

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ  
КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему:

**Фізико-хімічні властивості  
фторалкільованих вуглецевих матеріалів**

студентки II курсу магістратури  
Городецької Дар'ї Сергіївни

Науковий керівник:

к.х.н., доцент Діюк В.Є.

Допустити до захисту

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Фрицький І. О.

Київ-2020

## Зміст

<b>Скорочення та умовні позначення</b> .....	4
<b>Вступ</b> .....	5
<b>I. Літературний огляд</b> .....	7
1.1. Виробництво активованого вугілля.....	7
1.2. Структура активованого вугілля.....	8
1.3. Класифікація активованого вугілля.....	10
1.4. Структура пор активованого вугілля.....	11
1.5. Методи одержання фторвмісних вуглецевих матеріалів .....	13
1.6. Прикладне застосування фторвмісних вуглецевих матеріалів.....	16
1.7. Характеристика літієвих акумуляторів на основі $\text{Li}(\text{CF})_n$ .....	18
<b>Розділ II. Експериментальна частина</b> .....	21
2.1. Вихідні реактиви і синтез зразків .....	21
2.2. Методи дослідження властивостей вуглецевих фторвмісних матеріалів.....	22
2.2.1 Елементний аналіз .....	22
2.2.2 Дослідження морфології поверхні вуглецевих фторвмісних матеріалів .....	23
2.2.3 Вивчення будови поверхневого шару вуглецевих фторвмісних матеріалів .....	24
2.2.4 Вивчення структурно-сорбційних параметрів вуглецевих фторвмісних матеріалів .....	28
2.2.5 Електрохімічні вимірювання .....	28

<b>III. Експериментальна частина .....</b>	<b>30</b>
3.1 Визначення оптимальної температури фтороалкілювання.....	31
3.2. Морфологія поверхні вуглецевих фторвмісних матеріалів .....	33
3.3 Будова поверхневого шару вуглецевих фторвмісних матеріалів.....	34
3.3.1 Дослідження поверхневих груп методом інфрачервоної спектроскопії порушеного повного відбиття (ATR FTIR).....	34
3.3.2 Аналіз хімічного стану і властивостей прищепленого фтору з використанням твердотілого ЯМР $^{19}\text{F}$ .....	37
3.3.3 Вивчення будови фторвмісних груп і хімічного стану фтору на поверхні ВМ методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS)	42
3.3.4 Термодесорбційні властивості фторалкілюваного активованого вугілля.....	43
3.3.5 Структурно-сорбційні параметри вуглецевих фторвмісних матеріалів .....	47
3.3.6 Електрохімічні дослідження фторовмісних АВ .....	49
<b>Висновки.....</b>	<b>54</b>
<b>Список використаних літературних джерел.....</b>	<b>55</b>

## Скорочення та умовні позначення

AB	активоване вугілля;
BM	вуглецеві матеріали;
ФВ	фторвмісні вуглеводні;
ЯМР	ядерна магнітно-резонансна спектроскопія;
AB-F#-T	синтезовані фторвмісні зразки AB типу Norit, де F# - F4 або F5, T - температура фторування;
F4	1,1,1,2-тетрафторетан;
F5	пентафторетан;
FTIR ATR	інфрачервона спектроскопія порушеного повного внутрішнього відбиття;
SEM	скануюча електронна мікроскопія.

## Вступ

Сучасні наукові дослідження вуглецевих матеріалів (ВМ) виявляють актуальність з огляду на широкий спектр використання ВМ: у хімічній технології, харчовій промисловості, медицині, сільському господарстві, біотехнологіях, а також у проектах, що направлені на охорону навколишнього середовища і збереження екологічного балансу в природі. Вуглецеві матеріали, завдяки розвиненій пористій структурі та специфічним властивостям поверхневого шару, зарекомендували себе як ефективні сорбенти, носії та кислотно-основні каталізатори.

Окремої уваги серед вуглецевих сорбентів заслуговує активоване вугілля (АВ). Воно, завдяки своїй великій питомій поверхні (від 500 до 2000 м<sup>2</sup>г<sup>-1</sup>), розвиненій пористій структурі, різноманітним поверхневим функціональним групам та хімічній стійкості у різних середовищах, є перспективним матеріалом для адсорбції та видалення багатьох органічних і неорганічних забруднювачів з водних або газоподібних середовищ. Так, в сучасній промисловості знесолення технічної води, очистка стічних вод, уловлювання та видалення мікродомішок та багато інших процесів організовані завдяки великотоннажному виробництву активованого вугілля із заздалегідь заданими характеристиками.

Значна увага приділяється дослідженню впливу гетероатомів на властивості вуглецевих матеріалів, оскільки введення гетероатомів суттєво змінює структуру та хімічні властивості поверхні ВМ, і це дозволяє створювати матеріали з заданими властивостями. Наявність на поверхні АВ груп, що містять гетероатоми, приводить до появи перспективних для застосування характеристик, як-от: збільшення кислотності/основності, полярності поверхні матеріалу, гідрофобності, підвищення провідності та специфічної адсорбції тощо.

Зокрема вуглецеві матеріали, які містять фторвмісні групи, є дуже перспективними для застосування в енергетиці, а саме як компоненти літєвих

батареї та суперконденсаторів. Проте варто визнати, що відомі методи фторування вуглецевих матеріалів, на жаль, є технічно складними і потребують значних витрат. Щодо останнього, суттєвим недоліком є використання для фторування вільного фтору чи плазми.

Беручи до уваги широке розповсюдження накопичувачів енергії, включаючи суперконденсатори, та широкі межі їх застосування для зберігання чи перетворення енергії, виникає пряма необхідність вдосконалення електродних матеріалів для суперконденсаторів. Окремою проблемою, що потребує вирішення, є низька ємність для зберігання енергії. Цей аспект тісно пов'язаний саме з матеріалом електрода. В межах цієї проблеми вуглецеві матеріали мають перевагу з огляду на ряд корисних властивостей: великі питомі площі поверхні, велика електропровідність та висока електрохімічна стійкість, а більше того екологічно чисті природні джерела та відносно не коштовне виробництво. Фторування ж таких матеріалів додає ще низку перспективних для застосування характеристик таких, як: супергідрофобність, підвищена провідність та специфічна адсорбція. Саме це зумовлює необхідність створення нових ефективних методів фторування вуглецевих матеріалів.

## **I. Літературний огляд**

### **1.1. Виробництво активованого вугілля**

Активне або активоване вугілля – це пористий адсорбент, який виробляється з органічних матеріалів, що містять вуглець. Технологія виробництва активованого вугілля – тривалий процес, що складається з декількох етапів. Найчастіше здійснюється виробництво активованого вугілля з деревного вугілля, торфу (торф'яного коксу), кам'яновугільного коксу, волоського горіха, кокосової шкаралупи, кісточок маслин, абрикосу і багатьох інших рослин.

Отримання вугілля з матеріалів органічного походження розділене на кілька етапів, першим з яких є карбонізація. Даний процес полягає у термічній обробці сировини в інертній атмосфері при відсутності повітря за високих температур. Після карбонізації одержують карбонізат, вугілля, що має незначні адсорбційні властивості через малу внутрішню поверхню і невеликі розміри пор. Карбонізат піддається подрібненню і активації для одержання особливої структури речовини і значного збільшення адсорбції. Процес подрібнення карбонізату спрямований на зменшення початкових розмірів частинок вугілля (від 30-150 мм) до 4-10 мм, оскільки за великих фракцій результативна активація адсорбенту могла б ускладнюватись. Наступний процес – активація здійснюється із застосуванням двох основних методик:

#### **1. Хімічна активація**

Вона полягає в обробці речовини солями, кислотами або лугами, що виділяють під впливом високої температури газ, який має здатність активувати вугілля. Активаторами можуть слугувати нітрати, сульфати, карбонати або такі кислоти, як-от: сірчана, фосфорна, азотна. Виробництво активованого вугілля за допомогою цього способу проводять в температурному інтервалі 200 - 650°C. Необхідно зазначити, що хімічна активація може бути застосована до вихідної

сировини, що дозволяє поєднати стадії карбонізації і активації Недоліком хімічної активації є забруднення одержаного активованого вугілля залишками сполуки-активатора, які іноді дуже важко повністю видалити.

## 2. Парогазова активація

За цією методикою процес активації вугілля здійснюється виключно в умовах суворого контролю в температурних межах від 800 до 1000 °С. У ролі окисників в ході даного процесу виступають водяна пара і діоксид вуглецю. Взаємодія пари з вуглецем прискорюється за допомогою оксидів і карбонатів лужних металів. В ролі каталізатора також використовують сполуки міді. Одержання активного вугілля з карбонізату за допомогою парогазової методики дає можливість отримати ефективний адсорбент з площею поверхні близько 1500м<sup>2</sup>/г. Завдяки великій площі поверхні, АВ є прекрасними адсорбентом.

### 1.2. Структура активованого вугілля

За літературними джерелами [1-3] АВ за своєю структурою належить до групи мікрокристалічних різновидів вуглецю.

Структура активованого вугілля – це сукупність плоских шарів, утворених конденсованими гексагональними ароматичними кільцями атомів вуглецю (рис. 1.1). Розміри їх площин знаходяться в межах 1-3 нм. Орієнтація окремих площин в мікрокристалах вуглецю досить часто порушена і окремі шари безладно зміщені щодо один одного, не завжди зберігаючи при цьому взаємне паралельне розташування (зони аморфного вуглецю).

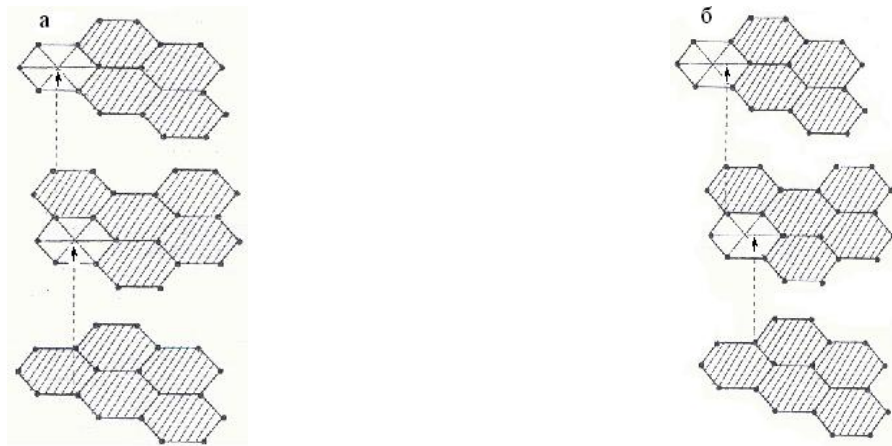


Рис. 1.1. Структура графітових шарів:

а – впорядкована структура в графіті;

б – невпорядкована структура у мікрокристалічному АВ.

У процесі активації вугілля пари води і діоксид вуглецю дифундують в пори карбонізованого матеріалу і вступають в реакції окиснення. При цьому, перш за все, найменш щільна частина матеріалу зони аморфного вуглецю окиснюється до газоподібних продуктів, в результаті чого утворюються пори молекулярних розмірів нерегулярної будови. На наступній стадії активації вугілля частково вигорають площини конденсованих ароматичних кілець у вуглецевих кристалітах. При цьому утворюються щілиноподібні пори в тілі кристалітів та між їхніми стінками.

Таким чином, неоднорідна маса, що складається з кристалітів графіту і аморфного вуглецю, визначає своєрідну пористу структуру активованого вугілля, яка характеризується розміром пор, а також адсорбційні та фізико-механічні властивості АВ.

На фізико-хімічні властивості АВ також впливають гетероатоми, як-от: кисень, сірка, азот та інші, – введення яких в поверхневий шар можливе як на стадії одержання матеріалу при хімічній активації різної сировини, так і додатковим модифікуванням одержаного ВМ. При цьому розміщення цих гетероатомів у загальній структурі АВ має два види: або вони зв'язані по ребрах

ароматичних площин і утворюють поверхневі сполуки, або можуть бути інкорпоровані в шарах вугілля з утворенням гетероциклічних структур.

### 1.3. Класифікація активованого вугілля

Існує декілька параметрів і критеріїв, за якими класифікують різні типи активованого вугілля, кожен з яких характеризується своєрідними особливостями. Тип сировини, спосіб активації, форма випуску, – все це впливає на структурно-механічні та фізико-хімічні властивості АВ, від яких залежить подальше застосування матеріалу.

- За типом сировини, з якого АВ виготовлене (кам'яне вугілля, деревина, кокос);
- За способом активації (термохімічна і парова);
- За призначенням (газові, рекупераційні, освітлюючі і вугілля-носій каталізаторів-хемосорбентів);
- За формою випуску (порошкоподібне, гранульоване, сферичне, екструдоване (циліндричні гранули)).

**Порошкоподібне активоване вугілля** має частинки розміром менше 0,1мм (більше, ніж 90% загального складу). Його найчастіше застосовують для адсорбції розчинених речовин, особливо для промислового очищення господарсько-побутових і промислових стічних вод. Після адсорбції порошкоподібне вугілля має бути відділене за допомогою фільтрації. Для такого вугілля характерна велика зовнішня поверхня і мала дифузійна відстань. Швидкість дифузії і адсорбції дуже висока.

**Гранульоване активоване вугілля** складається із частинок, в яких розмір від 0,1 до 5 мм (більше, ніж 90% складу). Зовнішня поверхня гранульованого АВ значно менша, ніж порошкоподібного, за рахунок цього швидкість дифузії для такого вугілля нижча, тому адсорбція на ньому йде повільніше. Такий тип АВ

використовується для очищення рідин, в основному – води. При очищенні рідин активне вугілля поміщається в фільтри або адсорбер. Гранульоване вугілля з більш великими частками (2-5 мм) використовують для очищення повітря та інших газів.

**Сферичне активоване вугілля** має ряд переваг в порівнянні з іншими формами АВ, оскільки воно вільнотекуче, стійке до абразивного зносу або, точніше, вільне від пилу і тверде. Сферичне вугілля, одержане за методом Каторі і Нагаї з пеку [4], проявляє велику адсорбційну здатність та механічну міцність.

**Екструдоване вугілля** випускається з частинками в формі циліндрів діаметром від 0,8 до 5 мм і, як правило, просочується спеціальними хімічними речовинами. Екструдоване активоване вугілля застосовується в каталізі.

#### 1.4. Структура пор активованого вугілля

Важливим параметром, що впливає на структурно-механічні та фізико-хімічні властивості активованого вугілля, є розмір пор, що може значно відрізнятися у різних типах АВ [5-7].

