

Митина Алёна Александровна

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГЕ КАК
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

Специальность 2.2.2 – Электронная компонентная база микро- и
наноэлектроники, квантовых устройств

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
Российской академии наук (ИПТМ РАН).

Научный руководитель: д-р физ.-мат. наук Редькин Аркадий Николаевич

Официальные оппоненты:

канд. физ.-мат. наук Божко Сергей Иванович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук (ИФТТ РАН), ведущий научный сотрудник,

д-р физ.-мат. наук Сорокин Павел Борисович, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», доцент, заведующий лабораторией «Цифровое материаловедение».

Ведущая организация:

Акционерное общество научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит", г. Москва

Защита состоится «__» мая 2023 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.106.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 6, ИПТМ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПТМ РАН и на сайте:
http://www.iptm.ru/tes_council/diss.ru.html

Автореферат разослан «__» _____ 2023 года

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.106.01,
канд. физ.-мат. наук

Д.М. Коротницкая-Седловец

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования: Развитие современной энергетики невозможно без использования экологически чистых возобновляемых источников энергии. В последние десятилетия активно изучается возможность использования таких альтернативных источников энергии как энергия солнца, приливов, ветра, гидроэнергия. Поэтому создание надёжных электрохимических накопителей энергии является первостепенной задачей для хранения, преобразования и дальнейшего использования такой энергии. Суперконденсаторы (СК) – это электрохимические источники энергии, отличающиеся высокой мощностью, длительным сроком службы, устойчивостью к многочисленным циклам заряда/разряда, безопасностью и экологичностью. Производительность суперконденсаторов непосредственно зависит от активного материала электрода. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для суперконденсаторов благодаря их низкому сопротивлению, высокой пористости, большой удельной площади поверхности, устойчивости к многочисленным циклам заряда/разряда, экологичности и химической стабильности. При изготовлении электродов суперконденсаторов из объёмных материалов необходимо использовать связующие вещества. Они объединяют активные материалы электрода в однородный слой, одновременно обеспечивая надёжный контакт с поверхностью токосъёмника. В то же время, связующие компоненты часто покрывают значительные участки поверхности или заполняют поры активных материалов, уменьшая полезную площадь поверхности и увеличивая электрическое сопротивление материала электрода. В результате использование связующих веществ может привести к ухудшению электрохимических характеристик суперконденсаторов. Поэтому *актуальной* является задача изготовления электродов без связующего вещества. Синтез активного материала непосредственно на поверхности проводящей подложки, которая будет служить токосъёмником, может привести к уменьшению сопротивления и улучшению электрохимических свойств электрода. Алюминий – недорогой пластичный металл с высокой электропроводностью – является идеальным материалом для использования в

качестве проводящей подложки (токосъёмника), но не обладает каталитической активностью для синтеза УНТ и имеет относительно низкую температуру плавления. Следовательно, существует необходимость в снижении температуры синтеза УНТ, а также в разработке простых методов придания алюминиевой фольге каталитических свойств. Метод химического осаждения из газовой фазы (англ. chemical vapor deposition, CVD) широко используется для изготовления электродов без связующих веществ, особенно в случае осаждения углеродных материалов. Снижение температуры синтеза может быть достигнуто за счёт использования этанола в качестве источника углерода, что также позволяет исключить использование взрывоопасных газообразных реагентов. При этом, варьируя основные параметры синтеза, такие как время осаждения, скорость потока реагента и температура процесса, можно добиться контролируемого осаждения на подложку активного материала необходимой толщины, структуры и морфологии. Функционализация УНТ позволяет улучшить их электрохимические свойства за счёт развития поверхности. Распространённой методикой является обработка нанотрубок в сильных окислителях, но для окисления материала, выращенного непосредственно на алюминиевой фольге, такой способ неприменим. Актуальной задачей является разработка методов функционализации УНТ, не допускающих разрушения алюминия и, как следствие, ухудшения контакта нанотрубок с поверхностью подложки. Поиски способов увеличения удельной ёмкости материалов электродов СК всё чаще приводят к использованию УНТ в качестве основы для композитов с псевдоёмкостными материалами. Оксиды переходных металлов являются наиболее широко используемыми псевдоёмкостными материалами для электрохимического накопления энергии. Такие композитные материалы проявляют синергетический эффект электрических и механических преимуществ УНТ с большой псевдоёмкостью оксидов переходных металлов, за счёт чего обеспечивается высокая удельная ёмкость электродов и долговечность их службы при многочисленных циклах заряда/разряда.

Цель диссертационной работы состоит в изучении электрохимических свойств, морфологии и структурных особенностей многостенных углеродных

нанотрубок, полученных методом пиролиза паров этанола на подложках из алюминиевой фольги; поиске методов улучшения их ёмкостных характеристик; изучении возможности применения таких материалов в качестве электродов суперконденсаторов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- изучить влияние предварительной обработки прекурсора катализатора на структурное совершенство и сорбционные свойства объёмных МУНТ, полученных методом каталитического пиролиза паров этанола;

- найти оптимальные условия обработки алюминиевой фольги в водном растворе нитрата никеля для дальнейшего осаждения на поверхности алюминия равномерного слоя МУНТ с хорошей адгезией к поверхности;

- установить возможность использования материала МУНТ/Al в качестве электродов суперконденсаторов;

- разработать подход к улучшению ёмкостных характеристик МУНТ, выращенных на алюминиевой фольге, посредством их электрохимического окисления;

- разработать подход к формированию композитных материалов $MnO_2/МУНТ/Al$ и $FeO_x/МУНТ/Al$ для использования их в качестве анодов и катодов суперконденсаторов соответственно;

- исследовать особенности ёмкостных характеристик $MnO_2/МУНТ/Al$ и $FeO_x/МУНТ/Al$, их воспроизводимость при циклических испытаниях, а также быстроедействие полученных композитных электродов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые предложен новый способ предварительной подготовки катализатора разложением прекурсора в парах этанола, позволяющий получать методом каталитического пиролиза паров этанола дефектные объёмные МУНТ.

