

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-6- 191-196

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.93; 620.91

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES FOR APPLICATION AS ELECTRODES IN SUPERCAPACITORS

Чичкань Александра Сергеевна³,

канд.техн. наук, научный сотрудник лаборатории, AlexCsh@yandex.ru

Chichkan Aleksandra S.³, C.Sc. (Engineering), senior research fellow

Пузынин Андрей Владимирович^{1,3},

кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики, doran@ngs.ru

Puzynin Andrey V.^{1,3}, candidate of physico-mathematical sciences, associate professor

Чесноков Владимир Викторович^{2,3},

доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник, chesn@catalysis.ru

Chesnokov Vladimir V.^{2,3}, C.Sc. (Chemistry), leading research fellow

Михайлова Екатерина Сергеевна^{1,3},

ассистент кафедры, MihaylovaES@iccms.sbras.ru

Mikhailova Ekaterina S.^{1,3}, assistant, research fellow

Сальников Антон Васильевич^{2,3},

инженер 1 категории, salnikov@catalysis.ru

Salnikov Anton V.^{2,3}, the engineer of 1 category

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2,3},

член-корреспондент РАН, зав. Каф., Zinfer1@mail.ru

Ismagilov Zinfer R.^{1,2,3},

Corresponding Member of the RAS, head of the department

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, Russian Federation

³Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского Отделения Российской академии наук, 650000, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18

³Federal Research Center of Coal and Coal chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 650000, Kemerovo, Sovietsky Av., 18, Russian Federation

Аннотация: В работе представлены исследования электроемкостных характеристик углеродных нанотрубок, модифицированных атомами азота. Исследования проводились с помощью двухэлектродной ячейки в щелочном и кислотном электролите. Показано увеличение значения удельной емкости в кислотном электролите H_2SO_4 (1M) для углеродных нанотрубок, допированных азотом N-ОУНТ.

Abstract: The paper presents studies of the electrical capacitive characteristics of carbon nanotubes modified by nitrogen atoms. The investigations were carried out using a two-electrode cell in an alkaline and acid electrolyte. An increase in the specific capacitance in the acid electrolyte H_2SO_4 (1M) for carbon nanotubes of nitrogen-doped N-SCNT is shown.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, суперконденсаторы, циклическая вольтамперометрия, удельная емкость

Keywords: carbon nanotubes, supercapacitors, cyclic voltammetry, specific capacity

В настоящее время суперконденсаторы широко используются в силовой электронике и гибридных электромобилях. Основные преимущества суперконденсаторов по сравнению с аккумуляторами – это значительно меньшее время, требуемое на перезарядку и на порядки большее количество выдерживаемых циклов заряда-разряда [1]. Основное отличие суперконденсатора от аккумулятора заключается в том, что накопление и отдача электрической энергии происходит не за счет электрохимических реакций, как в аккумуляторе, а за счет двойного электрического слоя (ДЭС) формирующегося на развитой поверхности

и ионы электролита обратимо адсорбируются в ДЭС структуры электрода из пористого углерода.

Нами выполнен большой объем по синтезу и исследованию уникальных свойств углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нановолокон (УНВ): удельная поверхность, электропроводность, модифицирование азотом и кислородом, спектры РФЭС, КР, СЭМ и ПЭМ [3-10]. Их электрохимическая стабильность – открывают широкие перспективы их применения, в том числе в качестве материала для суперконденсаторов.

