

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОДА СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

В данной работе исследованы морфология, структура, удельная площадь поверхности, удельная проводимость и электрохимические свойства рабочих электродов суперконденсаторов, приготовленных на основе нелегированных и легированных азотом многостенных углеродных нанотрубок (MWCNTs). Показано, что легированные азотом MWCNTs обладают большей удельной площадью поверхности и проводимостью, чем MWCNTs, за счет наличия структурных дефектов и функциональных групп на их поверхности. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что электроды, сформированные на основе нелегированных и легированных MWCNTs, имеют пористую структуру, что обеспечивает проникновение электролита в объем электродов. Проведен сравнительный анализ электрохимических характеристик электродов суперконденсаторов в одномолярном кислотном электролите  $H_2SO_4$ . Методом циклической вольтамперометрии показано, что высокая удельная емкость электрода на основе легированных MWCNTs при малых скоростях развертки обусловлена дополнительным вкладом фарадеевских процессов с участием структурных дефектов, функциональных кислородсодержащих и азотсодержащих групп на поверхности нанотрубок.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, суперконденсаторы, удельная емкость, структура, рамановская спектроскопия.

**Введение.** Около 80 % российского газа и 70 % российской нефти находятся в регионе Северного Ледовитого океана, а остальные в пределах северного континентального шельфа РФ. Следовательно, для осуществления добычи и переработки нефтепродуктов требуется применение техники, способной работать в условия низких температур. Разработка новых автономных источников хранения и преобразования энергии для техники в условиях Крайнего Севера является одним из приоритетных направлений развития промышленности в условиях импортозамещения [1]. В последнее десятилетие высокий интерес исследователей в области разработки новых материалов для производства электродов суперконденсаторов представляют многостенные углеродные нанотрубки (MWCNTs) [2]. Углерод является традиционным материалом для электрохимического применения благодаря его механической и химической стабильности, легкого веса, а также возможности управления свойствами в зависимости от морфологии и химического состояния его поверхности [3]. MWCNTs имеют меньшую удельную площадь, чем активированный уголь, вследствие дефицита микропор. Однако легирование поверхности MWCNTs гетероатомами, такими как азот или бор, является эффективным методом повышения их

удельной емкости. В частности, было показано, что удельная емкость легированных азотом MWCNTs примерно в два раза выше, чем у нелегированных MWCNTs [4].

В настоящей работе было проведено сравнительное исследование структуры, физических свойств и электрохимических характеристик электродов суперконденсаторов, сформированных из нелегированных MWCNTs и углеродных нанотрубок, легированных азотом (N-MWCNTs).

**Материалы и методы.** Синтез углеродных нанотрубок осуществлялся с применением метода химического газофазного осаждения. В качестве катализатора роста углеродных нанотрубок использовался нанопорошок никеля, полученный путем разложения оксалата никеля ( $NiC_2O_4$ ) на кварцевой подложке. Температура при синтезе углеродных нанотрубок составляла 800 °С. При синтезе нелегированных MWCNTs в качестве углеродного прекурсора использовался толуол, в случае синтеза N-MWCNTs использовался ацетонитрил.

Удельная площадь поверхности порошков легированных и нелегированных MWCNTs определялась методом низкотемпературной адсорбции азота с применением прибора AREA-meter. Перед проведением измерений образцы в течение 1 часа

отжигались при температуре 300 °С и давлении 600 мбар.

Формирование электродов для проведения электрохимических измерений проводилось с использованием суспензии, приготовленной на основе смеси углеродных нанотрубок (90 % масс.) и поливинилденфторида (10 % масс.) с добавлением органического растворителя (NMP). Полученная суспензия наносилась тонким слоем на стеклянные подложки и сушилась при температуре 70 °С в течение 24 часов.

Оценка степени дефектности кристаллической структуры углеродных нанотрубок была проведена с использованием рамановской спектроскопии (КРС). Рамановские спектры регистрировались в геометрии квазиобратного рассеяния при комнатной температуре на спектрометре T64000 Horiba Jobin Yvon в аналитико-технологическом инновационном центре «Высокие технологии и новые материалы» НГУ. Для возбуждения спектров использовалась линия  $Ar^+$  лазера с длиной волны 514,5 нм, а в качестве детектора — кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом.