2. Разработана простая методика обработки алюминиевой фольги в водном растворе нитрата никеля, позволяющая сформировать на поверхности алюминия каталитический слой с содержанием никеля до 20 масс.%.

3. Впервые показано, что электрохимическое окисление в 0,005 М водном растворе Na_2SO_4 МУНТ, выращенных методом каталитического пиролиза паров этанола непосредственно на поверхности алюминиевой фольги, может привести к увеличению значения удельной ёмкости материала в катодной области в 5 раз.
4. Впервые продемонстрирована высокая устойчивость композитного материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ к многочисленным циклам заряда/разряда. После 60000 циклов заряда/разряда потеря ёмкости составила менее 20%.
5. Впервые получен композитный материал $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ посредством электрохимического окисления в водном растворе $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,1 М и CH_3COONa 0,08 М МУНТ, выращенных непосредственно на алюминиевой фольге методом каталитического пиролиза паров этанола. Устойчивость полученного композитного материала к многочисленным циклам заряда/разряда составила 10000 циклов при скорости сканирования 1000 мВ/сек, потеря ёмкости при этом не превышала 25%.

Практическая значимость работы:

1. Предложенный метод предварительной обработки прекурсора катализатора позволяет получать дефектные объёмные МУНТ с высоким выходом. Осаждение углеродных нанотрубок из паров этанола позволяет отказаться от необходимости использования водорода и других горючих газов. Полученные материалы могут быть использованы в качестве активного материала электродов суперконденсаторов, сорбентов и носителей катализаторов.
2. Процесс мягкого окисления алюминиевой фольги в растворе нитрата никеля, позволяет добиться формирования сплошной каталитической плёнки на поверхности алюминиевой фольги. Предложенный метод придания алюминию каталитических свойств не требует специального оборудования и обладает высокой производительностью, т.к. позволяет обрабатывать поверхности большой площади.
3. Разработанный экономически выгодный метод синтеза слоя МУНТ непосредственно на поверхности алюминиевой фольги позволяет получать готовые электроды суперконденсаторов без применения связующих веществ, способных ухудшать электродные характеристики.

4. Предложенный метод мягкого электрохимического окисления позволяет увеличивать ёмкостные характеристики МУНТ, не разрушая при этом поверхность алюминия и не вызывая отслоения углеродного покрытия от подложки.

5. Формирование композитных материалов MnO_2 /МУНТ/Al и FeO_x /МУНТ/Al непосредственно на поверхности алюминиевой фольги позволяет использовать полученные материалы в качестве анода и катода асимметричного суперконденсатора соответственно.

6. Предложенные подходы к созданию композитных электродов на основе МУНТ/Al и оксидов переходных металлов обеспечивают превосходные эксплуатационные характеристики: выдающуюся циклическую стабильность и высокое быстродействие.

Достоверность полученных результатов.

При проведении исследований использовались имеющиеся в ИПТМ РАН современные приборы и методики. Достоверность результатов, полученных с помощью этого оборудования, неоднократно подтверждалась при проведении плановых исследований. Проведенные в настоящей работе эксперименты выполнены более чем на 400 образцах, полученные результаты показали хорошую воспроизводимость. В целом, полученные результаты соответствуют аналогичным данным, опубликованным в литературе.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Зависимость выхода объёмных МУНТ, перспективных для практических применений, от методики подготовки катализатора.

2. Простая и производительная методика осаждения слоёв МУНТ на алюминиевой фольге путём низкотемпературного каталитического пиролиза этанола с отличной адгезией нанотрубок к подложке.

3. Использование полученных композитных материалов МУНТ/Al в качестве электродов суперконденсаторов с высокими показателями удельной ёмкости (60 Ф/г при скорости сканирования 10 мВ/с в двухэлектродной ячейке).

4. Зависимость удельной ёмкости материала электродов СК от условий электрохимического окисления образцов МУНТ/Al.

5. Методика получения композитных материалов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, обладающих дополнительной псевдоёмкостью, высоким быстродействием и циклической стабильностью, путем обработки образцов МУНТ/Al в растворе KMnO_4 .

6. Создание дополнительной псевдоёмкости катодов СК с помощью электрохимического окисления ионов Fe^{2+} в процессе получения композитных материалов $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$, отличающихся высоким быстродействием и циклической стабильностью.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались в ИПТМ РАН на научном семинаре «Материаловедение и технология», а также на заседаниях Учёного совета ИПТМ РАН.

Результаты работы были доложены на научных конференциях:

1. XXVII Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2018);

2. 13th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (Гданьск, 2018);

3. XI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды с международным участием «ЭКОАНАЛИТИКА-2019» (Пермь, 2019);

4. 14th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2019 (Санкт-Петербург, 2019);

5. XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2020);

6. Объединённая конференция "Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике" (Черноголовка, 2021);

7. XXIX Российская конференция по электронной микроскопии (онлайн, 2022).

Работа выполнена в соответствии с темой исследований в ИПТМ РАН: «Разработка физико-химических основ материаловедения, технологии и

диагностики материалов и структур микро- и нанoeлектроники, микросистемной техники, акусто- и оптоэлектроники и микрофотоники».

Исследования проводились при поддержке РФФИ, грант № 18-03-00473а «Магнитные нанокomпозиты на основе магнетита и углеродных нанотрубок как сорбенты в магнитной твёрдофазной экстракции. Синтез, исследование и аналитическое применение».

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00355-21-00 и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2020-791) «Фундаментальные основы формирования низкоразмерных кристаллов и создание на их основе электронных, опто- и акустоэлектронных наноприборов на новых физических принципах».