В активованому вугіллі розрізняють три типи пор: мікро-, мезо- і макро-. Мікро- та мезопори складають найбільшу частину поверхні активованого вугілля. Відповідно, саме вони дають найбільший внесок в адсорбційні властивості. Залежно від розмірів молекул, які потрібно утримати на поверхні вугілля, воно має виготовлятися з різним співвідношенням розмірів пор. Мікропори особливо добре підходять для адсорбції молекул невеликого розміру, а мезопори - для адсорбції більших органічних молекул.

Пори активованого вугілля класифікують за їх лінійними розмірами, а саме за їхньою півшириною або радіусом. Для мікропор розміри радіуса не перевищують 1,0 нм, для мезопор межі складають від 1,0 до 25 нм, а якщо значення радіуса перевищують цю область значень, то такі пори відносять до макропор.

Для адсорбції в мікропорах (питомі об'єм і поверхня яких  $0,2-0,6 \text{ см}^3/\text{г}$  і  $800-1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), співмірних за розмірами з адсорбованими молекулами, характерний, головним чином, механізм об'ємного заповнення. Механізм адсорбції в мезопорах полягає в послідовному утворенні адсорбційних шарів (полімолекулярна адсорбція), яке завершується заповненням пор за механізмом капілярної конденсації. У звичайному активованому вугіллі питомий об'єм мезопор становить  $0,02-0,10 \text{ см}^3/\text{г}$ , питома поверхня  $20-70 \text{ м}^2/\text{г}$ , однак у деяких типах АВ ці показники можуть відрізнятися. Макропори (питомий об'єм і поверхня відповідно  $0,2-0,8 \text{ см}^3/\text{г}$  і  $0,5-2,0 \text{ м}^2/\text{г}$ ) виконують роль транспортних каналів, що підводять молекули речовин, що поглинаються, до адсорбційного простору гранул АВ (рис. 1.2).

Визначальний вплив на структуру пор активованого вугілля має вихідна сировина, з якої одержують АВ. Наприклад, активоване вугілля на основі шкаралупи кокоса характеризується більшою часткою мікропор, а на основі кам'яного вугілля – більшою часткою мезопор. Велика частка макропор характерна для АВ на основі деревини. В активованому вугіллі, як правило, існують всі різновиди пор.



Рис. 1.2. Структура пор активованого вугілля на основі різної вихідної сировини: 1 – деревина, 2 – кам'яне вугілля, 3 – кокосове вугілля.

Створення корисних матеріалів на основі АВ вимагає цілеспрямованого введення в їх поверхневий шар або ж простір між порами гетероатомів. Наявність у складі ВМ груп, що містять гетероатоми, приводить до появи перспективних

для застосування характеристик, як-от: не лише збільшення кислотності/основності та полярності поверхні матеріалу, а ще й цікавим є виникнення високотемпературної надпровідності, а також зростання сорбційної ємності щодо важких металів. Саме це і дозволяє створювати матеріал із заданими властивостями [8,9]. Зокрема, фторвмісні вуглецеві матеріали зарекомендували себе як перспективні для застосування в якості матеріалів для мікроелектроніки, як мастильні матеріали, а також в енергетиці, а саме як компоненти літієвих батарей та суперконденсаторів [10-14].

### 1.5. Методи одержання фторвмісних вуглецевих матеріалів

На сьогодні існує кілька способів отримання фторвмісних вуглецевих матеріалів. Найпоширеніший спосіб фторування полягає в реакції газ/тверда речовина з молекулярним фтором  $F_2$ . Умови реакції для досягнення заданого вмісту фтору, тобто молярного співвідношення F/C або  $x$  у  $CF_x$ , сильно залежать від природи вихідних ВМ.

Це один з найкращих методів зміни фізико-хімічних параметрів вуглецевих матеріалів. Найбільш важливими в цьому методі фторування є три основні параметри, що впливають на взаємодію газу  $F_2$  з вуглецевими матеріалами: (1) кристалічне впорядкування (тобто ступінь графітизації) ВМ, (2) кривизна вуглецевої решітки, (3) питома площа поверхні [10].

Чим більш впорядкованою є структура ВМ, тим вище температура фторування. Наприклад, взаємодія чистого газу  $F_2$  з графітом починається при температурі, що вище  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Фториди графіту зі структурними типами  $(C_2F)_n$  та  $(CF)_n$  утворюються при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  та  $600\text{ }^\circ\text{C}$  відповідно.

З іншого боку, високий вміст фтору може бути отриманий при низькій температурі для неупорядкованих вуглецевих матеріалів. Через високий вміст як крайових атомів, так і дефектів (вакансії, розриви шарів) співвідношення F/C може досягати значень, що перевищують одиницю. Групи  $CF_2$  і  $CF_3$  утворюються

на краях графенових шарів та дефектах, за рахунок чого і відбувається збільшення співвідношення F/C.

Випадок фторування вуглецевих нанодисків добре свідчить про вплив структурної впорядкованості [15]. Найбільш помітними перевагами використання графітованих зразків як вихідного матеріалу є, з одного боку, можливість уникнути утворення тріщин та нерівностей та, з іншого боку, кількість груп  $CF_2$  і  $CF_3$  зменшується.

Викривлення вуглецевої решітки також впливає на хімічну реактивність, однак детально цей аспект був досліджений лише в межах наноматеріалів. Зокрема в роботах [16-18] очікували, що нанотрубки будуть більш реакційноздатні, ніж плоский графеновий лист і чим менший діаметр, тим вище реакційна здатність. Експериментальні дані підтвердили цей факт, оскільки для отримання аналогічного вмісту фтору ( $F/C \sim 0,4$ ) необхідно підвищити температуру для одностінних вуглецевих нанотрубок до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , а для досягнення співвідношення  $CF_{0,37}$ , для двостінних нанотрубок до  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Для досягнення співвідношення  $CF_{0,42}$ , для багатостінних нанотрубок температура фторування має складати  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , а для вуглецевих нановолокон близько  $420\text{ }^\circ\text{C}$  ( $CF_{0,39}$ ).

Фторування молекулярним фтором  $F_2$  пористих вуглецевих матеріалів має також свої особливості. У роботах [19,20] активоване вугілля та вуглецеві нановолокна фторували і в подальшому використовували для зберігання енергії та  $CH_4$ . Для поліпшення роботи літєвих акумуляторів різну кількість фтору вводили в упорядковані мезопористі вуглецеві матеріали шляхом підбору температури фторування в інтервалі  $25\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$  [21,22].

Досліджено фторування активованого вугілля, зокрема вплив хімії поверхні отриманих фторованих вуглецевих матеріалів на їх властивості [23,24]. Ці роботи підкреслюють, що фторування викликає зниження структурно-сорбційних характеристик (площі поверхні та об'єму пор), іноді навіть в умовах неглибокого фторування. Високий вміст фтору можна досягти навіть при кімнатній температурі ( $F/C=0,9$ ). Фторування відбувається на всій поверхні пор, і утворені

зв'язки C-F потребують певної стабілізації шляхом пост обробки після фторування. Ковалентне прищеплення атомів фтору та розкладання вуглецевої ґратки завжди конкурують між собою. Час витримки та відносний тиск  $F_2$  під час фторування повинні бути оптимізовані, щоб уникнути різкого розкладання на газу  $CF_4$  та  $C_2F_6$ . Газифікація VM призводить до руйнування вуглецевої ґратки. Незалежно від шляху фторування утворюються різні за властивостями зв'язки C-F, це пов'язано із сусідніми атомами, зокрема фтор- або оксигеновмісними, і викривленням вуглецевої ґратки.

Також відомим методом фторування VM є використання плазми  $CF_4$ ,  $C_4F_8$  та  $C_6F_6$  при температурі навколишнього середовища [25].

Фторвмісні вуглецеві матеріали типу  $C_xF$  можна одержати шляхом реакції графіту з газом  $F_2$  у присутності невеликої кількості каталізатора, такого як газоподібний галоген або фториди металів. Можна навіть досягти значення  $x = 1,2$  при використанні фторидів металів з високим ступенем окиснення (таких, як  $KAgF_4$ ) в умовах високого тиску газу фтору в безводному HF [26].

Електрохімічне окиснення графіту в розчині електроліту, що містить фтор, також забезпечує утворення  $C_xF$ . Наприклад, у водному розчині HF було одержано  $C_{12}F$ , що містить спільно інтеркальовані молекули HF [27].

Ще можливе утворення  $C_xF$  під час електрохімічного виробництва  $F_2$  в розплаві  $KF \cdot 2HF$ . Просочення твердих фторидів у вуглецевий електрод, як-от LiF, може сприяти утворенню сполук формулою  $C_xF$  [28].

Відомий метод електрохімічного фторування графіту у водному розчині фторводневої кислоти [29, 30], а також в суцільній комірці. Щодо останнього, було випробувано суцільну електрохімічну комірку, що використовує швидкий фторидіонний провідник  $PbSnF_4$  як електроліт [31].

У літературі також відомий метод каталітичного фторування, тобто одержання фторидів графіту при кімнатній температурі за рахунок його обробки газоподібною сумішшю  $F_2$ , HF та летючими фторидами ( $BF_3$ ,  $IF_5$ ,  $ClF_x$ ). Для

збільшення ефективності зв'язування фтору зразки за кімнатної температури були додатково оброблені в чистому газі  $F_2$  [32].

Численні дослідження були проведені за допомогою тонкого налаштування електрохімічного процесу з використанням електродів на основі полімерів [33–35] та різних форм вуглецю [36–38]. Крім того, було запропоновано та вивчено велику кількість вуглецевих матеріалів з огляду їх використання в електроніці [10]. Актуальним завданням сучасних досліджень є покращення їх електрохімічних властивостей.

Також фторвмісні вуглеводні (ФВ) можуть бути джерелом фтору для фторування вуглецевих матеріалів. Наприклад, можна використовувати безводні системи фторування, такі як KF/18-краун-6/ацетонітрил для фторування галогеновмісних матеріалів.

Як правило, інноваційні фторовані вуглецеві матеріали мають гідрофобну поверхню і при цьому зберігають хімічну пасивність та підвищену пористість [12,13].

З огляду на це все, налаштування співвідношення C/F, а саме кількість фтормісних груп, що фіксуються на вуглеці, та підвищення стійкості таких груп має велике значення для приготування фторованих вуглецевих матеріалів різного структурного походження [39-42].

Слід відмітити, що фторування ВМ при високих температурах фторвмісними вуглеводнями (ФВ) є перспективною альтернативою, яку слід розглянути.

## **1.6. Прикладне застосування фторвмісних вуглецевих матеріалів**

До утворення численної кількості фторвмісних сполук ( $CF_x$ ) при фторуванні ВМ призводить ряд причин. З одного боку, це висока реакційна здатність атомів фтору, їх значна електронегативність, а також відносно невеликий розмір, а з іншого – різні алотропні модифікації вуглецю. Безумовно, зв'язування C-F залежить до того ж як від умов реакції, так і від характеру сусідніх атомів.

Різноманітність фторованих вуглецевих матеріалів пояснює їх широке використання. Це стосується всього діапазону вмісту фтору у таких матеріалах, тобто мольного співвідношення F/C або  $x$  у  $CF_x$  [43-50]. Кількість фтору ( $x$ ) в межах 0,05-1 є корисною з огляду на використання в багатьох напрямках.

Нині найбільш перспективними є три напрями, для яких C-F-зв'язок відіграє ключову роль: (1) використання в якості електродних матеріалів у літієвому акумуляторі; (2) матеріали для мікроелектроніки; (3) як мастильні матеріали.

Коли вміст фтору ( $x$ ) низький, тобто перебуває в діапазоні  $0,05 < x < 0,2$ , фторування проявляється як поверхнева функціоналізація, що посилює гідрофобність. З огляду на це, матеріали на основі  $CF_x$  з  $0,05 < x < 0,2$  можуть використовуватися як наповнювачі для відновлення органічних мікрозабруднень, для більш високої адгезії наповнювача до полімеру при одержанні композиційних матеріалів, в якості контейнерів для сильних окисників, для (супер)гідрофобності, у ролі активних або фільтруючих матеріалів в сенсорах, а також в мікроелектроніці.

Щоб використовувати матеріали на основі  $CF_x$  в якості мастильних матеріалів, потрібен більш високий вміст фтору, оскільки саме зв'язки C-F значною мірою беруть участь у формуванні «трибофільму» (крайових мастильних плівок) на поверхні та реорганізацію вуглецевої решітки.

Використання  $CF_x$  в якості матеріалів для електродів в літієвих батареях вимагає також високого вмісту фтору ( $x$  понад 0,5), оскільки зв'язки C-F беруть безпосередню участь в процесах заряд-розряд.

Більшість із цих застосувань відомі давно, але сучасне використання цих матеріалів та детальні дослідження процесів фторування останнім часом викликали неабияку цікавість до  $CF_x$ , особливо з точки зору покращення функціональних властивостей одержаних матеріалів. Для всіх випадків, безперечно, особливості зв'язків C-F є ключовим параметром, який впливає як на хімічну, так і на термічну стійкість, на зносостійкість і трибологічні властивості та на потенціал розряду. Контроль за особливостями формування зв'язків C-F

дозволяє регулювати функціональні властивості матеріалу. Якщо утворення зв'язків C-F призводить до можливості часткового руйнування вуглецевої матриці, такі матеріали можуть потенційно використовуватися в літєвих батареях, або як мастильні матеріали. Якщо утворення зв'язків C-F не сильно впливає на стійкість вуглецевої матриці, то такі матеріали завдяки гідрофобним властивостям можуть використовуватися в адсорбції, або при одержанні (нано)композитів.

Що ж до літєвих батарей, фактично, Li (CF)<sub>n</sub> акумулятор – перша літєва батарея, комерціалізована в 1973 році, яка має чудові властивості, зокрема: велика ємність та густина енергії, висока стабільність, тривалий термін зберігання тощо. Такі батареї отримані за рахунок поєднання найвищої електронегативності фтору та високої стабільності катоду з фториду вуглецю, що до того ж має високу гідрофобність через ковалентні C-F зв'язки.

### 1.7. Характеристика літєвих акумуляторів на основі Li (CF)<sub>n</sub>

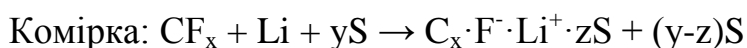
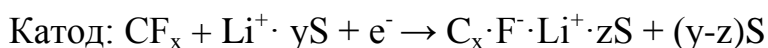
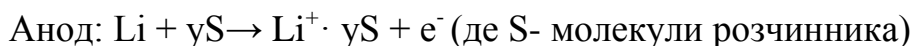
Термодинамічні властивості фториду графіту були отримані в ході досліджень Wood та ін. [51] як функція  $x$  ( $y$  CF<sub>x</sub>) для обчислення електрорушійної сили (ЕРС) комірки Li / (CF)<sub>n</sub>. Досліджуваними зразками були фториди графіту CF<sub>1.125</sub>((CF)<sub>n</sub>) і CF<sub>0.597</sub>((C<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>) та графіт, інтеркальований фтором CF<sub>0.237</sub>(C<sub>4</sub>F), одержаний при кімнатній температурі в присутності HF. Розрахунок ЕРС комірки Li / (CF)<sub>n</sub> був зроблений, виходячи з простої реакції:

$CF_x + xLi \rightarrow C + xLiF$ , в якій LiF і C безпосередньо утворюються без проміжних продуктів [51].

