S$, где I – ток, протекающий через ячейку, S – удельная поверхность материала (двух электродов).

На рис. 6б показаны зависимости удельной емкости от скорости развертки потенциала, полученные в экспериментах, проводившихся через различные временные интервалы. Видно, что удельная емкость значительно увеличивается с уменьшением скорости развертки. Такое увеличение емкости наряду с сопротивлением ячейки может быть связано с наличием нанопор в структуре материала. Таким образом, при малых скоростях развертки диффузия ионов электролита в поры меньшего размера происходит более эффективно, чем при высоких скоростях.

В ходе периодической регистрации циклических вольтамперограмм в течение 2 недель емкость ячейки постепенно увеличивалась (рис. 6б). Возможно, это связано с тем, что диффузия раствора электролита в плотную таблетку происхо-

дит постепенно. Максимальное измеренное значение удельной емкости составило 18 мкФ/см².

Также следует отметить, что в данном случае измерения проводились по двухэлектродной схеме, поэтому общая емкость ячейки обусловлена емкостями двух последовательно соединенных электродов. Так как ячейка симметрична, то емкость активного материала одного электрода должна быть вдвое выше емкости ячейки. Таким образом, максимальное значение удельной емкости композита $\text{MoO}_3/5\text{C}$ при измерениях с электролитом H_2SO_4 равно 36 мкФ/см².

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены первые разведочные эксперименты по исследованию возможностей методов механохимии для приготовления наноразмерных пористых композитов состава MeO_x/C ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Tb}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $\text{C} = \text{графит}$) как материалов электродов суперконденсаторов. Оказалось, что выбранные условия МА со сравнительно малыми дозами во всех случаях позволили создать композиты из исходных компонентов, избежав их химического превращения и образования карбидов.

Как известно (см., например, [20–26]), при МА достаточно легко в выбранных оксидах металлов создать наноразмерные состояния (ОКР) и иногда (в случае MoO_3 , MnO_2 , V_2O_5) получить наноразмерные частицы. Оказалось, однако, что совместная активация оксидов металлов с графитом резко замедляет образование наноразмерных состояний в оксидах и этот эффект усиливается с ростом количества графита в смеси. С другой сто-

роны, первые измерения проводимости таблеток из активированных смесей показали, что она существенно (на порядки величины) возрастает с ростом содержания графита (табл. 4). Поэтому основное внимание было уделено системам с максимальным содержанием графита – $\text{MoO}_3/\text{5C}$, $\text{MnO}_2/\text{5C}$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$, а также $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{5C}$, $\text{CdO}/\text{5C}$, $\text{PbO}/\text{5C}$ и др.

В выбранных условиях МА удалось приготовить композиты с удельной поверхностью 50 ($\text{MoO}_3/\text{5C}$), 100 ($\text{MnO}_2/\text{5C}$) и 20–30 $\text{м}^2/\text{г}$ ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{5C}$, $\text{CdO}/\text{5C}$). При этом в оксидах зафиксированы наноразмерные состояния размером в десятки нанометров в $\text{MoO}_3/\text{5C}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$, а также в $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{2C}$ и $\text{Tb}_4\text{O}_7/\text{3C}$. В $\text{MnO}_2/\text{5C}$ размеры ОКР составили около 170 нм, а в остальных системах – оказались больше значения, соответствующего пределу чувствительности метода их определения.

Содержание графита максимально (41 мас. %) в системе $\text{MnO}_2/\text{5C}$, и, как следует из данных количественного фазового анализа, весь графит существует в виде кристаллической фазы со средним размером ОКР 7 нм. Кристаллическая фаза графита обнаружена также в системах $\text{CdO}/\text{5C}$ и $\text{PbO}/\text{5C}$. Во всех этих случаях линии графита не перекрываются с линиями оксидов. В системе $\text{MoO}_3/\text{5C}$ после 180 мин МА линия графита почти не наблюдается. Это связано, по-видимому, с частичным перекрыванием сильно уширенной линии графита с одной из линий оксида.

Вопрос о структуре композитов остается открытым. С одной стороны некоторые дифракционные и адсорбционные данные (см. разделы 3.1.1 и 3.1.2) позволяют предполагать образование структур ядро/оболочка, где оболочкой является графит. С другой стороны из данных о пористости композитов (табл. 2) следует, что мезопоры находятся не только в графите, но и в оксиде. Для уточнения структуры композитов нужны дополнительные исследования.