Личный вклад автора:

1. Экспериментальная работа по получению объёмного материала МУНТ, МУНТ/Al и композитных материалов MnO_2 /МУНТ/Al и FeO_x /МУНТ/Al и изучению их свойств выполнена автором лично.
2. Электронно-микроскопические исследования выполнены совместно с д.ф.-м.н. И.И. Ходосом и к.ф.-м.н. Е.Е. Якимовым.
3. Синтез композитных материалов на основе МУНТ и магнетита проводился вместе с к.х.н. Н. И. Золотарёвой.
4. Автору принадлежит анализ литературных данных, обобщение и анализ полученных результатов, формулировки основных положений.
5. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. А.Н. Редькиным.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 13 научных работ: из них – 6 статей в рецензируемых отечественных и иностранных журналах, 7 тезисов в материалах международных и отечественных научных конференций.

Структура и объём диссертации.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка используемых источников. Работа содержит 46 рисунков и 4 таблицы. Список используемой литературы включает 175 наименований. Общий объём диссертации составляет 134 страницы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность диссертационной работы и цели исследования, сформулированы задачи, практическая значимость, научная новизна, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор работ, посвященных созданию электродов СК из УНТ, псевдоёмкостных материалов, а также композитных материалов на их основе. Рассмотрена возможность увеличения удельной ёмкости электродов методами функционализации УНТ. Отдельно рассмотрены способы формирования активного материала электродов непосредственно на металлических подложках. Описаны методики формирования композитных материалов на основе УНТ и оксидов переходных металлов.

Во второй главе дано описание экспериментальных методов получения и анализа исследуемых в работе материалов. Для получения МУНТ использовали самодельную установку с кварцевым реактором проточного типа. Осаждение проводили при атмосферном давлении с подачей в реактор жидкого этанола без использования газа-носителя и водорода. Расход этанола контролировали с помощью перистальтического насоса. В качестве прекурсора катализатора использовали гексагидрат нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). При формировании композитного материала МУНТ/Al в качестве подложек использовали алюминиевую фольгу толщиной 50 микрометров. Для придания алюминию каталитических свойств полоски фольги обрабатывали в 20%-ном водном растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Электрохимическое окисление материала МУНТ/Al проводили в двухэлектродной ячейке. В качестве электролита использовали раствор 0,005 М Na_2SO_4 . Формирование композитного материала MnO_2 /МУНТ/Al проводили методом выдержки материала МУНТ/Al в водном растворе KMnO_4 различной концентрации. Для приготовления композитного материала FeO_x /МУНТ/Al использовали предварительно окисленные образцы МУНТ/Al. Формирование композитного материала FeO_x /МУНТ/Al проводили в трёхэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электролита использовали смесь 0,1 М водного раствора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (аммония-железа сернокислого) и 0,08 М

CH_3COONa 0,08 М (натрия уксуснокислого) в соотношении 1:1. Диапазон напряжения составил от -10 до 700 мВ, а скорость изменения напряжения варьировалась в диапазоне от 2 до 100 мВ/сек. Полученный материал отжигали на воздухе, температура отжига составляла 200, 300 и 400°C.

КР спектры образцов были получены с помощью прибора Bruker Senterra micro-Raman system. Исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с использованием спектрометра для химического анализа SPECS PHOIBOS 150 MCD9. Электронно-микроскопические исследования выполняли на приборах JEOL JEM 2000FX (просвечивающая микроскопия) и JEOL 6490 (растровая микроскопия). Для исследования элементного состава образцов была использована приставка к электронному микроскопу INCA Oxford Instruments.

Для измерения электрохимических ёмкостных характеристик полученных материалов использовалась симметричная двухэлектродная электрохимическая ячейка. Электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата Р-20Х. Электрохимические испытания исходных и модифицированных образцов (циклическая вольтамперометрия, гальваностатические зарядно/разрядные испытания, спектроскопия импеданса) проводили в трёхэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Платиновая проволока служила противоеlectродом. В качестве электролита использовали 0,5 М водный раствор Na_2SO_4 . Эксперименты по измерению электрохимического импеданса проводились при постоянном потенциале 0 В, на который накладывался переменный потенциал с размахом амплитуды 20 мВ в диапазоне частот от 50 кГц до 10 мГц. Электрохимические измерения проводили с использованием импульсного потенциостата-гальваностата П-40Х, оснащённого модулем частотного анализатора "FRA-24M".

В третьей главе приведены результаты исследований многостенных углеродных нанотрубок, полученных в процессе пиролиза паров этанола. В разделе 3.1 представлены экспериментальные результаты получения объёмного материала МУНТ и проведена характеристика полученных материалов методами сканирующей микроскопии и рамановской спектроскопии.

Были исследованы два способа предварительного приготовления катализатора. В первом случае катализатор был получен разложением $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на воздухе (катализатор I типа), а во втором случае – разложением $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в парах этанола (катализатор II типа). Для количественного сравнения активности катализатора использовали следующие параметры:

1) Массовый выход катализатора k_{cat} , который рассчитывали по формуле:

$$k_{cat} = (m_{sum} - m_{Ni}) / m_{Ni} \quad (1)$$

где m_{sum} – масса полученного после синтеза твёрдого продукта; m_{Ni} – масса катализатора. Эта величина характеризует количество синтезированных МУНТ на единицу массы катализатора.

2) Выход по расходу реагента k_{reag} рассчитывали по формуле:

$$k_{reag} = (m_{sum} - m_{Ni}) / m_C = (m_{sum} - m_{Ni}) / 0.52 \cdot V_{et} \cdot [C_2H_5OH] \cdot P_{et} \quad (2)$$

где m_C – масса углерода в израсходованном этаноле; V_{et} – объём израсходованного этанола; $[C_2H_5OH]$ – концентрация этанола (0,96); P_{et} – удельный вес этанола (0,79 г/см³). Эта величина характеризует степень превращения реагента (этанола) в МУНТ.