Проте визначення термодинамічних характеристик реальної комірки Li / (CF)<sub>n</sub> показало дещо інший результат [52]. Зниження ентропії в реальній комірці більше, ніж обчислене значення, а зміни ентальпії та вільної енергії Гіббса є меншими. Це говорить про те, що реакція в комірці не призводить до прямого утворення LiF та вуглецю, а продукт розряду є складним. Аналіз продукту

розряду показав, що катод з фториду графіту складається з вуглецю, LiF та органічного розчинника [53,54]. Ці результати говорять про те, що молекули розчинника беруть участь у реакції, тобто катодний продукт, що містить молекули розчинника, визначає електродний потенціал катода з фториду графіту.

На основі термодинамічних даних була запропонована наступна схема реакцій в комірці. Іони літію  $\text{Li}^+$  ніби вводяться у фторовані шари графену і утворюється катодний продукт  $\text{C}_x \cdot \text{F}^- \cdot \text{Li}^+ \cdot z\text{S}$ , який має певну стійкість завдяки сильному зв'язку C-F та високій здатності до сольватації  $\text{Li}^+$ . Продукт розряду,  $\text{C}_x \cdot \text{F}^- \cdot \text{Li}^+ \cdot z\text{S}$ , визначає катодний потенціал і поступово розкладається на вуглець, LiF та розчинник.



Великий екзотермічний ефект при розряді батареї  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  може бути пов'язаний з розкладанням катодного продукту, що виділяє тепло, тобто кристалізацією LiF. Це підтверджується також аналізом того, що кінцевий продукт розряду містить низькокристалічний вуглець, LiF та розчинник [55].

Ємність розряду регулюється хімічним складом, тобто кількістю атомів фтору, приєднаних до основної площини графенових шарів. У фторидів графіту є дві кристалічні форми  $(\text{CF})_n$  та  $(\text{C}_2\text{F})_n$ .  $(\text{CF})_n$  має більшу ємність, ніж  $(\text{C}_2\text{F})_n$ , через більш високий вміст фтору. Ємність розряду  $(\text{CF})_n$  та  $(\text{C}_2\text{F})_n$  була визначена у роботах [56, 57].

Атоми фтору, приєднані до базальної площини, електрохімічно розряджаються. Але ті атоми фтору, які пов'язані з крайовою площиною, як групи  $\text{CF}_2$  та  $\text{CF}_3$ , є стійкими до електрохімічного відновлення.

Було досліджено відмінності ємності розряду у зразках, що були зроблені з різних вихідних матеріалів: природного графіту, нафтового коксу, фторованого коронену,  $C_{24}F_{36}$ , та PTFE. Результати показали, що ємності матеріалів змінюється в ряду: матеріал, отриманий з природного графіту > зразок з нафтового коксу > фторований коронен > PTFE.

Основними факторами, що впливають на потенціал розряду катоду з фториду графіту, є площа поверхні та міжшаровий інтервал у фторованому графені. Фторування вуглецевих матеріалів збільшує площу поверхні фториду графіту шляхом введення фтору в шари графену, частково супроводжуючи розрив зв'язку C-C [58]. Збільшення площі поверхні призводить до збільшення площі електрода, що зменшує густину струму, а потім підвищує потенціал катоду, оскільки розрядження акумулятора відбувається при постійному струмі.

Практичне використання батареї  $Li/(CF)_n$  призвело до комерціалізації акумулятора  $Li/MnO_2$  в 1975 році та літій-іонного акумулятора в 1991 році. В даний час ці батареї застосовуються для багатьох видів електронних пристроїв, гібридних автомобілів, електромобілів тощо.

Проте актуальною залишається розробка батарей з ще вищою ємністю, швидкістю заряду/розряду та високим рівнем безпеки [59].

## Розділ II. Експериментальна частина

### 2.1. Вихідні реактиви і синтез зразків

Для одержання та дослідження фторвмісних вуглецевих матеріалів було обрано гранульоване активоване вугілля (АВ) типу Norit® 830W, що було надано компанією EnergoChemService (офіційний дистриб'ютор Norit® в Україні, exs.com.ua). Активоване вугілля DLC Supra 30 («Supra 30») було обрано як контрольний матеріал для електрохімічних досліджень. Зразки АВ попередньо були оброблені 10%-м розчином HCl та 5%-м розчином Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Мінеральні кислоти та солі, використані в дослідженнях були придбані у компанії Merck. Після попередньої обробки зразки АВ інтенсивно промивали бідистильованою водою, поки промивні води не набували нейтрального рН. Очищені від домішок зразки АВ відфільтровували і сушили на повітрі при 120 °С протягом 12 год.

Фторування АВ проводили при атмосферному тиску в газовій суміші, яка складалась з чистого аргону та фторвмісного вуглеводню (Arkema™ Fogane® HFC) – 1,1,1,2-тетрафторетану (F4) або пентафторетану (F5) [60-62]. Процес газофазного фтороалкілування проводили в проточному корундовому реакторі при температурі від 400 до 800 °С, співвідношення аргон-фторовуглеводень складало 1:1, загальний потік газу становив 50 мл/хв. Аргон високої чистоти (Linde Gas, 99,995 об.%) використовувався як газ-носій. Для очищення від кисню та вологи аргон пропускали через зовнішню колонку з магнієвими стружками, нагрітими до 550 °С. АВ нагрівали до заданої температури в аргоні, потім витримували у фторуючій газовій суміші протягом однієї години при температурі 400, 500, 600, 700 або 800°С. Під контролем за допомогою витратомірів Platon NGX загальна витрата газу фіксувалась на рівні 50 мл/хв. Потім реактор охолоджували до 350 °С. При цій температурі подача реакційної суміші припинялася, і через реактор пропускали аргон, поки піч не охолоджувалась до

30°C. Ця процедура мала на меті видалити фізично поглинені фторовуглеводні та HF. Після охолодження, гранульований фтороалкільований АВ, промивали бідистильованою водою, сушили на повітрі при 120°C і поміщали в бюкс для зважування, який зберігали у вакуумному ексікаторі над CaCl<sub>2</sub>. Синтезовані фторовмісні зразки АВ позначали як АВ-F4-*T*, або АВ-F5-*T*, де *T* – температура фторування.

## **2.2. Методи дослідження властивостей вуглецевих фторвмісних матеріалів**

### **2.2.1 Елементний аналіз**

Вміст у досліджуваних зразках таких елементів, як-от: вуглець (C), водень (H), азот (N), сірка (S) визначали за допомогою елементного CHNS-аналізу. Цей метод дав можливість достатньо чітко та надійно визначити не лише хімічний склад зразків, а й оцінити їх чистоту.

Дана методика ґрунтується на спалюванні зразка, що проводиться безпосередньо у спеціальному приладі – елементному аналізаторі. Для одержання достовірних результатів необхідно видалити із зразків сторонні домішки і вологу. Оскільки кількість кожного елемента виражається у відсотках від ваги вихідного зразка, точне зважування є обов'язковою умовою. Щоб отримати гомогенні зразки, досліджувані зразки АВ піддавали сушці до сталої ваги, а потім дуже тонко розмелювали. Визначення вмісту елементів проводили на інструменті PerkinElmer Series II 2400. Система Series II 2400 дала можливість повністю автоматизувати CHNS-аналіз, адже навіть введення маси наважки досліджуваної речовини відбувалося автоматично з використанням ультрамікротерезів за допомогою спеціального інтерфейсу.

Під час спалювання зразка виділяється певна суміш газів, що містить елементи C, H, N і S. Після цього застосовують метод газової хроматографії до

даної газової суміші, щоб визначити відсоткове співвідношення елементів у вихідному зразку. Величезною перевагою, безумовно, є те, що визначення кількості C, H, N і S можна проводити одночасно.

Аналізатор 2400 Series II дозволив зменшити час аналізу за рахунок оптимізації та мінімізації часу між аналізами, а також скорочення часу підготовки приладу до роботи. Калібрування проводилось методом множинної лінійної регресії, на основі одного стандарту.

Визначення вмісту фтору в зразках проводили за спеціально розробленою методикою. Наважку фторованого АВ (0,2-0,3 г) розчиняли при нагріванні у розплаві, який складався з NaOH і NaNO<sub>3</sub>. Гомогенний розплав після охолодження розчиняли у бідистильованій воді і доводили рН середовища до 2-3 [63,64]. Вміст фтору в одержаних розчинах визначали шляхом потенціометричних вимірювань за допомогою внутрішнього потенціометра, побудованого за допомогою підсилювача електромережі LMC6001 AIM (Texas Instruments) та оснащеного фтор-селективним електродом (ELIS 131F, ТОВ “Меа-провідне обладнання”). Відносна стандартна похибка методу нижче 5%.

### **2.2.2 Дослідження морфології поверхні вуглецевих фторвмісних матеріалів**

Дослідження морфології поверхні проводили з використанням скануючого електронного мікроскопу Carl Zeiss EVO-50, що працює при 20кеВ.

Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа полягає в тому, що сфокусований електронний промінь, сканує ділянку зразка, внаслідок чого з поверхні емітуються вторинні та пружно-відбиті електрони. Власне, саме сигнали цих типів електронів фіксуються обробляються і направляються на синхронізовану розгортку монітора, утворюючи зображення поверхні в різних режимах. Ширина скануючої зони визначає величину збільшення зображення. Крім вторинних та пружно-відбитих електронів, аналізуються ще інші сигнали від

інших детекторів, які знаходяться навколо камери мікроскопа. Скануючий електронний мікроскоп Carl Zeiss EVO-50 працював в режимі вторинних електронів (secondary electrons, SE), що за своєю природою є низькоенергетичними (<50 eV). Вони виходять з приповерхневого шару зразка товщиною до 10 нм під дією падаючого високоенергетичного електронного променя (2-30 keV). Реєстрація вторинних електронів за допомогою SE-детектора дозволяє з високою роздільною здатністю досліджувати морфологію поверхні зразка. У даній роботі мікрофотографії вихідного і фторованих зразків АВ, одержані методом SEM були використані з метою проаналізувати насамперед чи призводить фторування АВ з використанням фторвмісних вуглеводнів до істотних морфологічних змін поверхні, а також чи відбувається рівномірне фторування зовнішньої і внутрішньої поверхні (мікро- і мезопористості) АВ.

### **2.2.3 Вивчення будови поверхневого шару вуглецевих фторвмісних матеріалів**

Хімія поверхні контролювалася за допомогою **інфрачервоної спектроскопії порушеного повного відбиття (ATR FTIR)** з перетворенням Фур'є на ІЧ-спектрометрі Shimadzu Prestige 21 з приставкою Pike Miracle ZnSe ATR. Спектри FTIR ATR реєструвалися з використанням спектра кристалу ZnSe в якості фону. Спектри ATR були усереднені близько за 1000 сканами, зібраних з роздільною здатністю  $1\text{cm}^{-1}$ . В ході дослідження було одержано достатню кількість ATR FTIR спектрів для зразків серії АВ-F4 і АВ-F5, що були синтезовані при різних температурах. Результати дали змогу зафіксувати перерозподіл інтенсивностей смуг поглинання, які відповідають типовим фторвмісним і кисневмісним поверхневим групам, а також оцінити відносну зміну концентрації кисневмісних поверхневих груп і будову поверхневого шару у зразках.

Хімічний стан і властивості прищепленого фтору аналізували з використанням **твердотільного ЯМР  $^{19}\text{F}$**  під магнічним кутом обертання

( $^{19}\text{F}$ -ssNMR). Зразки подрібнювали у порошок і поміщали у ротори зовнішнього діаметру 2,5 мм. Спектри ЯМР  $^{19}\text{F}$  були отримані за допомогою спектрометра Bruker Avance, що працює на резонансній частоті 564,68 МГц  $^{19}\text{F}$  (600 МГц за 1 год) після одного імпульсного збудження (довжина імпульсу 2,5 мкс) під магнічним кутом обертання 22-224 кГц та роз'єднання 50 ГГц 1Н при температурі 25 °С. Всі спектри були оброблені за допомогою програмного забезпечення Topspin (Bruker) без розширення ліній. Окремо вимірювали  $^{19}\text{F}$ -фоновий сигнал (порожній ротор) і невеликий сигнал від ротора віднімали від усіх зразків. Віднесення спектрів здійснювали відносно  $\text{CFCl}_3$ , використовуючи сигнали, отримані ззовні від кристалічної флуфенамінової кислоти ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_2$ ).

Вивчення будови фторовмісних груп і хімічного стану фтору на поверхні вуглецевих матеріалів проводили з використанням методу **рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS)**. Використання цього методу дало можливість вивчати особливості прищеплення фторовмісних груп до поверхні АВ, внаслідок фтороалкілювання.

Рентгено-фотоелектронні спектри одержувалися при температурі навколишнього середовища. Дослідження виконувалися за допомогою електронного спектрометра SPECS, оснащеного аналізатором PNOIBOS 100 SCD та монохроматичним джерелом рентгенівських променів. Загальний спектр одержували з використанням приладу SPECS при енергії переходу 70 еВ, при цьому окремі найбільш інтенсивні ділянки загального спектру знімали при 20 еВ. Базовий тиск в аналізованій камері становив  $5 \times 10^{-10}$  мбар ( $2 \times 10^{-8}$  мбар під час вимірювань). Всі спектри були одержані зі збудженням  $\text{AlK}\alpha$  при 200 Вт. Дані були проаналізовані за допомогою програмного забезпечення SpecsLab2 Casa XPS (Casa Software). Базисні лінії типу Shirley та Tougaard використовувались для всіх. Спектрометр був відкалібрований з використанням піків, які відносяться до Ag 3d-електронів.

Зважаючи на те, що енергія зв'язку є функцією хімічного оточення елемента, тобто залежить від валентності елемента та від лігандів, що оточують

цей елемент, можливості метода не обмежуються тільки хімічним аналізом. Використовуючи сполуки-стандарти, легко можна охарактеризувати хімічний стан певного елемента. В процесі дослідження саме метод рентгено-фотоелектронної спектроскопії допоміг з'ясувати, які форми фтору у фторвмісних групах на поверхні АВ. Дуже висока поверхнева чутливість метода зумовлена тим, що кінетична енергія електронів, що випромінюються, повинна бути меншою за енергію фотонів, а електрони з енергією до 1500 еВ можуть вилітати з глибини не більш 10нм від поверхні.