Исследование структуры и морфологии сформированных электродов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) при различном увеличении на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV в центре коллективного пользования ОНЦ СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

Определение удельной проводимости индивидуальных MWCNTs проводилось с использованием проводящей атомно-силовой микроскопии на микроскопе MFP-3DSA (Asylum Research) путем анализа измеренных вольт-амперных характеристик. Для определения удельной проводимости массивов MWCNTs и электродов на их основе был использован четырехзондовый метод.

Измерение емкостных характеристик сформированных электродов проводилось методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате Elins 20PX с использованием трех-электродной электрохимической ячейки. Противозлектродом служила пластина из чистой платины, электродом сравнения — хлорсеребряный электрод. В качестве электролита использовался одномолярный водный раствор серной кислоты. Измерения проводились при скоростях развертки потенциала 5, 10, 20, 40, 80 и 120 мВ/с в диапазоне напряжений от 0 до 1000 мВ.

**Результаты.** На рис. 1 приведены рамановские спектры в диапазоне от 850 до 3200  $см^{-1}$  для MWCNTs и N-MWCNTs. Во всех спектрах первого порядка наблюдается наличие G полосы, отвечающей колебаниям  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода в плоскостях графеновых слоев ( $1575–1589\text{ см}^{-1}$ ) и D полосы поглощения, связанной с дефектами в структуре стенок нанотрубок ( $1350–1375\text{ см}^{-1}$ ) [5]. Сдвиг полосы G в сторону высоких частот в спектрах N-MWCNTs относительно спектра MWCNTs указывает на различие электронной структуры из-за легирования азотом [6]. Известно [6], что отношение интенсивности  $I_D/I_G$  используется для определения степени дефектности структуры углеродных наноматериалов. Для MWCNTs значение данного параметра составляет 0,7, а для N-MWCNTs — 1,4. Это указывает на более высокую степень дефектности кристаллической структуры азотсодержащих углеродных нанотрубок, вследствие внедрения атомов азота в стенки нанотрубок. На это также указывает сдвиг D полосы на  $\sim 11\text{ см}^{-1}$  в спектрах N-MWCNTs относительно MWCNTs [5].

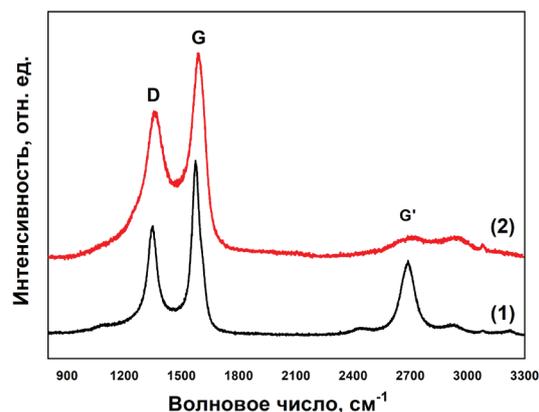


Рис. 1. Нормализованные спектры комбинационного рассеяния нелегированных MWCNTs (1) и N-MWCNTs (2)

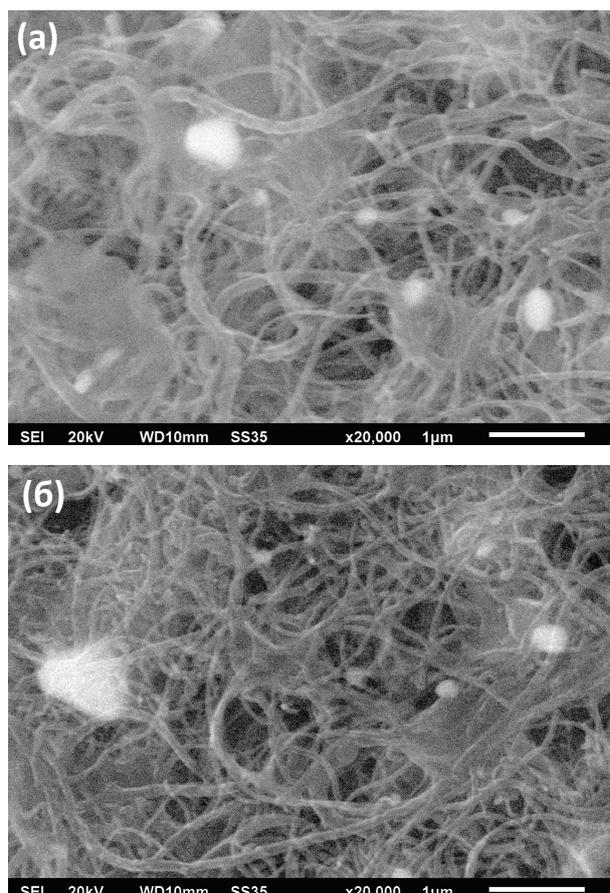


Рис. 2. SEM изображения поверхности электродов: (а) электрод из нелегированных MWCNTs; (б) электрод из N-MWCNTs