Объект исследования: однослойные угле-

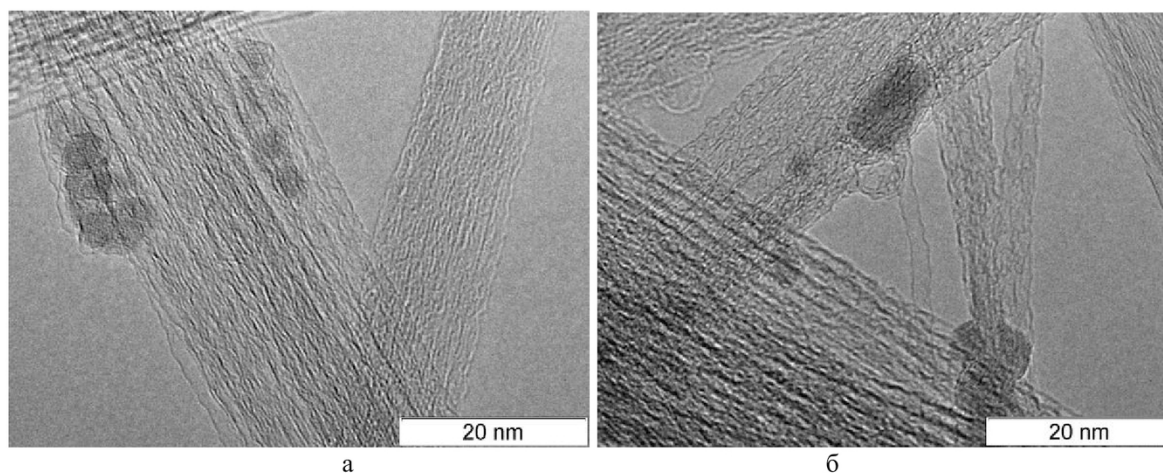


Рис. 1. Фотографии пучка УНТ с диаметрами трубок 1-3 нм полученные на просвечивающем электронном микроскопе

Fig.1. Transmission electron microscopic photographs of the CNT bundle with tube diameters of 1-3 nm

электродов конденсатора. Рабочее напряжение большинства суперконденсаторов находится в пределах 1,2 - 2,5 В. Они хорошо выдерживают кратковременные перегрузки по напряжению.

Таблица 1. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и однослойные углеродные нанотрубки, допированные азотом (N-ОУНТ).

Table 1. Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and single-walled carbon nanotubes doped with nitrogen (N-SWNT).

№ образца	Образец
1.	ОУНТ 850
2.	N-ОУНТ 700

Суперконденсаторы с активированным углем в качестве активного материала, являются самыми распространенными из-за их низкой стоимости, высокой ёмкости и стабильности при длительном циклировании [2]. Высокопористые углеродные материалы используются в качестве электродного материала благодаря их высокой площади поверхности и электрохимической стабильности; чаще всего применяются углеродные материалы с площадью поверхности (1500–2000 м²/г). В таких устройствах накопление заряда электростатиче-

родные нанотрубки (ОУНТ) и углеродные нанотрубки, допированные азотом (N-ОУНТ), представлены в табл. 1.

Методы исследования: В настоящей работе была исследована возможность применения однослойных углеродных нанотрубок (УНТ), модифицированных азотом, в качестве электродов в суперконденсаторах. Модификация поверхности азотом проводилась обработкой УНТ в среде 40%NH₃-C₂H₄ при температуре 700 °С.

Для азотирования использовали коммерческие углеродные нанотрубки с высоким содержанием однослойных УНТ в общей массе. Исходные углеродные нанотрубки, представляющие собой пучки УНТ (рис. 1) с диаметром 1-3 нм и удельная поверхность 900 м²/г, были обработаны в соляной кислоте для удаления остатков катализатора, промыты до нейтральной pH и высушены при 200 °С. Обработку образцов № 1-3 проводили в проточном реакторе с весами Мак-Бена с чувствительностью по измерению массы 1·10⁻⁴ г. Образец № 1 (ОУНТ 850) был восстановлен в потоке H₂/Ag при нагреве до 600 °С, далее прогрев в аргоне до 850 °С., образец № 2 (ОУНТ 700) – нагрет в аргоне до 700 °С, затем азотирован в среде 40%NH₃-C₂H₄.