В рамках **термогравіметричного аналізу (ТГА)** здійснюється автоматична реєстрація зміни маси зразка в залежності від температури або часу. Результатом аналізу є ТГ-криві, що будуються у координатах маси наважки—температура або маси наважки—час. Для інтерпретації результатів ТГ-аналізу необхідна обробка ТГ-кривих. Зокрема, похідна від ТГ-сигналу (швидкість зміни маси), яка надається кривою ДТГ (диференціальний термогравіметричний аналіз), дозволяє встановити момент часу або температуру, при якій зміна ваги відбувається найшвидше.

В ході роботи за допомогою термогравіметричного аналізу визначали термодесорбційні властивості фторвмісних вуглецевих матеріалів за різних температур. Зокрема визначали термічну стійкість і вміст поверхневих груп АВ, температурні інтервали їх стійкості. Зразки масою 50 мг нагрівали в установці (рис. 2.1) в атмосфері аргону від 30 до 1200°C, причому швидкість нагріву становила 10°C/хв.

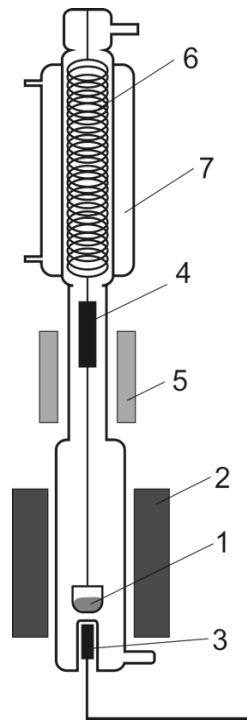


Рис. 2.1. Схема термогравіметричного аналізатора для дослідження активованого вугілля:

1 – зразок; 2 – термопрограмована піч; 3 – термопара; 4 – феритовий стрижень; 5 – соленоїд; 6 – вольфрамова пружина; 7 – термостатований корпус.

Пружина (6), що розташована в скляному корпусі, що термостатується (7), змінює свою довжину за рахунок зміни маси зразка (1). При цьому відбувається переміщення феритового стрижня (4), яке викликає зміну індуктивності соленоїда (5). За допомогою трубчатої печі (2), температура зразка змінюється та вимірюється за допомогою термопари (3). Конструкційні особливості установки дозволяють проводити аналіз зразка як у заданій атмосфері, так і у вакуумі. Відхідні гази направляються до ІЧ-спектрометра для вимірювання поглинання продуктів десорбції в ІЧ-діапазоні. Збір даних термодатчика, сигналу ІЧ-спектрометра, частоти коливального контуру здійснюється за допомогою аналого-цифрового перетворювача та записується комп'ютером.

## 2.2.4 Вивчення структурно-сорбційних параметрів вуглецевих фторовмісних матеріалів

Ізотерми адсорбції та десорбції азоту вимірювали на аналізаторі Quantachrome Autosorb-6 при температурі  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Текстульні параметри визначалися за допомогою звичайного програмного забезпечення, що надається для аналізатора ASWin 2.0. В ході дослідження ізотерми адсорбції та десорбції азоту дали можливість оцінити такі структурно-сорбційні параметри фторованих АВ: питома площа поверхні, визначена методом Брунауера-Еммета-Теллера ( $S_{\text{BET}}$ ), поверхня мікропор ( $S_{\text{mic}}$ ) і поверхня мезопор ( $S_{\text{mes}}$ ), їхнє співвідношення ( $S_{\text{mic}}/S_{\text{mes}}$ ), загальний сорбційний об'єм пор ( $V_{\text{tot}}$ ), об'єм мікропор, визначений за рівнянням Дубініна-Радускевича ( $V_{\text{DR}}$ ), об'єми мікропор ( $V_{\text{mic}}$ ) і мезопор ( $V_{\text{mes}}$ ), визначені з ізотерми  $t$ -методом, а також їхнє співвідношення ( $V_{\text{mic}}/V_{\text{mes}}$ ).

Для визначення розподілення пор за розмірами (РПП) було використано метод DFT (QSDFT) [65]. Зокрема, РПП для вихідного АВ і фторованих зразків були отримані з моделювання ізотерм в рамках рівноважної моделі QSDFT із застосуванням QSDFT- $\text{N}_2$ -carbon при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що засновано на моделі щілиноподібних/циліндричних пор.

## 2.2.5 Електрохімічні вимірювання

Гранульовані зразки вихідного і фтороалкільованого АВ подрібнювали в агатовій ступці протягом 10 хв, після цього робочий електрод суперконденсатора готували змішуванням вуглецевого матеріалу (95 мас.%) із сполучною речовиною-полівініліденфторидом (PVDF, 5 мас.%) та ізопропіловим спиртом. Після перемішування суміш доводили до консистенції пасти, яку наносили на платинову сітку  $\sim 0,25\text{ cm}^2$  для утворення тонкого шару. В електроді загальна маса вуглецевого матеріалу не перевищувала 10 мг. Другий електрод був виготовлений аналогічно, проте площею щонайменше в 100 разів більшою. Після висихання

електроди вставляли у кварцову скляну комірку і піддавали термодесорбції у вакуумі. Безпосередньо у вакуумних умовах комірку заповнювали 30 мас.% водним розчином КОН у якості електроліту, герметично закривали та зберігали при кімнатній температурі протягом 2 діб. Під час наступних вимірювань через комірку пропускали постійний струм. При цьому він був нормалізований до маси вуглецевого матеріалу робочого електрода і становив  $\sim 0,1 \text{Ag}^{-1}$ . Циклічні вольтамперограми для електрохімічних комірок реєструвались зі швидкістю зміни напруги  $0,01 \text{Вс}^{-1}$ . Під час циклів зарядки-розряду напруга змінювалася в межах від 0 до 1В. Більше того, були проведені відповідні вимірювання як з позитивною, так і з негативною поляризацією електрода.

### III. Експериментальна частина

Завданням даної роботи були синтез та дослідження властивостей фторвмісних вуглецевих матеріалів з метою створення на їх основі вуглецевих електродів зі збільшеною ємністю, що практично можуть бути застосовані для суперконденсаторів. Особливо важливим було дослідження ефективності фтороалкілювання в залежності від умов, а також вивчення фізико-хімічних властивостей одержаних фторвмісних матеріалів.

Фтороалкілювання ВМ, що полягає у піролізі ФВ на гранульованому АВ типу Norit® за помірних або високих температур, є унікальним способом, адже не вимагає активації плазмою, фотонами і не потребує хімічно агресивних або отруйних речовин. Для визначення ефективності такого методу були поставлені наступні завдання:

1. Встановити оптимальну температуру фтороалкілювання шляхом проведення комплексного елементного аналізу синтезованих зразків.
2. Проаналізувати морфологічні зміни поверхні у зразках після модифікування.
3. Вивчити будову поверхневого шару вуглецевих фторвмісних матеріалів.
4. Визначити структурно-сорбційні параметри фторованих АВ.
5. Приготувати електрод з використанням синтезованих зразків та провести електрохімічні вимірювання, зокрема випробування заряду-розряду та вимірювання ємності, а також відповідні дослідження як з позитивною, так і з негативною поляризацією електрода.

### 3.1 Визначення оптимальної температури фтороалкілювання

Модифікування АВ проводили при температурах 400, 500, 600, 700 та 800 °С. Ефективність фторування перевіряли, проводячи CHNS-аналіз, а також визначаючи вміст фтору потенціометричним методом з використанням фтор-селективного електроду.

Дані CHNS-аналізу та вмісту фтору в зразках наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Зведені результати по кількісному аналізу зразків серій АВ-F4-*T* і АВ-F5-*T* при модифікуванні АВ за різних температур

Зразок	Елементний склад, ат%						Зольність (мас. %)
	С	Н	N	S	<sup>a</sup> О	F	
АВ	94.6	0.7	0.3	0.2	4.2	0	2.0
АВ-F4-400	94.6	0.6	0.3	0.1	4.0	0.4	2.0
АВ-F4-500	95.0	0.4	0.2	0.1	3.8	0.5	1.5
АВ-F4-600	92.0	0.5	0.2	~0	3.6	3.7	1.2
АВ-F4-700	94.3	0.3	0.3	0	3.7	1.4	1.0
АВ-F4-800	92.2	0.4	0.2	~0	3.9	3.3	0.9
АВ-F5-400	95.9	0.7	0.3	0	2.9	0.2	2.0
АВ-F5-500	95.1	0.6	0.2	0	3.2	0.9	1.7
АВ-F5-600	90.9	0.5	0.3	0.1	3.8	4.4	1.7
АВ-F5-700	92.1	0.3	0.2	0	3.9	3.5	1.2
АВ-F5-800	92.1	0.5	0.2	~0	4.0	3.2	0.8

<sup>a</sup>Розраховується за різницею між загальною масою вибірки, виправленою на вміст золи у кожному зразку, та загальною масою, виявленою за допомогою CHNS-аналізу.

Дані, наведені в таблиці 3.1. свідчать, що отримані фторовмісні зразки АВ містять від 0,36 до 4,4 ат.% фтору. Після фторування вміст золи, сірки та азоту в зразках зменшується в два рази і більше.

На рис. 3.1. представлена нелінійна залежність концентрації фтору ( $C_F$ ) від температури обробки.

Одержані результати щодо вмісту фтору в зразках дозволили обрати оптимальну температуру фторування. Для зразків серії АВ-F4 залежність має яскраво виражений максимум в температурному інтервалі 600-700°C. За цих температур до поверхні АВ відбувається прищеплення 2-3 ммоль/г фтору. Для зразків серії АВ-F5 максимальний вміст фтору в зразках не перевищує 2 ммоль/г. Вже при 600°C спостерігається певне насичення і при подальшому підвищенню температури фторування, вміст фтору в зразках не зростає.

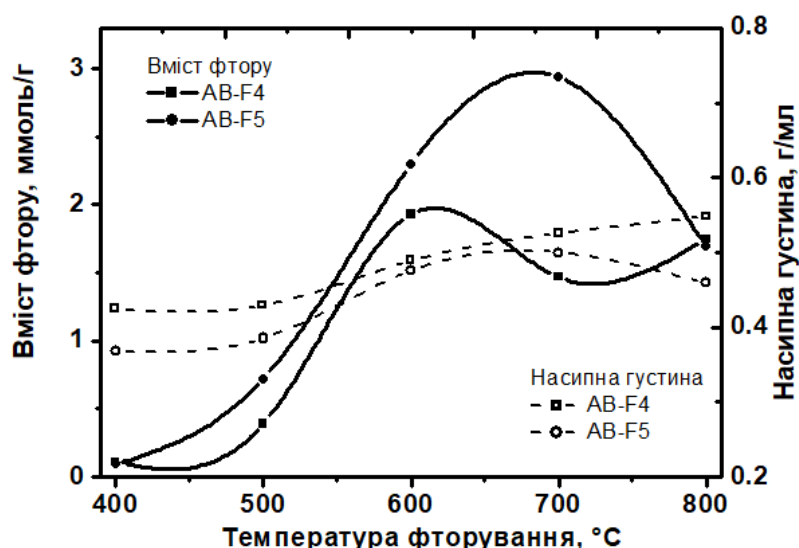


Рисунок 3.1. Залежність вмісту фтору та насипної густини зразків АВ від температури фторування

Слід відмітити, для всіх зразків спостерігається деяке зменшення ефективності фторування при температурі фторування вище 700 °C. Цей факт можна пояснити переважним розкладанням вже сформованих фторвмісних груп

за високих температур. Фторування за низьких температур із використанням F4 або F5 є значно менш ефективним, до поверхні АВ прищеплюється до 1 ммоль/г фтору. Разом з тим, насипна густина модифікованих АВ зростає при підвищенні температури обробки, як видно для зразків серій АВ-F4 та АВ-F5. Зростання насипної густини можна пояснити заповненням поруватої структури та об'єму між графеновими шарами вуглецевого матеріалу фторовмісними частинками за механізмом інтеркаляції.

### 3.2. Морфологія поверхні вуглецевих фторвмісних матеріалів

Мікрофотографії вихідного і фторованих зразків АВ, одержані методом SEM, наведені на рис. 3.2.

Як видно, фторування АВ з використанням ФВ не призводить до видимих морфологічних змін поверхні. Макропори і великі канали, наявні в структурі вихідного АВ, зберігаються після газофазного фторування практично в незмінному вигляді, що вказує на залучення внутрішньої поверхні (мікро- і мезопористості) у реакцію фторування.

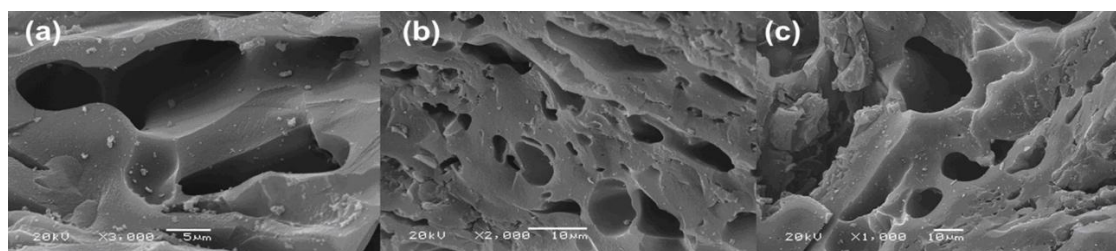


Рисунок 3.2. SEM мікрофотографії (а) вихідного АВ, (б) АВ-F4-600 та (в) АВ-F5-600

### 3.3 Будова поверхневого шару вуглецевих фторвмісних матеріалів

#### 3.3.1 Дослідження поверхневих груп методом інфрачервоної спектроскопії порушеного повного відбиття (ATR FTIR)

Для АВ, фторованого з використанням F4 і F5, за будь-яких температур було зафіксовано перерозподіл інтенсивностей смуг поглинання, які відповідають типовим кисневмісним поверхневим групам (рис. 3.3, табл. 3.2).