На рис. 2 приведены SEM изображения поверхности электродов. Видно, что электроды обладают пористой структурой, способной обеспечить проникновение электролита в их объем и тем самым увеличить площадь контакта «углеродные нанотрубки — электролит». Светлые включения на SEM изображениях являются частицами катализатора. Анализ SEM изображений позволяет говорить о том, что используемый метод формирования электродов может обеспечить необходимое аспектное отношение и, следовательно, хорошие электрохимические характеристики. В то же время в случае электрода из N-MWCNTs наблюдается большее количество нанотрубок с меньшим диаметром, чем

Удельная проводимость и удельная площадь поверхности для MWCNTs и N-MWCNTs

Образец	Удельная проводимость массивов MWCNTs, См/см	Удельная проводимость одиночных MWCNTs, кСм/см	Удельная проводимость электродов, См/см	Удельная площадь поверхности электрода, м <sup>2</sup> /г
MWCNTs	9,00	4,10	0,31	32,00
N-MWCNTs	10,20	6,90	0,70	40,00

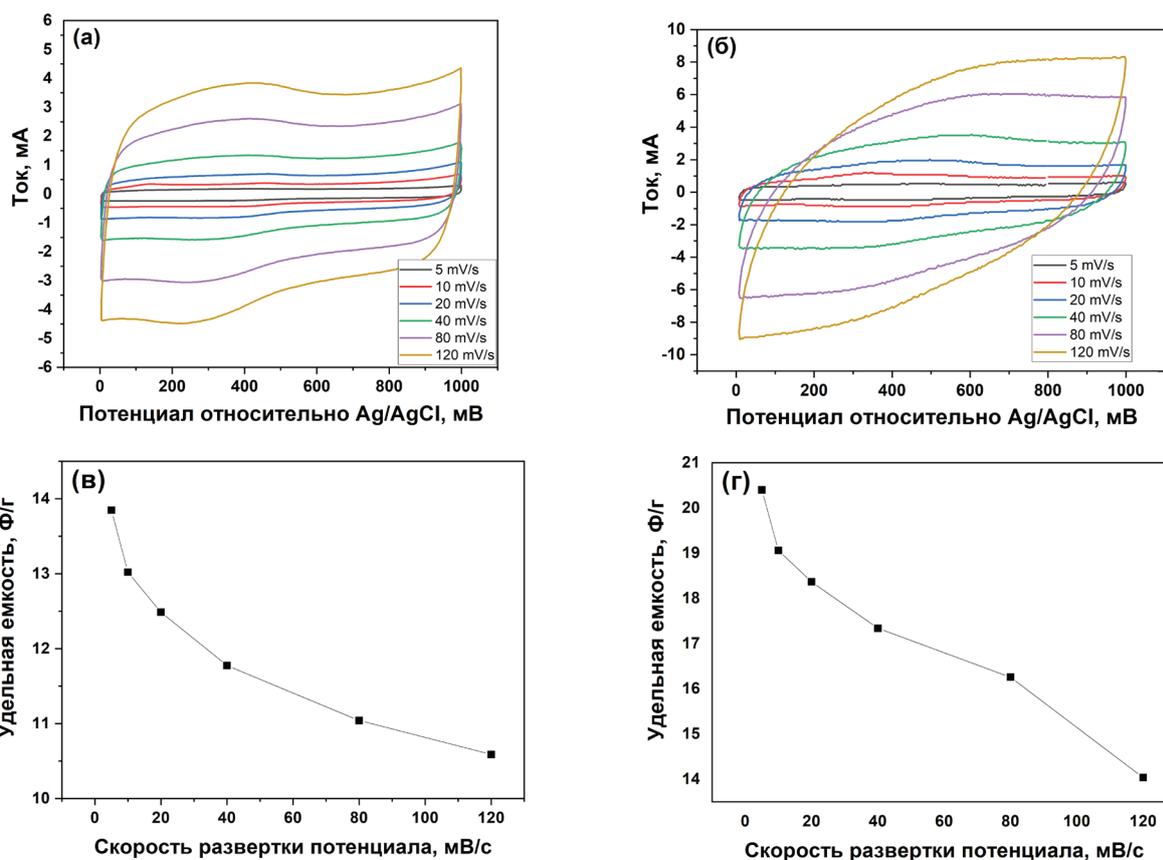


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы в зависимости от скорости развертки потенциала для MWCNTs (а) и N-MWCNTs (б). Зависимость удельной емкости материалов от скорости сканирования: (в) — электрод на основе MWCNTs, (г) — электрод на основе N-MWCNTs

в случае MWCNTs. Вследствие этого N-MWCNTs могут иметь более высокое значение удельной площади поверхности.