Для изучения зависимости массового выхода катализатора от температуры синтеза были проведены серии экспериментов при фиксированных остальных параметрах (масса катализатора, скорость расхода этанола и время процесса). Эксперименты проводились с использованием катализаторов I типа и II типа. Зависимости выхода МУНТ (k_{cat}) и степени превращения этанола (k_{reag}) от продолжительности синтеза и расхода этанола представлены на рисунке 1. Катализатор II типа сохраняет свою активность практически неизменной при продолжительности синтеза более 6 часов. В этом случае k_{cat} достигает значения более 100 (выход > 10.000 %). Степень превращения этанола также остается практически постоянной. Катализатор I типа изначально проявляет меньшую активность. Важная характеристика катализатора связана со способностью перерабатывать большой поток реагента без снижения степени превращения. На рисунке 1б представлена зависимость выхода МУНТ (k_{cat}) и степени конверсии этанола (k_{reag}) от скорости расхода этанола.

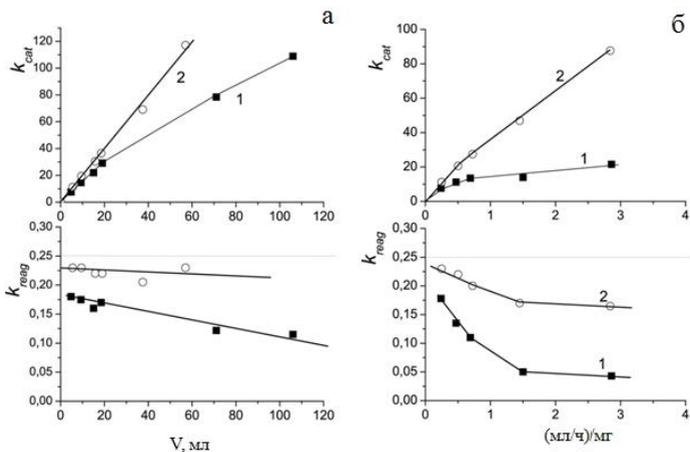


Рисунок 1 – а) Зависимости выхода МУНТ и степени конверсии реагента от объёма израсходованного этанола. Скорость расхода этанола 10 мл/час. б) зависимости выхода МУНТ и степени конверсии реагента от удельной скорости расхода этанола (скорость расхода этанола/масса катализатора) (мл/ч)/мг. Продолжительность синтеза 30 минут. (1) Катализатор I типа; (2) катализатор II типа

В разделе 3.2 представлены результаты прямого синтеза МУНТ на алюминиевой фольге. Исследована зависимость структуры материала МУНТ/Al от условий формирования каталитической плёнки и параметров синтеза. Для придания алюминиевой фольге каталитических свойств проводилась обработка подложек в водном растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. После формирования на поверхности алюминия слоя катализатора, проводили электронно-зондовый микроанализ, для определения состава полученного материала. Из результатов микроанализа видно, что кроме алюминия на поверхности содержатся такие элементы как никель, кислород и небольшое количество азота и углерода. Из полученных данных видно, что концентрация никеля в поверхностном слое достигает 20 масс. %. Таким образом, можно сделать вывод, что обработка алюминиевой фольги в водном растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ со временем приводит к образованию твердой нерастворимой никельсодержащей пленки на поверхности алюминиевой фольги. Была проведена специальная серия экспериментов по выбору оптимальных условий для образования каталитической пленки на поверхности алюминиевой фольги. На рисунке 2

показаны зависимости выхода МУНТ от времени выдержки подложки в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (а), продолжительности синтеза (б) и температуры синтеза (в).

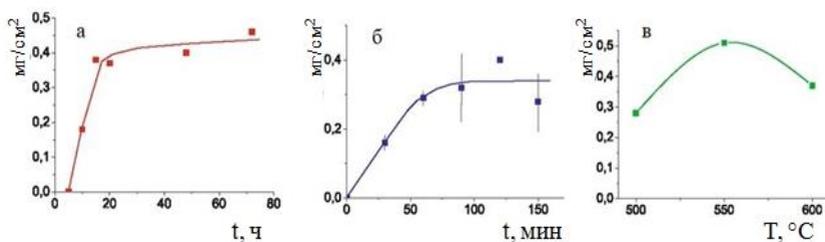


Рисунок 2 – Зависимость выхода МУНТ от времени выдержки подложки в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (а), продолжительности синтеза (б), температуры синтеза (в)

Из графика, представленного на рисунке 2а, видно, что для придания алюминиевой фольге каталитических свойств оптимальным временем обработки можно считать 15–20 часов. Для определения зависимости выхода МУНТ от времени синтеза была проведена серия экспериментов, где в качестве оптимального значения было выбрано время обработки алюминия в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, равное 20 часам. Было установлено, что основная масса МУНТ образуется за первые 60 минут процесса (см. Рис. 2б). На рисунке 2в показана зависимость выхода МУНТ от температуры синтеза. Было показано, что максимальный выход МУНТ достигается при температуре синтеза, равной 550–600°C. Полученные результаты позволяют подобрать оптимальные условия для обработки алюминиевой фольги и последующего CVD-синтеза углеродных нанотрубок.

В четвертой главе исследованы возможности использования композитных материалов МУНТ/Al в качестве электродов суперконденсаторов. В разделе 4.1 изучены ёмкостные свойства материала МУНТ/Al. Измерения ёмкостных характеристик проводились в симметричной двухэлектродной ячейке. Типичные примеры циклических вольтамперограмм для полученных образцов показаны на рисунке 3.