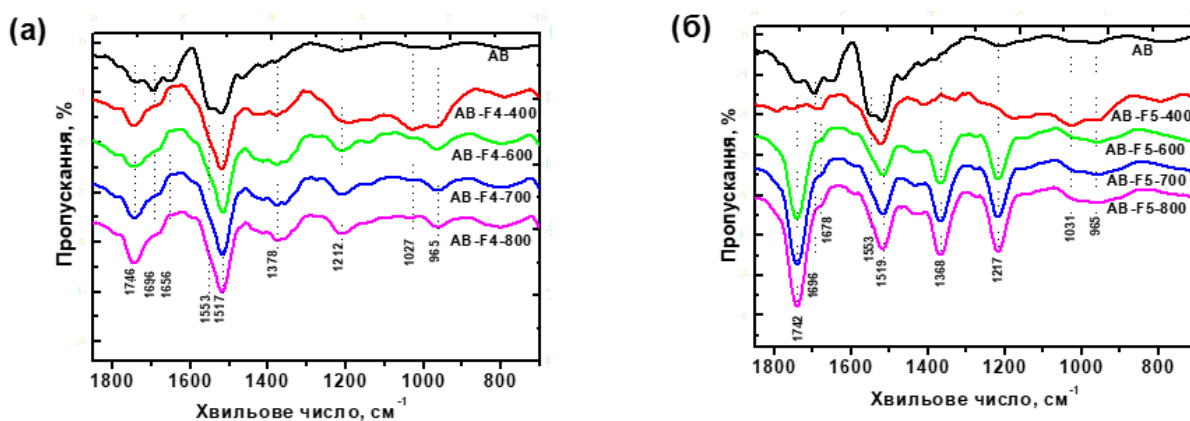


Рисунок 3.3. ATR FTIR спектри для зразків серії АВ-F4 (а) і АВ-F5 (б).

У FTIR ATR спектрах вихідного АВ і зразків серії АВ-F4 смуги коливань є типовими для вуглецевих матеріалів (рис. 3.3 (а)). Поглинання в діапазоні 1164-930  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням  $\nu(\text{C-C})$  і  $\delta(\text{C-H})$  вуглецевої матриці. Пік при 1212 (1217)  $\text{cm}^{-1}$  відноситься до коливань  $\nu(\text{C-OH})$  карбоксильних або фенольних груп. Загалом, цей діапазон для вихідного АВ має багато розділених піків, очевидно, через низький вміст груп цього типу і, можливо, через більш високу впорядкованість вуглецю вихідного зразку АВ. З іншого боку, в області 1333-1478  $\text{cm}^{-1}$ , де проявляються скелетні коливання  $\nu(\text{C=C})$  і  $\delta(\text{CH}_2)$ , вихідний зразок АВ демонструє найбільш інтенсивне поглинання. Для діапазону

1630-1835  $\text{cm}^{-1}$  реєструються скелетні коливання, які належать піроновій і хромоновій структурам і обумовлені коливаннями C=O груп, спряжених з C=C зв'язками вуглецевої матриці. Однак, смуги  $\nu(\text{O-H})$  фенольних груп для АВ (при 1212 або 1217  $\text{cm}^{-1}$ ) є більш інтенсивними. Виходячи з одержаних даних, можна зробити висновок, що вихідний АВ містить невелику концентрацію кисневмісних поверхневих груп і, можливо, має більш впорядковану (графітизовану) структуру. Для АВ, обробленого F4, при всіх температурах спостерігається різке зменшення інтенсивності смуг, характерних для кисневмісних груп, але для зразка, фторованого при температурі 400 °С, вміст ангідридних груп дещо збільшується. Ймовірно, фенольні групи беруть участь в реакції фторування, як це було зафіксовано раніше при вивченні газофазного хлорування АВ. Карбоксильні групи при цій температурі можуть перетворюватися в ангідридні групи, які є термічно стійкими за температур менших, ніж 400 °С, і виявляють найнижчу реакційну здатність в реакції фторування. Ще однією причиною виникнення ангідридних груп є часткове окиснення зразка після фторування.

У FTIR ATR спектрах АВ, фторованого за допомогою F5 (рис. 3.3 (б)), при 400 °С спостерігається дуже сильне зменшення смуг поглинання, пов'язаних з фенольними і карбоксильними групами, і невелике зменшення смуг поглинання ангідридних груп. При фторуванні за температури 600 і 800 °С спостерігається збільшення інтенсивності смуг поглинання, які характерні для фенольних і карбоксильних груп, а також невелике зниження інтенсивності сигналу в області поглинання ангідридних груп. Для зразків цієї серії при температурах 600-800 °С реєструється дуже інтенсивна смуга коливань при 1212 (1217)  $\text{cm}^{-1}$ , що характерно для  $\nu(\text{O-H})$  фенольних груп. Однак можна припустити, що цей сигнал також містить смугу поглинання (1225  $\text{cm}^{-1}$ ) зв'язків C-F, яка, однак, не може бути виділена через їхню безпосередню близькість.

Таблиця 3.2. Типові смуги поглинання функціональних груп АВ у FTIR ATR спектрах

Положення піку (см <sup>-1</sup> )	Група	Структура [10, 11]
965	$\delta(=CR-H)$ , $\delta(=CH_2)$ , $\delta(C=C)$ , $\nu_o(COO)$	-C=CH для 1,4 транс-конфігурація, вінільні та карбоксильні групи
1027(1031)	$\nu(C-N)$ , $\nu(=C-O-C)$ , $\nu_o(CCO)$ , $\nu(CO-O-CO)$	Поверхневі хромени і пірони; ефірні й ангідридні групи
1212(1217)	$\nu_s(C-F)$ , $\nu_s(C-OH)$	CF <sub>x</sub> і фенольні групи
1368(1378)	$\delta_i(O-H)$ , $\nu_{as}(C-F)$ , $\delta_i(CH_3)$ and $\delta_i(CH)$	фенольні і карбоксильні групи, CF <sub>2</sub> і CF <sub>3</sub> , метиленові групи
1517(1519)	$\nu(C=C)$ , $\nu_s(C-O)$ , $\nu(C=N)$	ароматичні кільця
1553	$\nu(C=C)$	бензольні кільця
1656(1678)	$\nu(C=C)$ , $\nu_{as}(C=O)$	карбонільні, піронові, хроменові групи
1696	$\nu(C=N)$ , $\nu(>C=O)$	амідні та карбонільні групи
1742(1746)	$\nu(C=O)$	карбоксильні та карбонільні групи

Скорочення:  $\nu$  - валентні;  $\delta$  - деформаційні;  $as$  - асиметричний;  $s$  - симетричний;  $o$  і  $I$  - поза площиною і в площині.

Таким чином, для зразків АВ-F5, як і в разі серії АВ-F4, інтенсивності коливання фенольних груп зменшуються з температурою і спостерігається сильне зменшення інтенсивності коливань ангідридних груп для зразків, фторованих при 400 і 800 °С. Також важко виділити явні смуги коливання С-F, до яких можна віднести смугу коливання при 1225 см<sup>-1</sup>. Ще однією характерною ознакою є практично повне зникнення піків, які відповідають поглинанню  $\nu(\text{OH})$  фенольних груп, у випадку зразків, фторованих при 800 °С. Це, зокрема, означає, що формування фенольних груп в результаті постокиснення фторовмісних зразків є ускладненим.

Збільшення інтенсивності поглинання в області 1735-1755 см<sup>-1</sup> може бути зумовленим не зростанням вмісту ангідридних груп, а виникненням кінцевих груп С=CF<sub>2</sub>. Якщо це припущення правильне хоча б частково, то утворення С=CF<sub>2</sub> груп можна пояснити прищепленням і наступним дегідрофторуванням частини фторалкільних груп. Смуги середньої і слабкої інтенсивності при 1368 (1378) см<sup>-1</sup> також можуть бути віднесені до поглинання С=CF<sub>2</sub> груп. Смуга при 1212 (1217) см<sup>-1</sup> може відповідати валентним коливанням зв'язків С-F, сформованих на поверхні АВ внаслідок приєднання фторуючих реагентів.

### **3.3.2 Аналіз хімічного стану і властивостей прищепленого фтору з використанням твердотільного ЯМР <sup>19</sup>F**

Фторовані АВ було досліджено методом ЯМР (рис. 3.4 (а) та 3.4 (б)). Основні сигнали спектрів для зразків, одержаних за різних температур, були розшифровані і кожен спектральний зсув ( $\delta$ ) був віднесений до певної поверхневої функціональної групи (рис. 3.4 (в)). Сигнал (а) при -241 ppm може бути віднесений до груп -CH<sub>2</sub>F\* [12]. Ці групи можуть розміщуватися в будь-якому місці матриці та розташовуватися на краях графенових шарів. Сигнал (б) при -227 ppm відноситься до >CH-F\* груп або «ароматичного» фтору. Формуючи

циклічну структуру, групи  $-\text{CF}_2-$  і  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  мають сигнал (c) при  $-103$  ppm. Сигнали (d) в діапазоні від  $-64$  до  $-99$  ppm пов'язані із групами  $-\text{CF}_3$  та  $=\text{CF}_2$ .

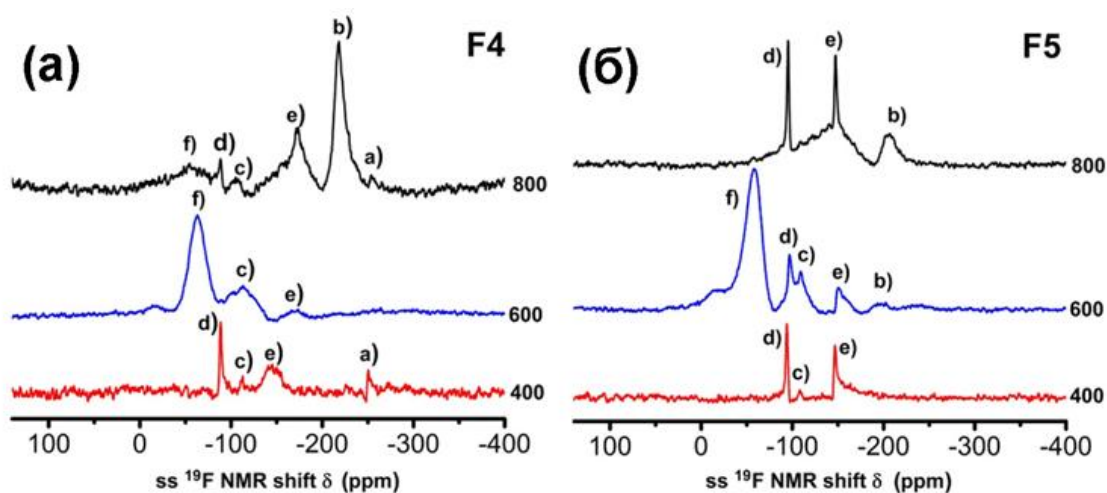


Рисунок 3.4.  $^{19}\text{F}$  ss-ЯМР спектри зразків серії АС-F4 (а) і АС-F5 (б), ймовірні F-вмісні поверхневі групи за даними  $^{19}\text{F}$  ss-ЯМР (в).

Групи  $-\text{CF}_3$  або  $-\text{CHF}_2$ , які з'єднані одним кінцем з вуглецевою матрицею і вільно обертаються навколо зв'язка, а також  $-\text{CHF}_2^*$  і  $-\text{CF}_2-$  групи дають сигнал в  $-137$  ppm (e). Сигнал (f), зареєстрований між  $-50$  і  $-100$  ppm, належить групам  $-\text{CF}_3$  у сильно фторованих ділянках країв вуглецевої матриці. Для обох серій АС-F4 і АС-F5 основний внесок у загальний спектр ЯМР дають групи  $-\text{CF}_3$  (рис. 3.4 (а) та 3.4 (б)).

В спектрах  $^{19}\text{F}$  ss-ЯМР серії AC-F5 (рис. 3.4.(б)) сигнали (a), (b), (d), (e) можуть відповідати тетра- і пентафтороалкільним поверхневим групам, виникнення яких можливе при реакції фторовуглеводню з поверхневими ОН-групами. В умовах термічного або окисно-відновного піролізу також можуть перебігати реакції перебудови та дегідрофторування вихідних молекул фторовуглеводнів. Фрагменти  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2$  та  $-\text{CF}=\text{CF}_2$  можуть приєднуватися до вуглецевої матриці з утворенням місткових структур (рис. 3.4, сигнали (c, b, d)). Для зразків з найбільшим вмістом фтору передбачається формування високофторованих ділянок шляхом прищеплення залишків фторовуглеводню (рис. 3.4, сигнал (f)).

Отже, для зразків АВ, фторованих при  $400^\circ\text{C}$ , в ЯМР спектрі присутні невеликі за інтенсивністю сигнали від  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{F}$ ,  $-\text{CHF}_2$  і  $-\text{CF}_2-$  груп. Для зразків AC-F4-600 і AC-F5-600 інтенсивність сигналів в ЯМР спектрі істотно зростає, причому найбільший вміст на поверхні АВ мають  $-\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2-$  і  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  групи. Для зразків AC-F4-800 і AC-F5-800 найбільший вміст на поверхні поряд із  $-\text{CF}_3$  мають  $=\text{CF}_2$  і  $>\text{CH}-\text{F}$  групи. Із зростанням температури фторування від  $400$  до  $600^\circ\text{C}$  збільшується кількість прищеплених фторовмісних груп, які є великими частинами молекули фторовуглеводню (наприклад,  $-\text{CHF}-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$  та ін.). При подальшому збільшенні температури до  $800^\circ\text{C}$  значну частку фторовмісних груп становлять групи типу  $-\text{CH}_2\text{F}$ ,  $-\text{CH}-\text{F}$ ,  $\text{Ar}-\text{F}$  які утворюються з продуктів термолізу молекул F4 або F5 в газовій фазі, а також з продуктів термолізу F4 або F5 на поверхні АВ.

Таким чином, результати ЯМР спектроскопії підтверджують фторування поверхні АВ з утворенням ковалентно закріплених атомів фтору та фторовмісних груп. В результаті такого фторування на поверхні за помірних ( $400-600^\circ\text{C}$ ) температур утворюються фторалкільні групи. Ці групи практично неможливо одержати при фторуванні вуглецевих матеріалів за допомогою молекулярного фтору, або фторидів.

Більше того, дані спектроскопії  $^{19}\text{F}$  ss-ЯМР дають можливість візуалізувати термічну трансформацію фторвмісних груп. Відповідно до джерел [66,67], функціоналізація ребер графеноподібних площин і супутні структурні перебудови, викликані температурою, наприклад дегідрофторування, типовий шлях для органічних фторидів і фтороеластомерів. Дегідрофторування НФС – це термодинамічно найкраща реакція, яка супроводжується прищепленням будь-яких фторвмісних груп на поверхню вуглецевої матриці. Піроліз НФС над носієм АВ та каталітичний гідрогеноліз [68] відбуваються вище  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . На рисунку 3.5 зображені ймовірні реакції, які можуть перебігати в умовах фторалкілювання поверхні АВ.