В табл. 1 приведены данные о удельной проводимости и удельной площади поверхности углеродных нанотрубок. Сравнение параметров, приведенных в табл. 1 показывает, что значения удельной проводимости индивидуальных MWCNTs, N-MWCNTs и их массивов имеют близкие значения. При этом значение удельной проводимости электродов различается более чем в 2 раза. Значительное снижение удельной проводимости электродов по сравнению с массивами углеродных нанотрубок связано с присутствием в электроде поливинилиденфторида (связующего). Кроме этого, N-MWCNTs обладают бо-

лее высокой удельной площадью поверхности, чем MWCNTs. Следовательно, можно предполагать, что электрод из легированных азотом MWCNTs будет обладать более высокими электрохимическими характеристиками.

На рис. 3 приведены ЦВА кривые для электродов на основе MWCNTs и N-MWCNTs, зарегистрированные при различных скоростях развертки потенциала. Как видно (рис. 3), при всех скоростях развертки потенциала ЦВА кривые обладают формой гистерезиса, характерной для углеродных материалов в кислотной среде [7]. Это свидетельствует, что основным механизмом накопления энергии является накопление за счет двойного электрического слоя (EDL) на границе раздела «электрод-электро-

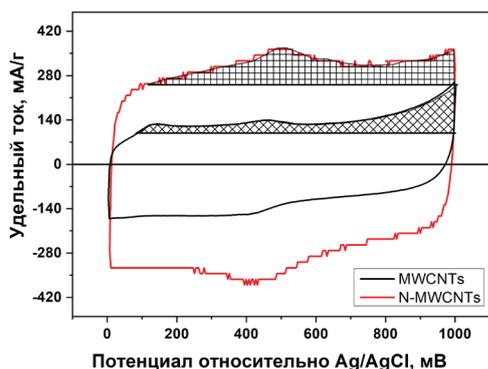


Рис. 4. ЦВА кривые электродов из MWCNTs и N-MWCNTs, измеренные при скорости развертки потенциала 20 мВ/с