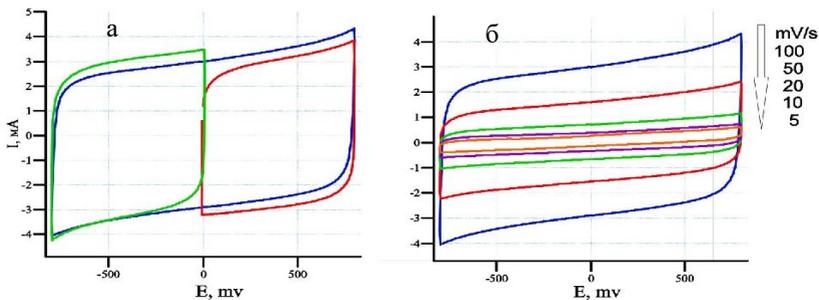


Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы: а) в разном диапазоне сканирования; б) при разных скоростях сканирования

Форма вольтамперограмм близка к прямоугольной, что свидетельствует о низком электрическом сопротивлении ячейки и накоплении заряда за счёт образования двойного электрического слоя на поверхности электродов. На рисунке 3б показаны циклические вольтамперограммы, снятые при различных скоростях развертки напряжения. Сужение петли при уменьшении скорости также свидетельствует о классическом поведении электрода с двойным электрическим слоем.

Толщина каталитической плёнки может влиять на электрохимические свойства электрода. Следовательно, важно подобрать такие условия обработки алюминиевой фольги в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, при которых формирование максимально тонкого слоя катализатора приведёт к синтезу однородного и равномерно распределённого на подложке массива нанотрубок. Исходя из результатов экспериментов, можно выбрать оптимальные условия для изготовления электродов МУНТ/ Al для суперконденсаторов. Таким образом, оптимальное время окисления алюминиевой фольги в водном растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ составляет 15–20 часов, а продолжительность синтеза углеродных нанотрубок – 60–90 минут. При таких условиях обработки средние значения удельной ёмкости МУНТ достигают 34–38 и 41–45 Ф/г (при скорости сканирования 100 и 10 мВ/с соответственно).

Одной из основных характеристик суперконденсаторов является устойчивость к многочисленным циклам заряда/разряда. Чтобы проверить устойчивость электродов МУНТ/Al были проведены специальные серии

экспериментов. В двухэлектродной ячейке в диапазоне напряжений от 0 до 0,8 В было проведено 20 серий по 100 циклов в каждой серии при скорости сканирования 100 мВ/сек. Расчёты показывают, что ёмкость ячейки при этом практически не снижается. Данный результат указывает на отличную стойкость полученного материала к разрушению во время многочисленных циклов заряда/разряда.

В разделе 4.2 исследованы возможности функционализации материала МУНТ/Al. Функционализация сильными окислителями для материала МУНТ/Al неприменима. В этом случае больше подходит метод электрохимической модификации МУНТ. Поскольку электрохимическое окисление МУНТ, выращенных на алюминиевой фольге, было проведено впервые, очень важно было выбрать подходящий электролит. Кислые и щелочные электролиты не подходят из-за возможной реакции с алюминием. Ранее раствор Na_2SO_4 использовали для измерения электрохимических характеристик электродов. Материал показал отличную стойкость к этому электролиту. Поэтому этот электролит был выбран для экспериментов по электрохимическому окислению МУНТ/Al. На рисунке 4 приведен пример циклических вольтамперограмм необработанных и электрохимически окисленных образцов МУНТ/Al.

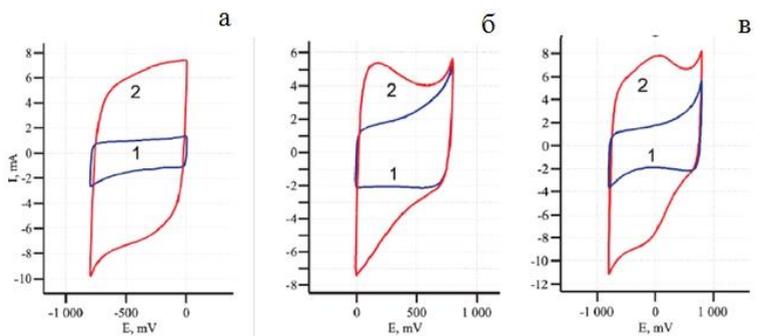


Рисунок 4 – Циклические вольтамперограммы образцов МУНТ/Al в трехэлектродной ячейке. До электрохимической модификации (1) и после анодного окисления при 5 В в течение 20 мин в 0,005 М водном растворе Na_2SO_4 (2).

Напряжение сканирования: а) от -800 до 10 мВ; б) от -10 до 800 мВ; в) от -800 до 800 мВ

Кривые 1 и 2 на рисунке 4 соответствуют циклическим вольтамперограммам образца МУНТ/Al до и после окисления соответственно. На рисунке 4 а и б представлены циклические вольтамперограммы в катодной и анодной областях соответственно. Как видно, в отдельных окнах сканирования эффект электрохимического окисления был различным. Общий вид циклической вольтамперограммы также изменился после окисления (см. Рис. 4в). В частности, кривая 2 на рисунке 4б и кривая 2 на рисунке 4в показывают особенности пиков, которые могут быть связаны с протеканием электрохимических окислительно-восстановительных реакций на электроде.

Оптимальными условиями для улучшения ёмкостных характеристик электродов МУНТ/Al можно считать потенциал окисления в диапазоне 4–5 В, умеренную концентрацию электролита 0,005–0,05 моль/л и время обработки 20–30 минут. Обработанные таким образом электроды имеют удельную ёмкость в 4–5 раз выше, чем исходные. При этом сохраняется целостность слоя МУНТ и отличная адгезия к алюминиевой подложке.

Одним из основных преимуществ суперконденсаторов является их устойчивость к многократным циклам заряда/разряда. В случае окисленных нанотрубок особенно важно проверить, как будут сохраняться приобретённые улучшенные характеристики в условиях длительной эксплуатации. Были проведены испытания циклической устойчивости для образца МУНТ/Al, окисленного при напряжении 5 В в течение 20 мин. Образец продемонстрировал превосходную стабильность после 20000 циклов заряда/разряда в анодном и катодном диапазонах при скорости сканирования 1000 мВ/с.