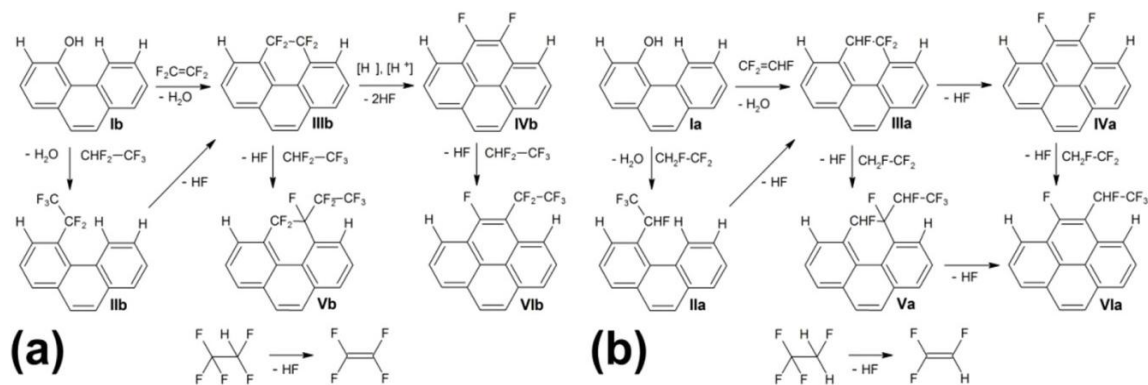


Рисунок 3.5. Схема реакцій, які можуть перебігати в умовах фторалкілювання поверхні АВ за участі  $\text{C}_2\text{HF}_5$  (a) і  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$  (b).

В умовах піролізу НФС може втрачати HF, що призводить до утворення ненасичених молекул  $\text{C}_2\text{F}_4$  і  $\text{C}_2\text{HF}_3$ . Вони можуть реагувати з полієновими фрагментами на краях графеноподібних шарів АВ, починаючи перегрупування і циклізацію. Неважко припустити, що один і той же процес може поєднувати найближчі графеноподібні шари. Це супроводжується збільшенням числа зв'язків, як між різними графеноподібними шарами, так і всередині графітових мікрокристалітів, що призводить до збільшення об'ємної густини  $\gamma$  і зростання механічної міцності.



### 3.3.3 Вивчення будови фторовмісних груп і хімічного стану фтору на поверхні ВМ методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS)

На рисунку 3.6 наведено РФЕ-спектри зразків серії АВ-F4 та частину спектру для F1s електронів на прикладі зразка АВ-F4-400. В загальному спектрі (рис. 3.6 (а)) є три помітні піки, які відповідають вуглецю (близько 285 еВ), кисню (530-535 еВ) і фтору (682-690 еВ).

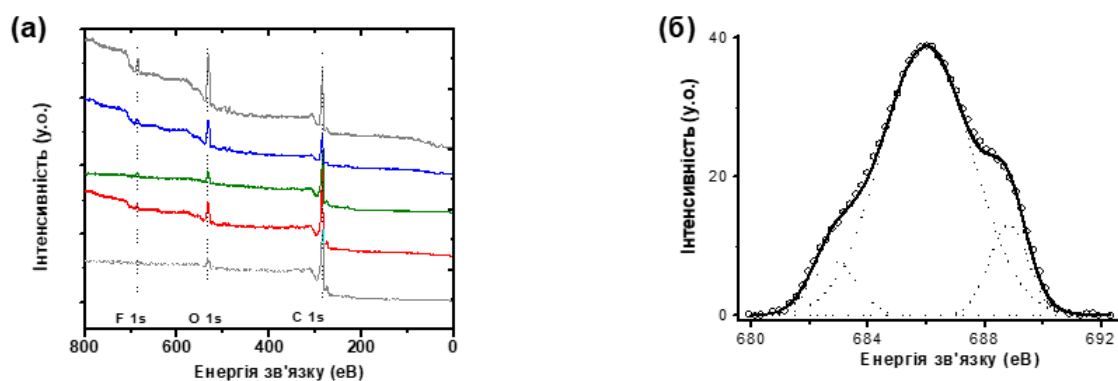


Рисунок 3.6. РФЕ-спектри для зразків серії АВ-F4 (а) і частина спектру для F1s електронів зразка АВ-F4-400 (б).

Для всіх фторованих зразків АВ сигнал F1s електронів має три складові: найбільша за вмістом форма при 686,0 еВ і дві невеликі за вмістом форми – при 682,8 і 688,8 еВ (рис. 3.6.(б)). Найбільша за вмістом форма з енергією зв'язку 686,0 еВ відноситься до, так званого, напівіонного фтору. Форма з центром при 682,8 еВ є іонним фтором, а форма при 688,8 еВ відповідає ковалентному фтору. Таким чином, дані РФЕС підтверджують прищеплення фторовмісних груп до поверхні АВ з утворенням різних форм фтору.

### 3.3.4 Термодесорбційні властивості фторалкільованого активованого вугілля

Визначення термодесорбційних властивостей досліджуваних зразків показали, що типові температурні залежності втрати маси (рис. 3.7. (a)) при піролізі в проточній атмосфері аргону характеризуються загальним ефектом близько 10 мас.%. У таблиці 3.3 порівнюються числові значення втрати маси для досліджуваних зразків в обраних діапазонах температур.

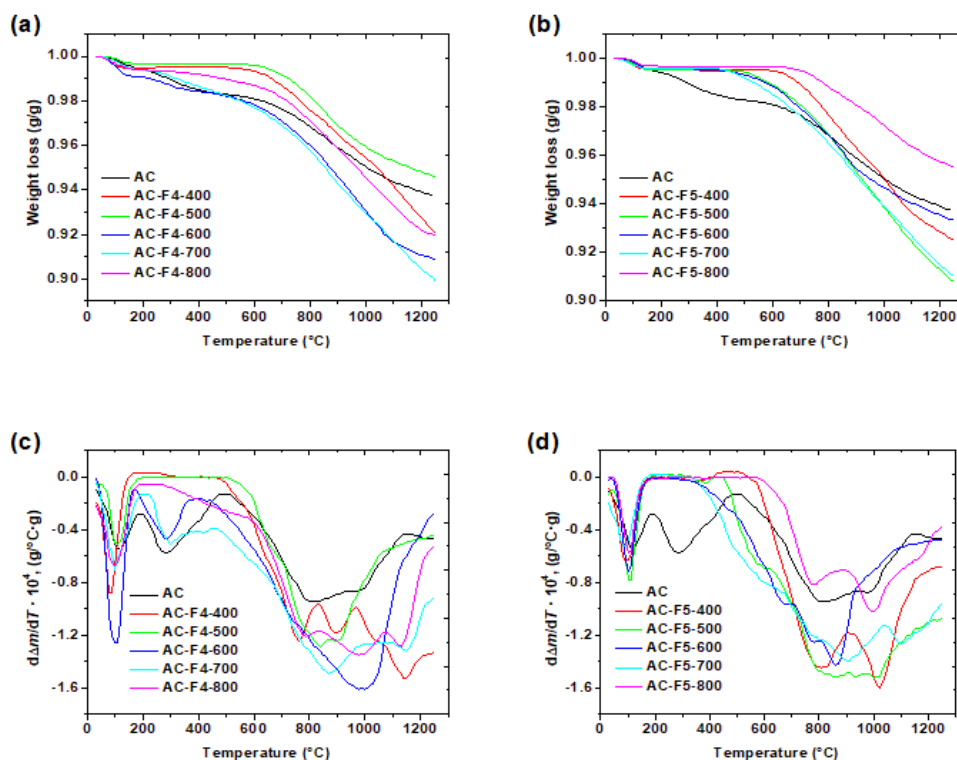


Рисунок 3.7. Типові температурні залежності зміни маси досліджуваних зразків в інтегральній (a,b) та диференціальній формі (c, d), зареєстровані при  $10\text{ }^\circ\text{C хв}^{-1}$  в проточній атмосфері аргону.

На кривих DTG можна виділити три основні діапазони втрати маси (рис. 3.7. та таблиця 3.3.). Перший діапазон втрати маси ( $\Delta m_1$ ) відповідає термічній десорбції фізично адсорбованої води, газів, і, можливо, фторалкілюючих реагентів та продуктів їх піролізу.

Таблиця 3.3. Втрата маси для зразків фторованого АВ, модифікованих за різних температур

Зразок	Температурний інтервал (°C)			
	30 - 190	190 - 500	500 - 1250	30 - 1250
	Втрата маси (%)			
	$\Delta m_1$	$\Delta m_2$	$\Delta m_3$	$\Delta m$
АВ	0.57	1.14	4.58	6.29
АВ-F4-400	0.53	~0	7.42	7.95
АВ-F4-500	0.33	~0	5.16	5.49
АВ-F4-600	0.94	0.84	7.33	9.11
АВ-F4-700	0.61	1.17	8.34	10.12
АВ-F4-800	0.62	0.43	7.05	8.10
АВ-F5-400	0.49	~0	7.01	7.50
АВ-F5-500	0.49	0.07	8.65	9.21
АВ-F5-600	0.43	0.23	6.02	6.68
АВ-F5-700	0.41	0.40	8.19	9.00
АВ-F5-800	0.33	~0	4.15	4.48

Друга ділянка ( $\Delta m_2$ ) пов'язана зі слабкозв'язаними формами фтороалкілюючих реагентів, що розкладаються при температурі, що нижче, ніж 500 °C. Також з цією ділянкою пов'язане виділення більшої частини хемосорбованої води. Останній процес обумовлений утворенням поверхневих лактонів і ангідридів. У температурному діапазоні 170-540 °C втрата маси пов'язана з необоротним розкладанням карбоксильних лактонних і ангідридних груп АВ. Як видно, температурні залежності втрати маси для зразків АВ-F4-*T* і АВ-F5-*T* дещо відрізняються в температурному інтервалі 30-650 °C. Фтороалкілювання з використанням F4 приводить до виникнення невеликого

ефекту втрати маси в температурному інтервалі 30-450 °С для зразків АВ-F4-600 і АВ-F4-700. Для АВ-F4-800 цей ефект є значно менше вираженим, а для АВ-F4-400 і АВ-F4-500 практично відсутній. Для зразків АВ-F5 спостерігається невеликий ефект втрати маси в температурному інтервалі 450-650 °С. Цей ефект є максимальним для зразків АВ-F5-500, АВ-F5-600 і АВ-F5-700, а для АВ-F5-400 і АВ-F5-800 не спостерігається. Лише з даних ТГА неможливо точно визначити процеси які перебігають в цьому температурному інтервалі. Внаслідок фторалкілювання на поверхні можуть утворюватися різні за стійкістю фторвмісні групи або формуватися кисневмісні групи за механізмом старіння зразків.

З рис. 3.7 та таблиці 3.3 найбільш значимий високотемпературний ефект ( $\Delta m_3$ ) знаходиться між 500 і 1250 °С. В цьому інтервалі можливі різні процеси. Термічне розкладання деяких кисневмісних груп (фенольних і хінонних) зазвичай спостерігається за температур, вищих ніж 600 °С. Також, саме в цьому високотемпературному інтервалі мають розкладатися продукти фтороалкілювання, що міцно зв'язані. Для кожного зразка можна виділити кілька ефектів, які співвідносяться з різними типами функціональних груп. Однак абсолютно точно віднести отримані ефекти до певних типів О- або F-вмісних поверхневих груп складно. Немає чіткої залежності  $\Delta m_3$  і від температури фторалкілювання. Проте, результати дослідження таки можна пов'язати з деякими фторвмісними групами, що утворюються на поверхні АВ. Адже, насправді, вони мають різну термічну стійкість і розкладаються при різних температурах. Залежно від міцності фторалкільних зв'язків з вуглецевої поверхнею було виділено три температурні інтервали, що відповідають за їх термічний розклад: 640-780, 815-980 і 1040-1180 °С. Високотемпературне розкладання фторалкільних груп, ймовірно, може бути природним чином викликане термолітичною (хемосорбованою) водою, яка утворюється, внаслідок термічного розкладання фенольних груп. Такий механізм міг би пояснити видалення фтору у вигляді молекул HF.

Крім того, як вже зазначалося, на поверхні АВ можуть формуватися нові кисневмісні групи за механізмом старіння зразка, який проходить при взаємодії атмосферного кисню з активними ділянками поверхні вуглецю при припиненні обробки фтороалкілюванням. Цей процес з більшою інтенсивністю перебігає у випадку зразків АВ-F4, що призводить до збільшення загального ефекту втрати маси для цих зразків, у порівнянні зі зразками АВ-F5. В результаті, загальний ефект втрати маси є, в середньому, більшим для зразків АВ-F4, незважаючи на більший вміст фтору у зразках АВ-F5. Незважаючи на таке можливе окиснення, піролітичне фтороалкілювання все ж таки може створювати термостійкі функціональні фторвмісні групи на поверхні АВ. Як видно з даних в таблиці 3.3, температура їх розкладу перевищує 500 °С. Після вивчення термодесорбційних властивостей у зразках все ще утримувалося до 50% вихідного фтору. Це підтверджує термостійкість прищеплених груп при нагріванні до 1100 °С, принаймні в сухій інертній атмосфері.

Підсумовуючи, результати вимірювання термодесорбційних властивостей узгоджуються з результатами елементного аналізу. Більша кількість летючих речовин, що виділяються з фтороалкілюваних зразків, відповідає гетероатомам, головним чином кисню та фтору.

### 3.3.5 Структурно-сорбційні параметри вуглецевих фторовмісних матеріалів

На рисунку 3.8 наведено ізотерми адсорбції-десорбції азоту та криві розподілення пор за розмірами для зразків серій АВ-F5 і АВ-F5.

Наведені ізотерми відповідають мікропористим матеріалам, які містять також мезопори, про що свідчить гістерезис в області 0,4-1,0 відносних тисків. Внаслідок модифікування адсорбційна здатність зразків дещо зменшується в порівнянні з вихідним АВ. Для зразків, фторованих за допомогою F4, адсорбційна здатність зменшується сильніше, ніж у випадку використання F5. Цей факт є доволі несподіваним, оскільки в зразках АВ-F4 міститься менше фтору, ніж у зразках АВ-F5. Можлива причина зменшення адсорбційної здатності зразків АВ-F4 полягає у блокуванні частини пор кисневмісними групами, які більш інтенсивно формуються для зразків АВ-F4.

З кривих розподілення пор за розмірами (рис. 3.8 в, г) видно, що модифікування призводить до зменшення кількості мікропор і збільшення кількості мезопор в зразках, ймовірно, внаслідок їхнього блокування прищепленими групами. Найбільші зміни спостерігають для мезопор розміром 2-6 нм. Збільшення температури модифікування спричиняє зростання кількості мезопор, але для зразків АВ-F4-800 і АВ-F5-800 кількість мезопор зменшується і мало відрізняється від відповідної величини для вихідного АВ. Таким чином, модифікування фторовмісними сполуками значною мірою локалізовано у мікропорах. Виникнення нових мезопор, внаслідок фторування, може свідчити або про участь більших за розміром пор у модифікуванні, або пов'язане із руйнуванням стінок мікропор з утворенням мезопор.