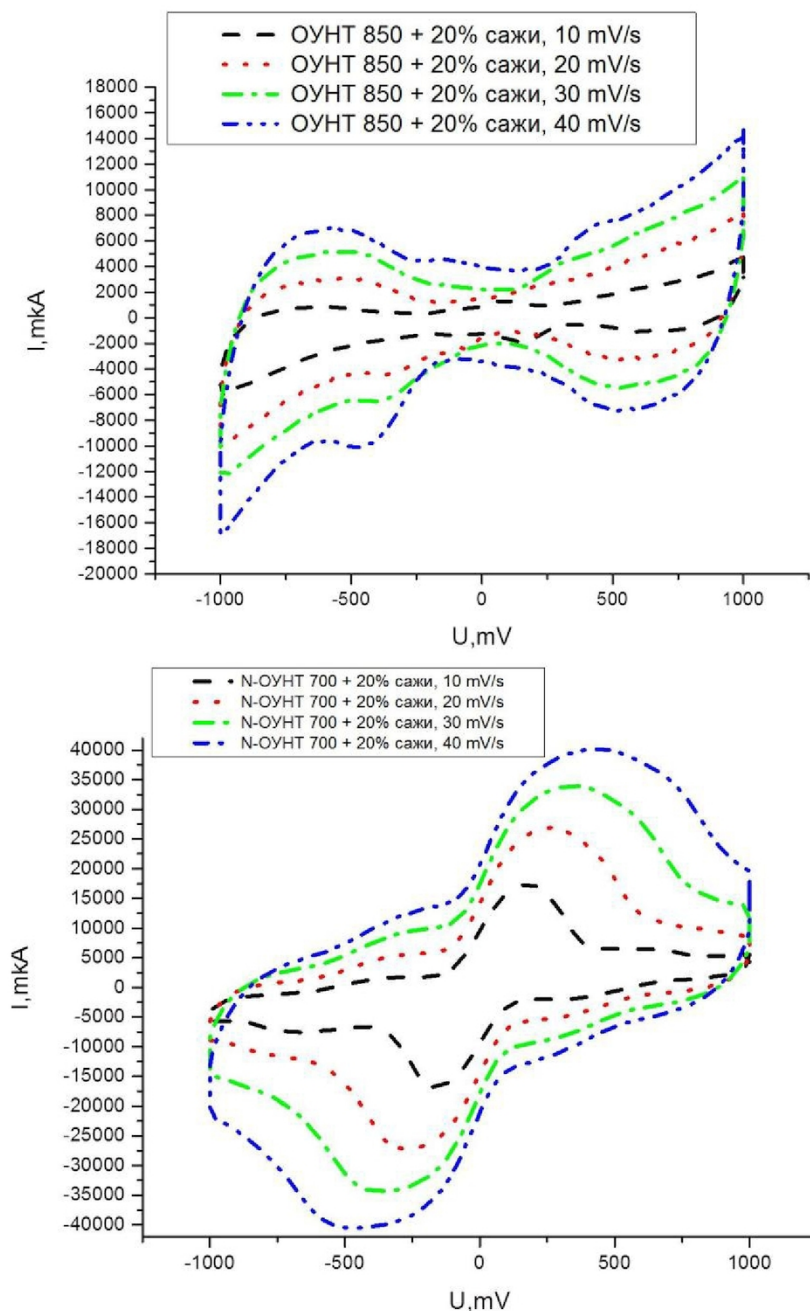


Рис. 2. CVs-кривые при скорости сканирования 10, 20, 30, 40 мВ/с для углеродных нанотрубок: а) ОУНТ 850 с добавлением 20 % электропроводящей сажи в электролите (6М) KOH; б) N-ОУНТ 700 с добавлением 20 % электропроводящей сажи в электролите (1М) H₂SO₄.

Fig.2. CVs-curves at the scan rate of 10, 20, 30, 40 mV/s for carbon nanotubes: а) SWCNT 850 with the addition of 20% electron-conducting soot in the electrolyte (6M) KOH; б) N-SWNT 700 with the addition of 20% electron-conducting soot in the electrolyte (1M) H₂SO₄.