В пятой главе исследована возможность формирования композитных материалов $MnO_2/MUNT/Al$ и $FeO_x/MUNT/Al$, изучены их электрохимические характеристики и возможность применения полученных материалов в качестве электродов суперконденсаторов. Массив углеродных нанотрубок может служить основой для получения композитных материалов $MnO_2/MUNT$, обладающих значительно более высокой удельной электрохимической ёмкостью по сравнению с ёмкостью МУНТ за счёт псевдоёмкостных характеристик диоксида марганца.

Наиболее распространенным способом получения композитов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$ является прямое взаимодействие углеродных нанотрубок с раствором KMnO_4 . Для выбора оптимальных условий приготовления композита были проведены предварительные серии экспериментов с растворами KMnO_4 различной концентрации и при различном времени обработки образцов в растворе. Изменения элементного состава активного слоя образцов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ сравнивали с изменениями удельной ёмкости и прироста массы. Элементный анализ поверхностного слоя всех образцов показал наличие в качестве основных компонентов активного слоя углерода, кислорода и марганца. С увеличением концентрации KMnO_4 скорость и степень окисления МУНТ увеличивались. Для 0,2 и 1%-ных растворов основное увеличение концентрации марганца происходило в течение первых 30–40 минут. Дальнейшая обработка в 0,2%-ном растворе приводила к незначительному снижению концентрации марганца, а в 1%-ном растворе наблюдалось незначительное постепенное повышение. В обоих случаях концентрация кислорода постепенно увеличивалась. При обработке в 2%-ном растворе на протяжении всего времени происходило увеличение концентрации марганца и кислорода. При длительной обработке (более 90 минут) слой $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$ разрушался, и частично обнажалась поверхность алюминиевой подложки.

Для изучения ёмкостных характеристик полученного материала проводились электрохимические измерения. Метод циклической вольтамперометрии показал значительное увеличение ёмкости образцов МУНТ/Al после обработки в растворе KMnO_4 . На рисунке 5 приведены примеры циклических вольтамперограмм образцов до и после обработки для различной продолжительности времени обработки.

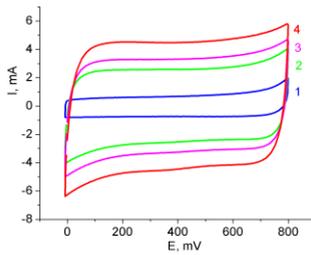


Рисунок 5. Циклические вольтамперограммы композитного материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$. Продолжительность обработки МУНТ/Al в 1 масс. % растворе KMnO_4 , мин: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 60. Скорость сканирования 100 мВ/с

Дальнейшее изучение электрохимических характеристик электродов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ проводилось методом электрохимической импедансной спектроскопии. На рисунке 6 а и б представлены графики Найквиста исходного образца МУНТ/Al и образца $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, полученного при обработке в 1%-ном растворе KMnO_4 в течение 40 минут соответственно.

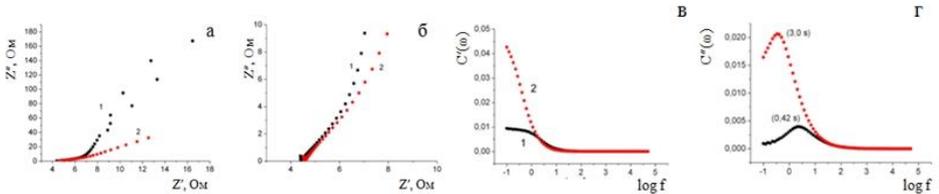


Рисунок 6 – (а) Графики Найквиста для трёхэлектродной электрохимической ячейки (полный диапазон); (б) графики Найквиста для трёхэлектродной электрохимической ячейки (средний диапазон); (в) частотные зависимости действительной ёмкости от логарифма частоты; (г) частотные зависимости мнимой ёмкости от логарифма частоты. Свежеприготовленный образец МУНТ/Al – 1, образец $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ – 2

Оба графика Найквиста почти линейны на низких частотах, что указывает на хорошие ёмкостные характеристики материала (см. Рис. 6а). Омическое сопротивление составляло величину 4,5 Ом для исходного образца МУНТ/Al и 4,6 Ом для образца $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ (см. Рис. 6б). Эти результаты показывают, что осаждение MnO_2 не приводило к увеличению омического сопротивления ячейки. В то же время наклон графика Найквиста для образца $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ в области

низких частот уменьшился по сравнению с исходным образцом МУНТ/Al (см. Рис. ба), что можно объяснить псевдоёмкостными свойствами MnO_2 . Как видно из рисунка бв, при частоте 0,1 Гц реальная ёмкость электрода MnO_2 /МУНТ/Al почти в 4,5 раза превышала ёмкость исходного электрода МУНТ/Al.

Скорость обратимого заряда/разряда можно оценить по эволюции мнимой ёмкости электродов МУНТ/Al и MnO_2 /МУНТ/Al в зависимости от частоты (см. Рис. бг). Кривые зависимости имели пики, соответствующие определяемой частоте релаксации (f_r) и постоянной времени отклика (τ_r), определяемой как $1/f_r$. Электрод МУНТ/Al имел $\tau_r=0,42$ с. Данный результат указывает на высокую скорость переноса ионов к электроду и отличные характеристики быстрой зарядки/разрядки. Псевдоёмкость ограничивает быстрый перенос заряда/иона и приводит к большому времени отклика. Следовательно, электрод MnO_2 /МУНТ/Al имел большее значение $\tau_r=3,0$ с. Однако применительно к псевдоконденсаторам это значение указывает на очень хорошие характеристики заряда/разряда полученных композитных электродов без связующего вещества.

Были проведены испытания циклической устойчивости для образца MnO_2 /МУНТ/Al, полученного в 1%-ном растворе $KMnO_4$. Образец продемонстрировал превосходную стабильность после 60000 циклов заряда/разряда и сохранил приблизительно 80% удельной ёмкости при скорости сканирования 1000 мВ/с.