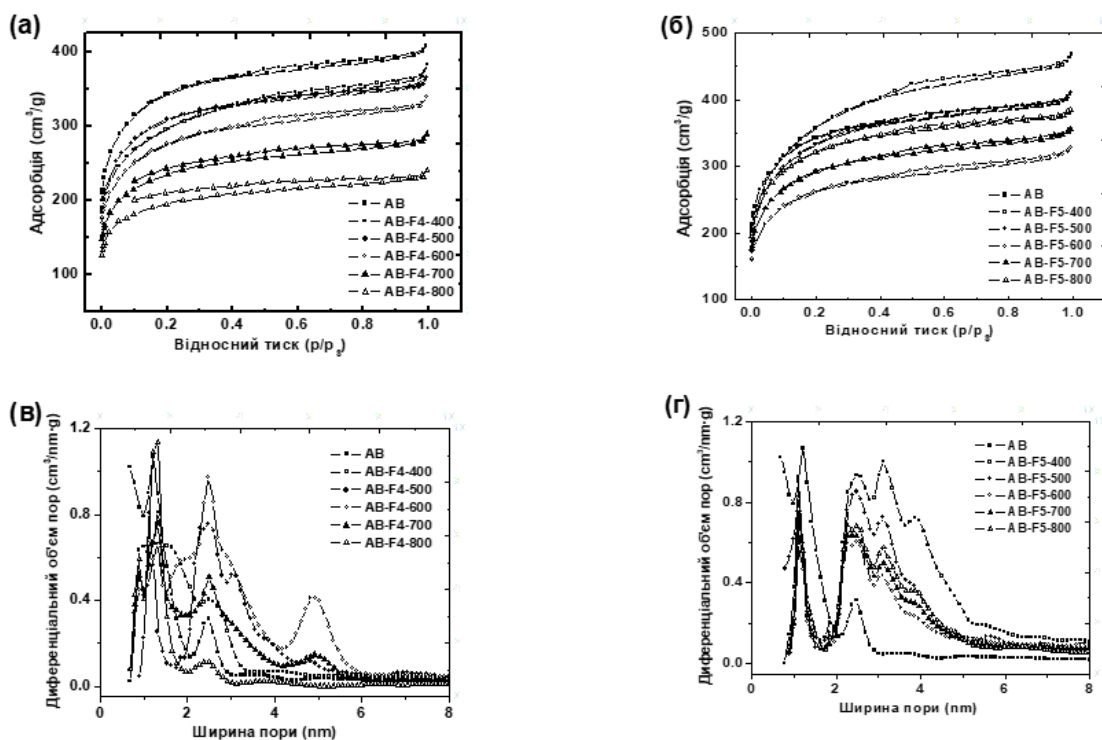


Рисунок 3.8. Ізотерми адсорбції азоту (а, б) і криві розподілення пор за розмірами (в, г) для зразків серії АВ-F4 (а, в) і серії АВ-F5 (б, г).

У таблиці 3.4 представлені структурно-сорбційні параметри фторованих АВ: питома площа поверхні, визначена методом Брунауера-Еммета-Теллера ( $S_{\text{BET}}$ ), поверхня мікропор ( $S_{\text{mic}}$ ) і поверхня мезоп ( $S_{\text{mes}}$ ), їхнє співвідношення ( $S_{\text{mic}}/S_{\text{mes}}$ ), загальний сорбційний об'єм пор ( $V_{\text{tot}}$ ), об'єм мікропор, визначений за рівнянням Дубініна-Радускевича ( $V_{\text{DR}}$ ), об'єми мікропор ( $V_{\text{mic}}$ ) і мезопор ( $V_{\text{mes}}$ ), визначені з ізотерми  $t$ -методом, а також їхнє співвідношення ( $V_{\text{mic}}/V_{\text{mes}}$ ). Для визначення розподілення пор за розмірами (РПР) було використано метод DFT (QSDFT) [9].

Обробка АВ фторовуглеводнем F4 спричиняє зменшення питомої поверхні об'єму пор. Найбільшою мірою ці зміни викликані зменшенням мікропористості АВ при фторуванні. З табличних даних значення коефіцієнтів ( $S_{\text{mic}}/S_{\text{mes}}$  та  $V_{\text{mic}}/V_{\text{mes}}$ ) коливаються близько 9,2 і 3,5. Для зразків, фторованих з використанням F5, також спостерігається зменшення текстурних параметрів (крім  $S_{\text{mes}}$ ) відносно

вихідного АВ. При температурі вище 600 °С ми спостерігаємо певне збільшення мезопористості та мікропористості. Значення  $S_{mic}/S_{mes}$  та  $V_{mic}/V_{mes}$  показують збільшення до 6,7 та 3,0, відповідно.

Таблиця 3.4. Параметри текстури для фторованого АВ типу Norit

Зразок	$C_F$ , ммоль/г	$\gamma$ г/см <sup>3</sup>	Питома площа поверхні, м <sup>2</sup> /г				Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г				
			$S_{ВЕТ}$	$S_{mic}$	$S_{mes}$	$S_{mic}/S_{mes}$	$V_{tot}$	$V_{mic}$	$V_{mes}$	$V_{mic}/V_{mes}$	$V_{DR}$
АВ	0,0	0,433	1254	1,156	98	11,80	0,630	0,508	0,122	4,16	0,447
АВ-F4-400	0,11	0,424	1062	937	125	7,50	0,592	0,435	0,157	2,77	0,370
АВ-F4-500	0,39	0,429	1110	998	112	8,91	0,565	0,441	0,124	3,56	0,384
АВ-F4-600	1,93	0,489	902	815	87	9,37	0,524	0,410	0,114	3,60	0,388
АВ-F4-700	1,47	0,525	807	727	80	9,09	0,449	0,348	0,101	3,45	0,325
АВ-F4-800	1,75	0,548	706	637	69	9,23	0,370	0,283	0,087	3,25	0,256
АВ-F5-400	0,09	0,368	1269	995	274	3,63	0,724	0,460	0,264	1,74	0,422
АВ-F5-500	0,72	0,385	1192	1,031	161	6,40	0,634	0,465	0,169	2,75	0,417
АВ-F5-600	2,30	0,475	941	815	126	6,47	0,508	0,362	0,146	2,48	0,328
АВ-F5-700	2,94	0,500	1051	911	140	6,51	0,554	0,407	0,147	2,77	0,367
АВ-F5-800	1,69	0,459	1156	1,005	151	6,66	0,596	0,447	0,149	3,00	0,404

### 3.3.6 Електрохімічні дослідження фторовмісних АВ

Після детального вивчення фізико-хімічних властивостей зразків фторалкільованого АВ було проаналізовано їх характеристики в якості електродних матеріалів. З цією метою для зразків АВ-F4-*T* і АВ-F5-*T* вимірювали цикли гальваностатичного заряду-розряду у водному електроліті (30% КОН) і порівнювали з вихідним АВ і стандартним зразком Supra 30 [69] (рис. 3.9, 3.10, 3.11).

Результати показали, що всі зразки мають чудову стабільність ємності і реверсивність комірок протягом 10 000 с. З даних, зареєстрованих в

симетричному (Sym), позитивному (+) і негативному (-) режимах, значення відповідних ємностей,  $C_{m\text{ode}}$ , були розраховані відповідно до:

$$C_{m\text{ode}}(\text{Fg}^{-1}) = It / Um_c$$

де  $I$  – струм (А),  $t$  – час розряду (с),  $U$  – максимальна напруга заряду (1В для водного електроліту),  $m_c$  – маса вуглецевого матеріалу робочого електрода. Розраховані значення були віднесені до питомої поверхні мікропор ( $S_{\text{micro}}$ ) як  $C_{m\text{ode}}^S = C_{m\text{ode}} / S_{\text{micro}}$  і наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. Питомі ємностей електрохімічного електрода, виготовлено на основі досліджуваних зразків, що виміряні у трьох режимах.

Зразок	$C_{m\text{ode}}^S (\text{mF m}^{-2})$		
	Sym	+	-
AB	84.9	105.5	109.4
AB-F4-400	122.3	116.0	109.9
AB-F4-500	117.4	128.8	137.4
AB-F4-600	99.3	106.1	108.9
AB-F4-700	97.5	106.9	107.4
AB-F4-800	97.0	107.0	107.7
AB-F5-400	103.4	129.6	114.1
AB-F5-500	89.1	105.4	112.7
AB-F5-600	91.5	104.3	108.5
AB-F5-700	92.5	104.8	110.2
AB-F5-800	93.1	105.5	111.0
Supra 30	68.0	69.7	67.2

Основною метою було не одержання матеріалу з найбільшою абсолютною ємністю, а перш за все збільшити потенційну ємність за рахунок поверхневого фторалкілювання.

Цікаво, що зразок Supra 30, який був обраний в якості еталонного стандарту, має найвищу площу поверхні і середній розмір мікропор 1,54 нм [70], але його ємність в 1,5 рази нижче, ніж у будь-якого зразка серій АВ-F4 або АВ-F5. Як видно, найкращі показники серед всіх фторованих зразків мають АВ-F4-400, АВ-F4-500, АВ-F5-400 і АВ-F5-500. Тому подальші порівняння проводили за участі саме цих зразків. Зразки, фторовані за вищих температур, мають нижчі значення питомої ємності що може бути обумовлено двома основними причинами. По-перше, збільшення температури фторування призводить до більш значного піролізу фторовуглеводнів, що створює умови формування різних поверхневих фторовмісних груп на поверхні. Збільшення температури фторування також більшою мірою сприяє утворенню потенційних центрів хемосорбції кисню і виникнення, в подальшому, кисневмісних поверхневих груп. Як відомо, кисневмісні групи, за рахунок кислотно-основних перетворень, негативно впливають на ємкісні характеристики електродів. По-друге, збільшення температури фторування призводить до зменшення питомої поверхні АВ за рахунок блокування частини мікропор, що також негативно позначається на ємкісних характеристиках електродів.

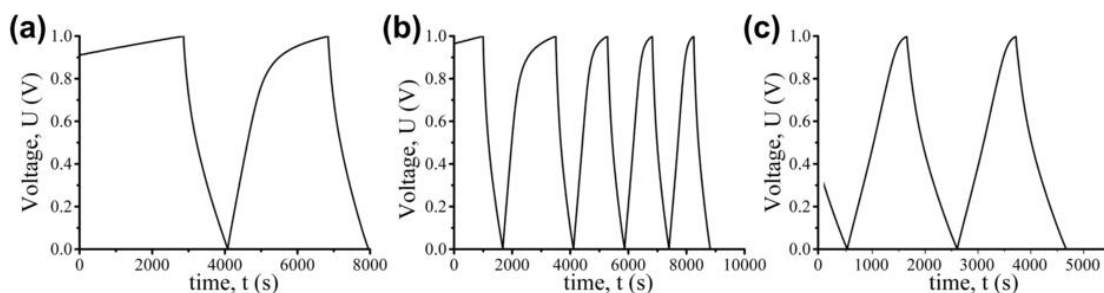


Рисунок 3.9. Цикли гальваностатичного заряду-розряду у водному електроліті (30% KOH) у режимі (-): АВ (а), АВ-F4-400 (b), АВ-F4-500 (с).

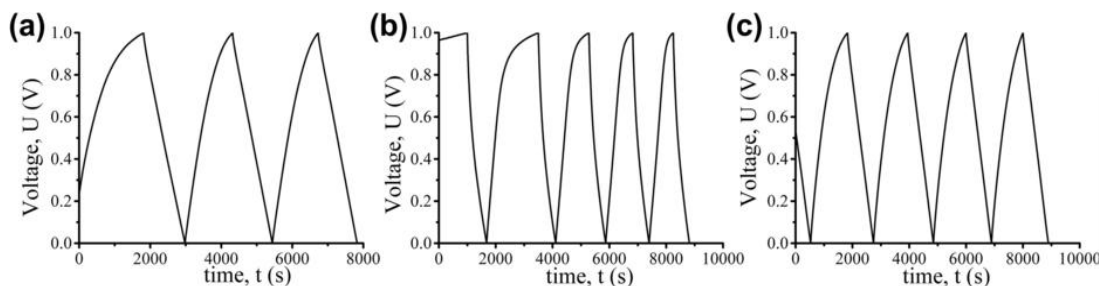


Рисунок 3.10. Цикли гальваностатичного заряду-розряду у водному електроліті (30% КОН) у режимі (+): АВ (а), АВ-F4-400 (b), АВ-F4-500 (c).

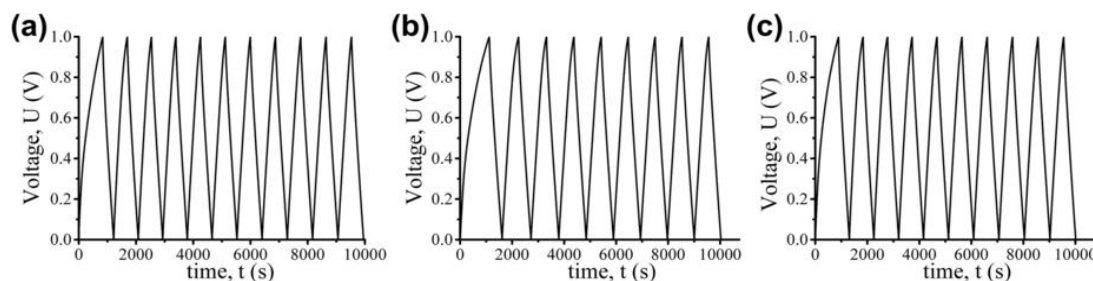


Рисунок 3.11. Цикли гальваностатичного заряду-розряду у водному електроліті (30% КОН) у симетричному режимі: АВ (а), АВ-F4-400 (b), АВ-F4-500 (c).

При порівнянні фторованих зразків з вихідним було виявлено, що значення  $C^S \square_{S_{\text{sym}}}$  збільшилося на 38% для АВ-F4-400 і на 36% для АВ-F4-500, проте у випадку інших зразків зміни були незначними. Як в режимі (+), так і в режимі (-) найбільше збільшення ємності (приблизно на 20%) було виявлено для АВ-F4-500.

Загалом фтороалкілювання за запропонованим методом надало особливо вираженого ефекту, оскільки одержані гідрофобні матеріали було випробувано у лужному розчині. У всіх режимах зразки АВ-F4-400, АВ-F4-500 і АВ-F5-400 показали значне збільшення значення  $C^S$  (таблиця 4). У симетричному та режимі (+) параметр збільшується на 4–38%. Підвищення  $C^S \square$  (на 23%) виявляється у зразку АВ-F4-500 навіть у режимі (-).