Таким образом, проведенные первые измерения позволяют полагать, что механохимический метод приготовления высокодисперсных материалов MeO_x/C имеет перспективы развития. Методами механохимии удалось приготовить образцы с высокой пористостью и удельной поверхностью в десятки $\text{м}^2/\text{г}$ и удовлетворительной проводимостью. В отдельных первых опытах в электрохимической ячейке удалось достичь удельной емкости композита 36 $\text{мкФ}/\text{см}^2$. Отобраны наиболее перспективные системы для дальнейшего исследования. Ими являются $\text{MoO}_3/\text{5C}$ и $\text{MnO}_2/\text{5C}$. Целесообразно также продолжить изучение систем $\text{V}_2\text{O}_5/\text{5C}$ и $\text{CdO}/\text{5C}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне благодарны Т.С. Журавлевой за интерес к работе, советы и помощь в проведении электрофизических измерений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00358а) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № АААА-А20-120021390044-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang G., Zhang L., Zhang J. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 797.
2. Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 72.
3. Faraji S., Ani F.N. // J. Power Sources. 2014. V. 263. P. 338.
4. Chen D., Wang Q., Wang R., Shen G. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 10158.
5. Liu Y., Zeng Z., Wei J. // Front. Nanosci. Nanotech. 2016. V. 2. P. 78.
6. Borenstein A., Hanna O., Attias R., Luski S., Brousse T., Aurbach D. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 12653.
7. Kandasamy S.K., Kandasamy K. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2018. V. 28. P. 559.
8. Yang Z., Tian J., Yin Z., Cui C., Qian W., Wei F. // Carbon. 2019. V. 141. P. 467.
9. Liu H., Liu X., Wang S., Liu H.-K., Li L. // Energy Storage Mater. 2020. V. 28. P. 122.
10. Wu D., Xie X., Zhang Y., Zhang D., Du W., Zhang X., Wang B. // Front. Mater. 2020. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00002>
11. Xia Q., Zhao H., Du Z., Zeng Z., Gao C., Zhang Z., Du X., Kulka A., Swierczek K. // Electrochim. Acta. 2015. V. 180. P. 947.
12. Brezesinski T., Wang J., Tolbert S.H., Dunn B. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 146.
13. Gao Z., Sun H., Fu L., Ye F., Zhang Y., Luo W., Huang Y. // Adv. Mater. 2018. V. 30. 1705702.
14. Schlem R., Burmeister C.F., Michalowski P., Ohno S., Dewald G.F., Kwade A., Zeier W.G. // Adv. Energy Mater. 2021. 2101022.
15. Wang Y., Song S., Xu C., Hu N., Molenda J., Lu L. // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1. P. 91.
16. Schlem R., Muy S., Prinz N., Banik A., Shao-Horn Y., Zobel M., Zeier W.G. // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. 1903719.
17. Boulineau S., Courty M., Tarascon J.-M., Viallet V. // Solid State Ion. 2012. V. 221. P. 1.

18. *Asano T., Sakai A., Ouchi S., Sakaida M., Miyazaki A., Hasegawa S.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. 1803075.
19. *Kwak H., Han D., Lyoo J., Park J., Jung S.H., Han Y., Kwon G., Kim H., Hong S.T., Nam K.W., Jung Y.S.* // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. 2003190.
20. *Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P., Cherkazova-Zheleva Z., Criado J.M., Delogu F., Dutková E., Gaffet E., José F., Martínéz G., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wierzchorek-Ciurowa K.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 7571.
21. *Streletskii A.N., Sivak M.V., Dolgoborodov A.Yu.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 11810.
22. *Сивак М.В., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Леонов А.В., Дегтярев Е.Н., Перменов Д.Г.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 355.
23. *Сивак М.В., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Леонов А.В., Дегтярев Е.Н.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 618.
24. *Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Vorobieva G.A., Dolgoborodov A.Yu., Kirilenko V.G., Yankovskii B.D.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 13550.
25. *Kokorin A.I., Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Degtyarev E.N., Leonov A.V., Permenov D.G., Konstantinova E.A.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 19991.
26. *Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Воробьева Г.А., Леонов А.В., Борунова А.Б., Дубинский А.А.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 617.
27. *Борунова А.Б., Стрелецкий А.Н., Перменов Д.Г., Леонов А.В.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 134.
28. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. P. 309.
29. *Senna M., Imamura K.* // Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 59.
30. *Streletskii A.N., Borunova A.B., Shiryayev P.A., Shashkin D.P.* // Russian J. Phys. Chem. 1995. V. 69. P. 887.