Массив углеродных нанотрубок, выращенных непосредственно на алюминиевой фольге, может служить основой для получения композитных материалов FeO_x /МУНТ/Al, обладающих высокими значениями удельной ёмкости за счёт псевдоёмкостных характеристик оксида железа. При формировании на поверхности углеродного материала слоя оксида железа, важную роль играет функционализация углеродного материала. Методика электрохимического окисления в слабом растворе Na_2SO_4 позволяет подобрать оптимальные условия обработки материала МУНТ/Al. Важно подобрать такие условия предварительного окисления образца, которые не только обеспечат дальнейшее формирование композитного материала, но и не приведут к разрушению слоя МУНТ. В ходе

экспериментов было выяснено, что оптимальные условия обработки достигаются при электрохимическом окислении образцов МУНТ/Al в течение 10 минут в 0,005 М водном растворе Na_2SO_4 при напряжении окисления 4 В. В качестве источника железа использовали $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$. В качестве восстановителя, препятствующего разрушению слоя МУНТ, использовали CH_3COONa . Таким образом, в качестве электролита использовали смесь водных растворов $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (0,1 М) и CH_3COONa (0,08 М) в соотношении 1:1. Электрохимическое окисление позволяло сформировать на поверхности МУНТ слой гидроксида железа. Полученный материал отжигали на воздухе при температуре 200°C для формирования композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$.

Для выбора оптимальных условий приготовления композита были проведены предварительные серии экспериментов при различной скорости развёртки напряжения. Элементный анализ поверхностного слоя образцов показал наличие в качестве основных компонентов активного слоя углерода, кислорода и железа.

Для изучения ёмкостных характеристик полученного материала проводились электрохимические измерения. Метод циклической вольтамперометрии показал значительное увеличение ёмкости образцов МУНТ/Al после формирования композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$. На рисунке 7 приведены примеры циклических вольтамперограмм для исходных образцов МУНТ/Al, электрохимически окисленных, и композитного материала, полученного при скорости развёртки напряжения равной, 2 мВ/с. Из графиков, представленных на рисунке 7, видно, что удельная ёмкость композитного материала существенно выше удельной ёмкости исходного образца МУНТ/Al.

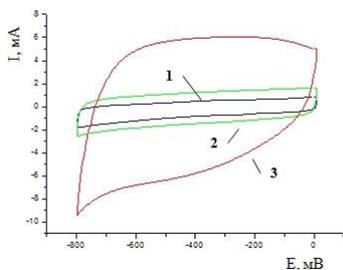


Рисунок 7 – а) ЦВА исходного электрода (1), окисленного (2) и композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ (3)

Дальнейшее изучение электрохимических характеристик электродов $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ проводилось методом электрохимической импедансной спектроскопии. На рисунке 8 а, б представлены графики Найквиста исходного образца МУНТ/Al, предварительно окисленного образца МУНТ/Al и образца $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$, сформированного при скорости развёртки напряжения 2 мВ/с.

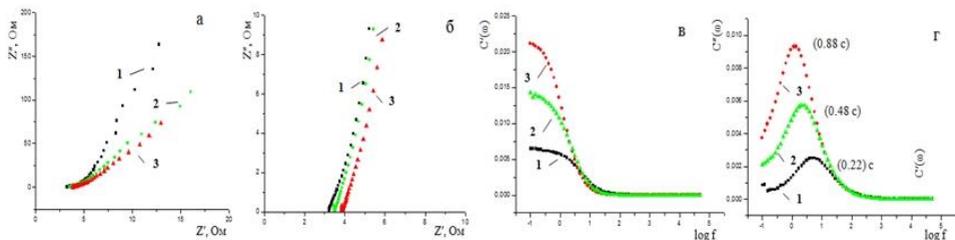


Рисунок 8 – а) Графики Найквиста для трехэлектродной ячейки (полный диапазон); б) графики Найквиста для трехэлектродной ячейки (средний диапазон); в) частотные зависимости действительных ёмкостей; г) частотные зависимости мнимых ёмкостей. Свежеприготовленный образец МУНТ/Al – 1, окисленный образец МУНТ/Al – 2, образец $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ – 3

В области низких частот графики Найквиста для исходных, окисленных и конечных образцов $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ были почти линейными, что указывает на хорошие ёмкостные характеристики (см. Рис. 8а). Омическое сопротивление исходного образца МУНТ/Al составило величину 3,2 Ом, после электрохимического окисления в растворе Na_2SO_4 оно увеличилось до значения 3,5

Ом. Дальнейшее нанесение FeO_x на поверхность МУНТ не приводило к существенному увеличению омического сопротивления (3,85 Ом). Наклон графика Найквиста для образца $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ в области низких частот уменьшился по сравнению с исходным образцом МУНТ/Al (см. Рис. 8а), что можно объяснить псевдоёмкостными свойствами FeO_x .

Частотная зависимость реальной ёмкости подтверждает увеличение ёмкости электрода примерно в 1,5 раза после электрохимического окисления и примерно в 5 раз после осаждения FeO_x (см. Рис. 8в). Значение τ_r для исходного электрода МУНТ/Al составляло величину 0,22 с; для окисленного образца – 0,48 с; для конечного образца $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ – 0,88 с.

Оптимальными параметрами для формирования композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ являются: скорость развёртки напряжения 2 мВ/с и температура отжига 300°C. При таких условиях впервые был получен композитный материал $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ с устойчивостью к многочисленным циклам заряда/разряда, составившей 10000 циклов в 0,5 М водном растворе Na_2SO_4 при скорости сканирования 1000 мВ/сек, потеря ёмкости при этом не превышала 25%.