Електрохімічні вимірювання підтверджують, що використання фтороалкільованих пористих вуглецевих матеріалів як електродів для суперконденсаторів збільшує загальну ефективність накопичення енергії. Крім того, через гідрофобізацію поверхні, що необхідна для підтримання розвиненої пористості фтороалкільованих матеріалів, вплив на ємність можна спостерігати навіть при низькій кількості фторвмісних груп. Таким чином, для ефективно

збалансованого фторування з метою одержання найкращої ємності вуглецеві матеріали повинні бути фтороалкільовані за запропонованим методом при температурі не вище 500 °С.

## Висновки

1. Проведено фтороалкілювання, що полягає у піролізі фторвмісних вуглеводнів на гранульованому активованому вугіллі у температурному інтервалі 400-800°C та показано, що дана методика є ефективною і при 600-800°C дозволяє ввести в поверхневий шар активованого вугілля до 3 ммоль/г фтору.
2. Встановлено, що фтороалкілювання спричиняє зменшення питомої поверхні і об'єму пор активованого вугілля за рахунок блокування частини мікропор і виникнення нових мезопор. Фторування не призводить до видимих морфологічних змін поверхні, макропори і великі канали, наявні в структурі вихідного активованого вугілля, не зазнають помітних змін.
3. Вивчено будову та термічну стійкість поверхневого шару вуглецевих фторвмісних матеріалів. Показано, що фторування поверхні активованого вугілля супроводжується утворенням ковалентно закріплених атомів фтору та різних фторалкільних груп. Енергія зв'язку C-F відповідає напівіонній формі фтору, що є характерним для фторованих вуглецевих матеріалів. Встановлено, що отримані матеріали мають високу термічну стійкість в температурному інтервалі 30-600°C. При збільшенні температури фторування на поверхні активованого вугілля відбувається формування кисневмісних груп за механізмом «старіння зразка».
4. Досліджено електрохімічні властивості фторованих зразків активованого вугілля як матеріалів для електродів суперконденсаторів. Встановлено, що використання зразків, фторованих за низьких (400-500°C) температур, дозволяє збільшити загальну ефективність накопичення енергії на 10-30%.

## Список використаних літературних джерел

1. Химические и физические свойства углерода. Под ред. Уокера Ф. – М.: Мир, 1969. – 366 с.
2. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – М.: Metallurgia, 1972. – 254 с.
3. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: Справочник. – М.: Химия, 1972. – 52 с.
4. Kunihiro Katori, Hiroshi Nagai, Zenya Shiiki Process for production of activated carbon spheres 1977
5. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. Active carbon. – New York, Basel: Marcel Dekker, 1988. – 449 p.
6. Tang Z., Liu S., Wang E., Dong S. Preparation, structures and electrochemistry of a new polyoxometalate/based organic/inorganic film on carbon surfaces // Langmuir. – 2000. – Vol.16. – P.5806-5813.
7. Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M. Textural and chemical characterization of microporous carbons // Adv. in Colloid and Interface Sci. – 1998. – V.76-77. -P. 271-294.
8. Gomez-Serrano V., Acedo-Ramos M., Lopez-Peinado A.J., Valenzuela-Calahorra C. Stability towards heating and outgassing of activated carbon oxidized in the liquid-phase // Thermochemica Acta. – 1991. – Vol.176. – P. 129-140.
9. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. – 1994. – Vol.32, №5. – P. 759-769.
10. O.V. Boltalina, T. Nakajima, New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications: Progress in Fluorine Science Series, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2016.

11. A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, D. Aurbach, Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 12653–12672.
12. T. Kaewsongpol, M. Sawangphruk, P. Chiochan, M. Suksomboon, et al., High-performance supercapacitor of electrodeposited porous 3D polyaniline nanorods on functionalized carbon fiber paper: effects of hydrophobic and hydrophilic surfaces of conductive carbon paper substrates, *Mater. Today Commun.* 4 (2015) 176–185.
13. E. Jeong, M.-J. Jung, S.G. Lee, H.G. Kim, Y.S. Lee, Role of surface fluorine in improving the electrochemical properties of Fe/MWCNT electrodes, *J. Ind. Eng. Chem.* 43 (2016) 78–85.
14. V.K. Abdelkader-Fernández, F. Morales-Lara, M. Melguizo, C. García-Gallarín, R. López-Garzón, M.L. Godino-Salido, F.J. López-Garzón, M. Domingo-García, M.J. Pérez-Mendoza, Degree of functionalization and stability of fluorine groups fixed to carbon nanotubes and graphite nanoplates by CF<sub>4</sub> microwave plasma, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1410–1418.
15. W. Zhang, M. Dubois, K. Guérin, P. Bonnet, E. Petit, N. Delpuech, D. Albertini, F. Masin, A. Hamwi, *Carbon* 47 (2009) 2763–2775.
16. S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1105–1113.
17. S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong, *Adv. Mater.* 17 (2005) 17–29.
18. J. Kurti, V. Zolyomi, M. Kertesz, G. Sun, *New J. Phys.* 5 (2003) 125–1–125–1
19. M.-J. Jung, E. Jeong, S. Kim, S. Lee, J. Yoo, Y. Lee, *J. Fluorine Chem.* 132 (2011) 1127–1133.
20. J. Im, M. Jung, Y. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* 339 (2009) 31–35.
21. P. Fulvio, S. Brown, J. Adcock, R. Mayes, B. Guo, X.-G. Sun, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4420–4427.
22. F. Leroux, M. Dubois, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 4510–4520.
23. J. Parmentier, S. Schlienger, M. Dubois, E. Disa, F. Masin, T. Centeno, *Carbon* 50 (2012) 5135–5147.

24. C.M.Ghimbeu, K.Guérin, M.Dubois, S.Hajjar-Garreau, C.Vix-Guterl, *Carbon* 84 (2015) 567-583.
25. I. Woodward, W. C. E. Schofield, V. Roucoules, J. P. S. Badyal Superhydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films, *Langmuir* 2003, 19, 8, 3432-3438
26. T. Nakajima, V. Gupta, Y. Ohzawa, H. Groult, Z. Mazej, B. Zemva, *J. Power Sources* 137 (2004) 80-87.
27. H. Takenaka, M. Kawaguchi, M. Lerner, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1431-1432.
28. T. Tojo, J. Hiraiwa, M. Doi, Y.-B. Chong, *J. Fluorine Chem.* 57 (1992) 93-99.
29. Y. Matsuo, M. Segawa, Y. Sugie, *J. Fluorine Chem.* 87 (1998) 145-150.
30. Y. Matsuo, S. Hirata, M. Dubois, *J. Fluorine Chem.* 185 (2016) 36-41.
31. J. Reau, C. Lucat, J. Portier, P. Hagenmuller, L. Cot, S. Vilminot, *Mat. Res. Bull.* 13 (1978) 877-882.
32. T. Nakajima, N. Watanabe, *Graphite, Fluorides, and Carbon-Fluorine Compounds*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991, p. 84.
33. J. Xu, J. Ding, X. Zhou, Y. Zhang, W. Zhu, Z. Liu, S. Ge, N. Yuan, S. Fang, R.H. Baughman, Enhanced rate performance of flexible and stretchable linear supercapacitors based on polyaniline@Au@carbon nanotube with ultrafast axial electron transport, *J. Power Sources* 340 (2017) 302–308.
34. X. Zhang, L. Ma, M. Gan, G. Fu, M. Jin, Y. Lei, P. Yang, M. Yan, Fabrication of 3D lawn-shaped N-doped porous carbon matrix/polyaniline nanocomposite as the electrode material for supercapacitors, *J. Power Sources* 340 (2017) 22–31.
35. D. Du, X. Wu, S. Li, Y. Zhang, W. Xing, L. Li, Q. Xue, P. Bai, Z. Yan, Remarkable supercapacitor performance of petal-like LDHs vertically grown on graphene/ polypyrrole nanoflakes, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 8964–8971.
36. C. Chen, H. Wang, C. Han, J. Deng, J. Wang, M. Li, M. Tang, H. Jin, Y. Wang, Asymmetric flasklike hollow carbonaceous nanoparticles fabricated by the

synergistic interaction between soft template and biomass, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 2657–2663.

37. S. Wang, L. Ma, M. Gan, S. Fu, W. Dai, T. Zhou, X. Sun, H. Wang, H. Wang, Free-standing 3D graphene/polyaniline composite film electrodes for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources* 299 (2015) 347–355.

38. G. He, M. Ling, X. Han, D.I.A. El Amaiem, Y. Shao, Y. Li, W. Li, S. Ji, B. Li, Y. Lu, R. Zou, F.R. Wang, D.J.L. Brett, Z.X. Guo, C. Blackman, I.P. Parkin, Self-standing electrodes with core-shell structures for high-performance supercapacitors, *Energy Storage Mater.* 9 (2017) 119–125.

39. X. Liang, D. Pan, M. Lao, S. Liang, D. Huang, W. Zhou, J. Guo, Structural evolution of fluorinated graphene upon molten-alkali treatment probed by X-ray absorption near edge structure spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 404 (2017) 1–6.

40. X. Liang, M. Lao, D. Pan, S. Liang, D. Huang, W. Zhou, J. Guo, Facile synthesis and spectroscopic characterization of fluorinated graphene with tunable C/F ratio via Zn reduction, *Appl. Surf. Sci.* 400 (2017) 339–346.

41. S.-E. Lee, M.Y. Lee, M.-K. Lee, E. Jeong, Y.-S. Lee, Effect of fluorination on the mechanical behavior and electromagnetic interference shielding of MWCNT/epoxy composites, *Appl. Surf. Sci.* 369 (2016) 189–195.

42. M.-J. Jung, E. Jeong, Y.-S. Lee, The surface chemical properties of multi-walled carbon nanotubes modified by thermal fluorination for electric double-layer capacitor, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 250–257.

43. N. Watanabe, T. Nakajima, H. Touhara, *Graphite Fluorides*, Elsevier, Amsterdam, 1988.

44. H. Touhara, F. Okino, *Carbon* 38 (2000) 241–267.

45. R.L. Fusaro, H.E. Sliney, *ASLE Trans.* 13 (1970) 56–65.

46. A.S. Nazarov, V.G. Makotchenko, *Inorg. Mater.* 38 (2002) 278.

47. R. Yazami, A. Hamwi, K. Guérin, M. Dubois, Y. Ozawa, J. Giraudet, F. Masin, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1850–1855.

48. P. Thomas, D. Himmel, J.L. Mansot, M. Dubois, K. Guérin, W. Zhang, A. Hamwi, *Tribol. Lett.* 34 (2009) 49-59.
49. K. Delbé, P. Thomas, D. Himmel, J.L. Mansot, M. Dubois, K. Guérin, C. Delabarre, A. Hamwi, *Tribol. Lett.* 37 (2010) 31-41.
50. R.L. Fusaro, H.E. Sliney, NASA Tech. Note D-5097, 1969.
51. J.L. Wood, A.J. Valerga, R.B. Badachhape, J.L. Margrave, R & D Tech. Report, ECOM- 0105-F, March, 1972. Contract DAAB 07-72-C-0105.
52. K. Ueno, N. Watanabe, T. Nakajima, *J. Fluorine Chem.* 19 (1982) 323-332.
53. N. Watanabe, T. Nakajima, H. Touhara, *Graphite Fluorides*, Elsevier, Amsterdam, 1988
54. T. Nakajima, N. Watanabe, *Graphite Fluorides and Carbon-fluorine Compounds*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991
55. H. Touhara, H. Fujimoto, N. Watanabe, A. Tressaud, *Solid State Ionics* 14 (1984) 163-170.
56. N. Watanabe, T. Nakajima, R. Hagiwara, *J. Power Sources* 20 (1987) 87-92.
57. N. Watanabe, R. Hagiwara, T. Nakajima, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1980-1984.
58. T. Nakajima, *J. Fluorine Chem.* 149 (2013) 104-111
59. T.Nakajima, H.Groult (Eds.), *Advanced Fluoride based Materials for Energy Conversion*, Elsevier, Waltham, MA, USA, 2015.
60. E.S. Matthews, X. Duan, R.L. Powell. Fluorinated carbon nanostructures of  $CF_x$  where  $0.05 < x < 0.30$  // US Patent 7700192 B2. – 2010.
61. V. Diyuk, A. Zaderko, L.M. Grishchenko. Process for producing fluorine-containing carbon material // UA Patent 110585. – 2016.
62. V.E. Diyuk, A.N. Zaderko, L.M. Grishchenko, A.V. Yatsymyrskiy, V.V. Lisnyak. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration // *Catal. Commun.* – 2012. –T. 27. – P. 33–37.
63. A.N. Zaderko, R.Y. Shvets, I.I. Grygorchak, S. Afonin, V.E. Diyuk, R.T. Mariychuk, O.Yu. Boldyrieva, M. Kaňuchová, V.V. Lisnyak. Fluoroalkylated

nanoporous carbons: Testing as a supercapacitor electrode // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 470. – P. 882–892.

64. A.N. Zaderko, R.Ya. Shvets, I.I. Grygorchak, S. Afonin, V.E. Diyuk, R.T. Mariychuk, O.Yu. Boldyrieva, M. Kaňuchová, V.V. Lisnyak. Fluoroalkylated nanoporous carbons: Testing as a supercapacitor electrode // *Applied Surface Science.* – 2018. – V.570. – P.882-892.)

65. G.Yu. Gor, M. Thommes, K.A. Cychosz, A.V. Neimark. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption // *Carbon.* – 2012. – V. 50. – P. 1583–1590.

66. D. Li, M. Liao, Study on the dehydrofluorination of vinylidene fluoride (VDF) and hexafluoropropylene (HFP) copolymer, *Polym. Degrad. Stab.* 152 (2018) 116–125.

67. D. Li, M. Liao, Dehydrofluorination mechanism, structure and thermal stability of pure fluoroelastomer (poly(VDF-ter-HFP-ter-TFE) terpolymer) in alkaline environment, *J. Fluorine Chem.* 201 (2017) 55–67.

68. W. Han, Y. Li, H. Tang, H. Liu, Treatment of the potent greenhouse gas, CHF<sub>3</sub>—An overview, *J. Fluorine Chem.* 140 (2012) 7–16.

69. B.P. Bakhmatyuk, High-energy-density electrode on the basis of activated carbon material for hybrid supercapacitors, *Electrochim. Acta* 163 (2015) 167–173.

70. Q. Abbas, P. Ratajczak, P. Babuchowska, A. Le Comte, D. Bélanger, T. Brousse, F. Béguina, Strategies to improve the performance of Carbon/Carbon capacitors in salt aqueous electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5148–A5157.