В работе использовались электроды суперконденсатора массой 12,5 мг, состоящие из смеси композитной углеродной матрицы 80 % вес. и 20 % вес. ацетиленовой сажи (чистота > 99,9%) – электропроводящей добавки. Данная смесь измельчалась до однообразного порошка в агатовой ступке. В полученный порошок добавляли несколько капель водного раствора KOH (6М), либо H₂SO₄ (1М) и помещали полученную суспензию в

ячейку суперконденсатора, где медленно сдавливали специальными графитовыми цилиндрами – токоприемниками с помощью пружин.

Для изучения электрохимических свойств данных композитов сконструирована специальная ячейка суперконденсатора, чертеж которой и методика расчета удельной ёмкости показаны в работе [11].

Ячейка суперконденсатора подключалась к

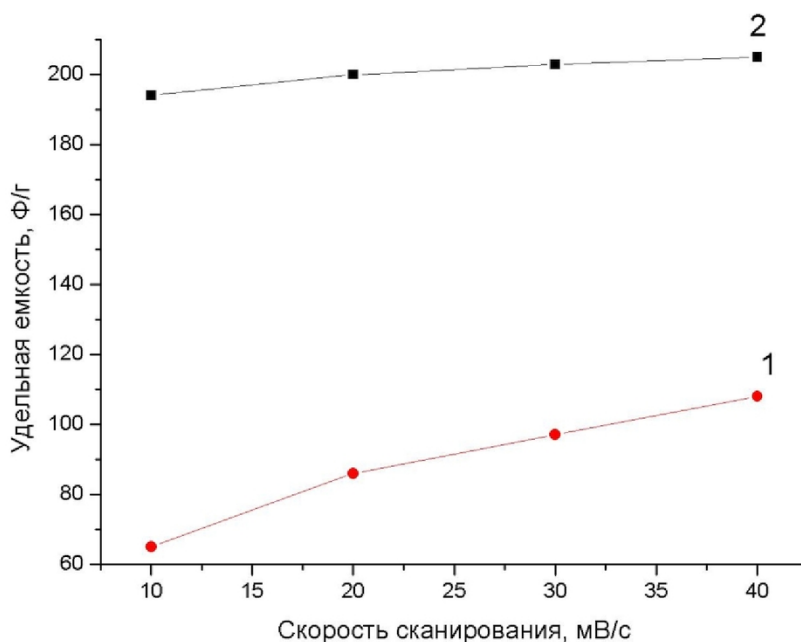


Рис. 3. Зависимости удельной емкости углеродных нанотрубок от скорости сканирования в электролите (1М) H_2SO_4 :

- 1) ОУНТ 850 с добавлением 20 % электропроводящей сажи;
- 2) N-ОУНТ 700 с добавлением 20 % электропроводящей сажи.

Fig.3. Dependences of specific capacity of carbon nanotubes on scanning speed in electrolyte (1M) H_2SO_4 :

- 1) SWCNT 850 with addition of 20% electron-conducting soot;
- 2) N-SWNT 700 with addition of 20% electron-conducting soot.

измерительно-питающему устройству «ИПУ-1», массив данных с которого автоматически переносился на компьютер через USB-порт.

Измерение электродных характеристик проводилось методом циклической вольтамперометрии на измерительно-питающем устройстве «ИПУ-1» в интервале от -1 В до 1 В при разных скоростях развертки потенциала: 10, 20, 30, 40 мВ/с. При исследовании углеродных композитов использовалась симметричная конструкция ячейки.

Вольтамперные кривые двух образцов показавших наибольшее значение удельной емкости в щелочном и кислотном электролите представлены на рис. 2.

Зависимости удельной емкости от скорости сканирования в кислотном электролите для углеродных нанотрубок ОУНТ 850 и N-ОУНТ 700 с добавлением 20 % электропроводящей сажи представлена на рис. 3.

Экспериментально полученные значения удельной емкости для углеродных нанотрубок (ОУНТ) и углеродных нанотрубок допированных азотом (N-ОУНТ), в щелочном КОН и кислотном H_2SO_4 электролите, представлены в сводной таб-

лице 2.