В заключении перечислены основные результаты, полученные в диссертации:

1. Изучено влияние предварительной обработки катализатора на синтез объёмных МУНТ, полученных методом низкотемпературного каталитического пиролиза паров этанола. Установлено, что разложение прекурсора катализатора в парах этанола позволяет повысить выход недорогих МУНТ, легко подвергающихся функционализации.
2. Впервые показано, что обработка алюминиевой фольги в водном растворе нитрата никеля приводит к формированию на поверхности алюминия тонкой каталитической плёнки, с концентрацией никеля до 20 масс. %.
3. Реализован низкотемпературный синтез МУНТ на поверхности алюминиевой фольги методом каталитического пиролиза паров этанола. Подобраны оптимальные параметры синтеза, при которых на поверхности

алюминиевой фольги осаждался сплошной однородный слой со средней поверхностной массой МУНТ 0,3–0,4 мг/см².

4. Изучена зависимость ёмкостных характеристик материала МУНТ/Al от условий обработки алюминиевой фольги и параметров синтеза МУНТ. Показано, что после синтеза при температуре 600°C в течение 1 часа на алюминиевой фольге, предварительно выдержанной в растворе нитрата никеля в течение 20 часов, удельная ёмкость МУНТ может достигать значения 60 Ф/г при скорости сканирования 10 мВ/с.
5. Впервые показано, что электрохимическое окисление МУНТ/Al в водном растворе Na₂SO₄, приводит к увеличению значения удельной ёмкости МУНТ в катодной области в 4-5 раз, не вызывая при этом разрушения металлической подложки.
6. Композитный материал MnO₂/МУНТ/Al без связующего вещества впервые синтезирован методом простой обработки в водном растворе KMnO₄ образцов МУНТ/Al. Значение удельной ёмкости полученного композитного материала достигает 120 Ф/г при скорости сканирования 100 мВ/с. Потеря ёмкости при циклических измерениях составила 20% после 60000 циклов.
7. Впервые получен композитный материал FeO_x/МУНТ/Al методом электрохимического окисления Fe²⁺ на поверхности МУНТ, выращенных непосредственно на алюминиевой фольге. Значение удельной ёмкости полученного композитного материала достигает 175 Ф/г при скорости сканирования 100 мВ/с. Потеря ёмкости при циклических измерениях составила 25% после 10000 циклов.
8. Исследование композиционных электродов MnO₂/МУНТ/Al и FeO_x/МУНТ/Al методом спектроскопии электрохимического импеданса показало наряду с высокой ёмкостью отличное быстроедействие более характерное для классических суперконденсаторов, что свидетельствует об отсутствии значительных диффузионных затруднений и отличном контакте между компонентами электродов.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Grazhulene S. S., Zolotareva N. I., Red'kin A. N., Shilkina N. N., Mitina A. A., Kolesnikova A. M. Magnetic Sorbent Based on Magnetite and Modified Carbon Nanotubes for Extraction of Some Toxic Elements // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – N. 11. – P. 1849–1855;
2. Mitina A.A., Redkin A.N., Yakimov E.E. New way of the nickel catalyst preparation for carbon nanotubes synthesis by pyrolysis of ethanol vapor // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – V. 28. – P. 112 – 117;
3. Grazhulene S. S., Zolotareva N. I., Red'kin A. N., Shilkina N. N., Mitina A. A., Khodos I. I. Sorption Properties of a Magnetic Composite Based on Modified Carbon Nanotubes: Influence of the Synthesis Conditions // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020, – V. 93, N. 1. – P. 57–64;
4. Redkin A. N., Mitina A. A., Yakimov E. E. Simple technique of multiwalled carbon nanotubes growth on aluminum foil for supercapacitors // Materials Science & Engineering B. – 2021. – V. 272. – P. 115342;
5. Redkin A.N., Mitina A.A., Yakimov E.E., Kabachkov E.N. Electrochemical Improvement of the MWCNT/Al Electrodes for Supercapacitors // Materials. – 2021. – V. 14, – P. 7612;
6. Redkin A.N., Mitina A.A., Yakimov E.E. Binder-Free MnO₂/MWCNT/Al Electrodes for Supercapacitors // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – P. 2922;
7. Князев М.А., Митина А.А., Редькин А.Н., Золотарёва Н.И., Шилкина Н.Н., Гражулене С.С. Исследование структуры магниточувствительных композитов УНТ/Fe₃O₄ методами сканирующей электронной микроскопии // XXVII Российская конференция по электронной микроскопии. Сборник материалов конференции. – Черноголовка, 2018. – С 52 – 53;
8. Mitina A.A., Redkin A.N., Knyazev M.A. The Investigation of Low Temperature Process of MWCNT Synthesis by Ethanol Pyrolysis // 13th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials. Proceeding of conference. – Gdansk, Poland, 2018. P – 24;
9. Mitina A.A., Redkin A.N., Yakimov E.E., The influence of the way of catalyst preparation on the morphology and properties of carbon nanotubes obtained from ethanol vapor // Advanced Carbon Nanostructures, Conference/School of Young Scientists. Proceeding of conference. – St. Petersburg, 2019. P – 294;
10. Гражулене С.С., Золотарёва Н.И., Шилкина Н.Н., Редькин А.Н., Митина А.А. Магнитные композиты на основе углеродных нанотрубок в анализе объектов окружающей среды // Всероссийская конференция. по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика". Сборник материалов конференции. – Пермь, 2019. – С 58;

11. Митина А.А., Якимов Е.Е., Редькин А.Н. Новый метод подготовки поверхности алюминиевых подложек для прямого синтеза углеродных нанотрубок // XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии. Сборник материалов конференции. – Черногловка, 2020. – Т.3. – С. 85 – 86;
12. Митина А.А., Якимов Е.Е., Редькин А.Н. Формирование композиционных слоёв МУНТ/ MnO_2 на поверхности алюминиевой фольги // Объединённая конференция "Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике". Сборник материалов конференции. – Черногловка, 2021. – С. 113 – 114;
13. Митина А.А., Якимов Е.Е., Редькин А.Н. Получение и исследование композитных материалов FeO_x /МУНТ/Al и MnO_2 /МУНТ/Al для электродов суперконденсаторов // XXIX Российская конференция по электронной микроскопии. Сборник материалов конференции. – Онлайн, 2022. – С. 303 – 304.