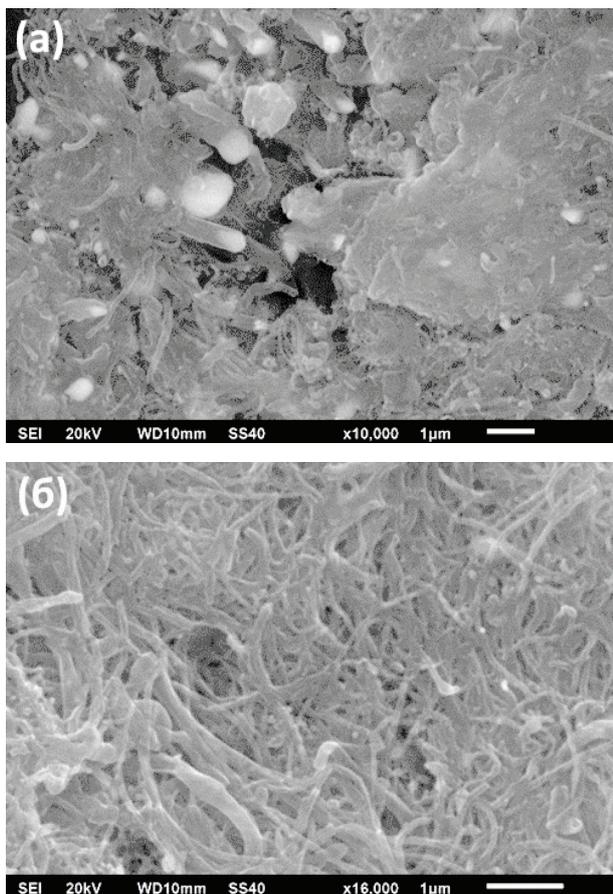


Рис. 5. SEM изображения поверхности электродов после 150 циклов заряда/разряда при развертке потенциала 80 мВ/с: (а) — электрод на основе MWCNTs; (б) — электрод на основе N-MWCNTs

лит». Форма ЦВА кривых является симметричной, что указывает на обратимость электрохимических процессов при заряде-разряде. Однако отклонение формы ЦВА кривых от прямоугольной для обоих электродов свидетельствует о протекании фарадеевских окислительно-восстановительных (RedOx) процессов, связанных с присутствием дефектов и функциональных групп на поверхности углеродных нанотрубок и дающих вклад в общую удельную емкость материала (так называемая псевдоемкость) [7, 8]. Удельная емкость электродов определялась как подынтегральная площадь кривых при поло-

жительном токе, отнесенная к скорости развертки потенциала и массе электрода. Для электрода на основе MWCNTs удельная емкость при скорости развертки потенциала 5 мВ/с составляет 13,9 Ф/г, тогда как для электрода из N-MWCNTs — 20,4 Ф/г. Как видно, увеличение скорости развертки для обоих электродов приводит к значительному снижению значения удельной емкости. Это связано с тем, что при высокой скорости развертки ионы электролита не успевают диффундировать внутрь материала электрода и могут только легко адсорбироваться на доступной поверхности электрода. Следовательно, удельная емкость при высокой скорости сканирования в основном определяется площадью поверхности материала электрода, т.е. преимущественно формированием EDL на границе электрод-электролит и слабо зависит от протекания RedOx процессов. Для электрода из MWCNTs отношение значений удельной емкости при скоростях 120 мВ/с и 5 мВ/с составляет ~ 75 %, тогда как для электрода из N-MWCNTs данное значение составляет ~ 68 %. Это свидетельствует о том, что для N-MWCNTs фарадеевские процессы вносят больший вклад в значение удельной емкости. Для детального анализа электрохимических процессов был проведен сравнительный анализ ЦВА кривых, измеренных при скорости развертки 20 мВ/с (рис. 4). Заштрихованная площадь на ЦВА характеристиках электродов соответствует дополнительной емкости, обусловленной окислительно-восстановительными реакциями, протекающими с участием функциональных кислородсодержащих и азотсодержащих групп, структурных дефектов [7–10]. Как видно, в случае электрода из N-MWCNTs площадь и, следовательно, удельная емкость, обусловленная фарадеевскими процессами, больше, чем для электрода из MWCNTs.

На рис. 5 приведены SEM изображения поверхности электродов после 150 циклов заряда-разряда. Видно, что поверхность электрода на основе MWCNTs после циклических испытаний теряет свою пористую структуру, тогда как электрод из N-MWCNTs сохраняет микропористую структуру.

**Заключение.** Проведено комплексное исследование структуры, удельной проводимости, площади поверхности и электрохимических характеристик электродов, сформированных на основе нелегированных MWCNTs и легированных азотом MWCNTs. Методом КРС показано, что легирование азотом приводит к увеличению степени дефектности кристаллической структуры нанотрубок. Методом SEM показано, что используемый в данной работе способ формирования электродов обеспечивает наличие высокой пористости и, следовательно, проникновение электролита в объем электрода. Исследование электрохимических характеристик методом ЦВА показало, что удельная емкость электрода из N-MWCNTs при скоростях развертки потенциала 5 мВ/с составляет 20,4 Ф/г, тогда как значение удельной емкости нелегированных MWCNTs составляет 13,9 Ф/г. Более высокое значение удельной емкости N-MWCNTs связано с высокой удельной проводимостью и площадью поверхности, а также протеканием фарадеевских процессов с участием структурных дефектов, функциональных кислородсодержащих и азотсодержащих групп на поверхности нанотрубок. При этом приготовленный электрод на основе N-MWCNTs является стабильным и устойчивым в 1М водном рас-

творе  $H_2SO_4$  даже после 150 циклов заряда-разряда. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что легированные азотом MWCNTs являются более предпочтительными для применения в качестве электродов суперконденсаторов. Дальнейшее повышение электрохимических характеристик возможно путем изменения параметров и условий легирования на этапе синтеза N-MWCNTs, а также с помощью постобработок, направленных на изменение количества, типов функциональных групп и структурных дефектов на поверхности углеродных нанотрубок.

### Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8), а также при частичной поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-843.2019.8.

Автор благодарит руководство ОмЦКП СО РАН за предоставление оборудования для анализа образцов методом SEM, а также С. Н. Несова за помощь в проведении электрохимических испытаний, Д. В. Стецко за помощь в проведении исследований удельной проводимости и В. А. Володина за проведение и предоставление рамановских спектроскопических измерений.

### Библиографический список

1. Bulusheva L. G., Fedorovskaya E. O., Kurenaya A. G. [et al.]. Supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotube arrays // *Phys. Status Solidi B*. 2013. Vol. 250. P. 2586–2591. DOI: 10.1002/pssb.201300108.
2. Ates M., Eker A. A., Eker B. Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2017. Vol. 31. P. 1977–1997. DOI: 10.1080/01694243.2017.1295625.
3. Lobiak E. V., Bulusheva L. G., Fedorovskaya E. O. [et al.]. One-step chemical vapor deposition synthesis and supercapacitor performance of nitrogen-doped porous carbon-carbon nanotube hybrids // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. Vol. 8. P. 2669–2679. DOI: 10.3762/bjnano.8.267.
4. Lee H., Kim B.-J., Kim S.-J. [et al.]. Enhanced Electrochemical Performance of Carbon Nanotube with Nitrogen and Iron Using Liquid Phase Plasma Process for Supercapacitor

Applications // *Int. J. Mol. Sci.* 2018. Vol. 19 (12). 3830. P. 3830-1–3830-11. DOI: 10.3390/ijms19123830.

5. Maldonado S., Morin S., Stevenson K. J. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping // *Carbon*. 2006. Vol. 44. P. 1429–1437. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.11.027.
6. Bobenko N. G., Bolotov V. V., Egorushkin V. E., Korusenko P. M., Melnikova N. V., Nesov S. N., Ponomarev A. N., Povoroznyuk S. N. Experimental and theoretical study of electronic structure of disordered MWCNTs // *Carbon*. 2019. Vol. 153. P. 40–51. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.104.
7. Popov K. M., Arkhipov V. E., Kurenaya A. G. Supercapacitor performance of binder-free buckypapers from multiwall carbon nanotubes synthesized at different temperatures // *Phys. Status Solidi B*. 2016. Vol. 253. P. 2406–2412. DOI: 10.1002/pssb.201600240.
8. Fedorovskaya E. O., Bulusheva L. G., Kurenaya A. G. [et al.]. Supercapacitor performance of vertically aligned multiwall carbon nanotubes produced by aerosol-assisted CCVD method // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 139. P. 165–172. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.176.
9. Fedorovskaya E. O., Bulusheva L. G., Kurenaya A. G. [et al.]. Effect of oxidative treatment on the electrochemical properties of aligned multi-walled carbon nanotubes // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016. Vol. 52 (5). P. 441–448. DOI: 10.1134/S1023193516050049.
10. Xu Y., Ren B., Wang S. [et al.]. Carbon aerogels with oxygen-containing surface groups for use in supercapacitors // *Solid State Ionics*. 2019. Vol. 339. 115005. P. 115005-1–115005-7. DOI: 10.1016/j.ssi.2019.115005.

**КОРУСЕНКО Петр Михайлович**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.  
SPIN-код: 7652-1301  
ORCID: 0000-0003-3048-1821  
AuthorID (SCOPUS): 37661611300  
ResearcherID: A-4331-2013  
Адрес для переписки: korusenko\_petr@mail.ru

### Для цитирования

Корусенко П. М. Исследование морфологии и электрохимических свойств рабочего электрода суперконденсатора на основе многостенных углеродных нанотрубок, легированных азотом // Омский научный вестник. 2020. № 4 (172). С. 80–84. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-80-84.

Статья поступила в редакцию 14.06.2020 г.  
© П. М. Корусенко