Результаты:

1. Результаты экспериментов для углеродных нанотрубок ОУНТ 850 в щелочном электролите показали, что, при увеличении скорости сканирования с 10 до 40 мВ/с удельная емкость образцов не изменяется, а у образца N-ОУНТ 700 наблюдается небольшое увеличение значения удельной емкости с 14,5 до 23,5 Ф/г.

2. В серии экспериментов с кислотным электролитом H_2SO_4 (1М) для обоих образцов наблюдается увеличение емкостных характеристик при увеличении скорости сканирования с 10 до 40 мВ/с.

3. Наблюдается рост значения удельной емкости для углеродных нанотрубок допированных азотом N-ОУНТ 700 в кислотном электролите H_2SO_4 (1М). Это связано с тем, что на электродах (N-ОУНТ) происходят два процесса: двойного электрического слоя (ДЭС) и фарадеевский.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).

Таблица 2. Удельная емкость углеродных нанотрубок при разных скоростях сканирования.

Table 2. Specific capacity of carbon nanotubes at different scanning rates.

Скорость сканирования, мВ/с	Удельная емкость, Ф/г. ОУНТ 850, КОН	Удельная емкость, Ф/г. N- ОУНТ 700, КОН	Удельная емкость, Ф/г. ОУНТ 850, H ₂ SO ₄	Удельная емкость, Ф/г. N-ОУНТ 700, H ₂ SO ₄
10	59	14,5	65	194
20	64	19	86	200
30	64	21,6	96,6	203,3
40	64	23,5	108,5	205

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полностью углеродный суперконденсатор [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.akkolab.ru/ru/specialization/all-carbon-supercapacitor.html>. – [30.04.2017].
2. Электрохимическая энергетика / А. Ю. Рычагов [и др.]. – 2012. – Т. 12. – № 4. – С. 167-180.
3. Разработка способа допирования углеродных наноматериалов азотом / О.Ю. Подъячева, З.Р. Исмагилов, Р.А.Буянов // Химия в интересах устойчивого развития, 2016. – Т. 24. – № 1. – С. 57-60.
4. Catalytic properties of palladium nanoparticles deposited on undoped and nitrogen doped carbon nanofibres in selective hydrogenation of acetylene / V.V. Chesnokov, O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov // Химия в интересах устойчивого развития, 2016. – Т. 24. – № 4. – С. 521-527.
5. Comparison of growth mechanisms of undoped and nitrogen-doped carbon nanofibers on nickel-containing catalysts / V.V.Chesnokov, O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Z.R. Ismagilov // Chinese Journal of Catalysis, 2016. – Т. 37. – № 1. – P. 169-176.
6. Observation of the superstructural diffraction peak in the nitrogen doped carbon nanotubes: simulation of the structure / A.N. Suboch, S.V. Cherepanova, L.S. Kibis, D.A. Svintsitskiy, O.A. Stonkus, A.I. Boronin, V.V. Chesnokov, A.I. Romanenko, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2016. – Т. 24. – № 8. – P. 520-530.
7. Formation and study of porous alumina and catalytic coatings by the use of cold gas dynamic spraying method / N.V. Shikina., O. Yu. Podyacheva, V. Kosarev, Z.R. Ismagilov // Materials and Manufacturing Processes, 2016. – Т. 31. – № 11. – P. 1521-1526.
8. Синтез и изучение наноструктурированных гибридных азот- и металлсодержащих углеродных материалов / Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева, З.Р.Исмагилов, О.Ю. Подъячева, Р.И. Квон, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов // Химия твердого топлива, 2015. – № 1. – С. 3.
9. Synthesis of “Silica – Carbon Nanotubes” Composite and Investigation of its Properties / V.V. Chesnokov, A.S. Chichkan, V.S. Luchihina, E.A. Paukshtis, V.N. Parmon, Z.A. Mansurov, Z.R. Ismagilov // Eurasian Chemico-Technological Journal, 2015. – № 17. – P. 95–100.
10. Highly Dispersed Palladium on Carbon Nanofibers for Hydrogenation of Nitrocompounds to Amines / N.K. Eremenko, O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, I.I. Obratsova, A.N. Eremenko, L.S. Kibis, D.A. Svintsitskiy // Chemico-Technological Journal, 2015. – №17. – P.101–103
11. Ultrasonic assisted fabrication of nanocomposite electrode materials Au/C for low-voltage electronics / Simenyuk G.Y., [and etc.] // Materials and Manufacturing Processes, 2016. – Т. 31. – № 6. – С. 739-744.

REFERENCES

1. Polnost'yu uglerodnyy superkondensator [Elektronnyy resurs] – Rezhim dostupa: <http://www.akkolab.ru/ru/specialization/all-carbon-supercapacitor.html>. – [30.04.2017].
2. Elektrokhimicheskaya energetika / A. Yu. Rychagov [i dr.]. – 2012. – Т. 12. – № 4. – S. 167-180.
3. Razrabotka sposobа dopirovaniya uglerodnykh nanomaterialov azotom / O.Yu. Pod"-yacheva, Z.R. Ismagilov, R.A.Buyanov // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya, 2016. – Т. 24. – № 1. – S. 57-60.
4. Catalytic properties of palladium nanoparticles deposited on undoped and nitrogen doped carbon nanofibres in selective hydrogenation of acetylene / V.V. Chesnokov, O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya, 2016. – Т. 24. – № 4. – S. 521-527.
5. Comparison of growth mechanisms of undoped and nitrogen-doped carbon nanofibers on nickel-containing catalysts / V.V.Chesnokov, O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Z.R. Ismagilov // Chinese Journal of Catalysis, 2016. – Т. 37. – № 1. – R. 169-176.

6. Observation of the superstructural diffraction peak in the nitrogen doped carbon nanotubes: simulation of the structure / A.N. Suboch, S.V. Cherepanova, L.S. Kibis, D.A. Svintsitskiy, O.A. Stonkus, A.I. Boronin, V.V. Chesnokov, A.I. Romanenko, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2016. – Т. 24. – № 8. – R. 520-530.

7. Formation and study of porous alumina and catalytic coatings by the use of cold gas dynamic spraying method / N.V. Shikina., O. Yu. Podyacheva, V. Kosarev, Z.R. Ismagilov // *Materials and Manufacturing Processes*, 2016. – Т. 31. – № 11. – R. 1521-1526.

8. Sintez i izuchenie nanostrukturirovannykh gibridnykh azot- i metallsoderzhashchikh uglerodnykh materialov / Yu.G. Kryazhev, V.S. Solodovnichenko, I.V. Anikeeva, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Pod'yacheva, R.I. Kvon, V.A. Drozdov, V.A. Likholobov // *Khimiya tverdogo topliva*, 2015. – № 1. – S. 3.

9. Synthesis of “Silica – Carbon Nanotubes” Composite and Investigation of its Properties / V.V. Chesnokov, A.S. Chichkan, V.S. Luchihina, E.A. Paukshtis, V.N. Parmon, Z.A. Man-surov, Z.R. Ismagilov // *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2015. – № 17. – P. 95–100.

10. Highly Dispersed Palladium on Carbon Nanofibers for Hydrogenation of Nitrocompounds to Amines / N.K. Eremenko, O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, I.I. Obratsova, A.N. Ere-menko, L.S. Kibis, D.A. Svintsitskiy // *Chemico-Technological Journal*, 2015. – №17. – R.101–103

11. Ultrasonic assisted fabrication of nanocomposite electrode materials Au/C for low-voltage electronics / Simenyuk G.Y., [and etc.] // *Materials and Manufacturing Processes*, 2016. – Т. 31. – № 6. – S. 739-744.

Поступило в редакцию 15.10.2017

Received 15.10.2017