

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук

На правах рукописи

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

Диссертация
на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Редькин Аркадий Николаевич

Черноголовка – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. Обзор литературных данных.....	14
1.1. Применение и электрохимические характеристики суперконденсаторов....	14
1.2. Устройство и принцип работы суперконденсаторов	17
1.3. Модель образования двойного электрического слоя	20
1.4. Использование углеродных нанотрубок в качестве активного материала электродов с ДЭС.....	23
1.5. Синтез углеродных нанотрубок на металлических подложках	26
1.6. Синтез углеродных нанотрубок на поверхности алюминиевой фольги	27
1.7. Формирование электродов из псевдоёмкостных материалов	29
1.8. Использование диоксида марганца в качестве активного материала псевдоёмкостных электродов	30
1.9. Использование материалов на основе железа в качестве активного материала псевдоёмкостных электродов.....	32
1.10. Композитные материалы на основе углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов	36
1.11. Композитные материалы на основе углеродных нанотрубок и диоксида марганца	38
1.12. Композитные материалы на основе углеродных нанотрубок и оксидов железа	40
Выводы к главе 1	42
Глава 2. Методики экспериментов	43
2.1. Методы синтеза	43
2.1.1. Синтез объёмного углеродного материала.....	43
2.1.2. Синтез МУНТ на алюминиевой фольге	44
2.1.3. Электрохимическое окисление образцов МУНТ/Al	45
2.1.4. Синтез композитного материала MnO_2 /МУНТ/Al	45
2.1.5. Синтез композитного материала FeO_x /МУНТ/Al.....	46
2.2. Методы исследования.....	47
2.2.1. Спектральные исследования.....	47
2.2.2. Микроскопические исследования	47

2.2.3. Электрохимические измерения	48
Глава 3. Исследование многостенных углеродных нанотрубок, полученных путём пиролиза паров этанола.....	50
3.1. Получение объёмного материала МУНТ	50
3.1.1. Изучение влияния предварительной обработки катализатора на синтез объёмных многостенных углеродных нанотрубок.....	50
3.1.2. Характеризация полученных материалов методами сканирующей микроскопии и рамановской спектроскопии	54
3.2. Получение материала МУНТ/Al.....	59
3.2.1. Влияние условий обработки алюминиевой фольги в растворе нитрата никеля на химический состав плёнки катализатора.....	59
3.2.2. Исследование зависимости выхода МУНТ от условий формирования плёнки катализатора и параметров синтеза	62
3.2.3. Характеризация полученных материалов МУНТ/Al методами сканирующей микроскопии и рамановской спектроскопии	64
Выводы к главе 3	66
Глава 4. Изучение возможности использования материала МУНТ/Al в качестве электродов суперконденсаторов.....	68
4.1. Изучение ёмкостных свойств материала МУНТ/Al.....	68
4.1.1. Изучение влияния условий подготовки подложек на ёмкостные свойства материала МУНТ/Al	70
4.1.2. Исследование устойчивости материала МУНТ/Al к многочисленным циклам заряда/разряда	74
4.2. Исследование возможности функционализации материала МУНТ/Al.....	75
4.2.1. Электрохимическое окисление образцов МУНТ/Al	75
4.2.2. Влияние параметров электрохимического окисления на изменение удельной ёмкости материала МУНТ/Al	78
4.2.3. Характеризация полученных материалов МУНТ/Al методами спектроскопии электрохимического импеданса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	83
4.2.4. Исследование устойчивости электрохимически окисленного материала МУНТ/Al к многочисленным циклам заряда/разряда.....	87
Выводы к главе 4.....	89

Глава 5. Композитные материалы $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ и $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$	91
5.1. Формирование композитного материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$	91
5.1.1. Исследование электрохимических свойств композитного материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$	93
5.1.2. Формирование электродов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ из предварительно окисленных образцов МУНТ/Al.....	101
5.2. Формирование композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$	105
5.2.1. Исследование электрохимических свойств композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$	106
5.2.2. Исследование устойчивости композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ к многочисленным циклам заряда/разряда	109
Выводы к главе 5.....	111
Заключение	113
Список работ, опубликованных по теме диссертации.....	115
Список цитируемой литературы	117

Перечень условных обозначений

Ψ_0 – потенциал электрода

Ψ – потенциал на границе электрод/электролит

d – расстояние Гельмгольца

ω – волновое число

I_D, I_G – интенсивности пиков D и G в КР-спектре

Z' – действительное сопротивление

Z'' – мнимое сопротивление

$|Z(\omega)|$ – модуль импеданса

f – частота

$C'(\omega)$ – действительная ёмкость

$C''(\omega)$ – мнимая ёмкость

f_r – частота релаксации

τ_r – постоянная времени отклика

ВВЕДЕНИЕ

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 ме-

талл с высокой электропроводностью – является идеальным материалом для использования в качестве проводящей подложки (токоёмника), 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 MnO_2 /МУНТ/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 FeO_x /МУНТ/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 нанокompозиты 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 существующих 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.

Структура и объем 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 объем диссертации составляет 134 страницы.

В первой главе содержится обзор и анализ научно-технической литературы в области создания электродов суперконденсаторов, состоящих из углеродных нанотрубок, оксидов переходных металлов и композитов на их основе.

Вторая глава посвящена описанию использованных подходов к синтезу и диагностике МУНТ и композитных материалов на их основе, а также описанию методов изучения их ёмкостных свойств.

В третьей главе представлены особенности синтеза и результаты характеристики многостенных углеродных нанотрубок, полученных в процессе пиролиза паров этанола.

Четвертая глава посвящена исследованию возможности использования композитных материалов МУНТ/Al, в т.ч. окисленных, в качестве электродов суперконденсаторов.

В пятой главе рассмотрены вопросы особенностей ёмкостных свойств композитных материалов $MnO_2/МУНТ/Al$ и $FeO_x/МУНТ/Al$, их применение в суперконденсаторах.

В заключении приводятся основные выводы по результатам проведенных исследований.

Глава 1. Обзор литературных данных

Глава 1 посвящена обзору и анализу научно-технической литературы в области создания суперконденсаторов. В разделе 1.1 рассматривается применение и электрохимические характеристики суперконденсаторов. В разделе 1.2 описано устройство и принцип работы суперконденсаторов. В разделе 1.3 представлена модель образования двойного электрического слоя. В разделе 1.4 продемонстрировано использование углеродных нанотрубок в качестве активного материала электродов с двойным электрическим слоем. В разделе 1.5 представлены методы синтеза углеродных нанотрубок на металлических подложках. В разделе 1.6 описаны известные результаты синтеза углеродных нанотрубок на поверхности алюминиевой фольги. В разделе 1.7 представлены результаты по формированию электродов из псевдоёмкостных материалов. Раздел 1.8 посвящен возможности использования диоксида марганца в качестве активного материала псевдоёмкостных электродов. В разделе 1.9 представлены имеющиеся результаты по использованию материалов на основе железа в качестве активного материала псевдоёмкостных электродов. В разделе 1.10 рассмотрены вопросы получения композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов. Раздел 1.11 посвящен композитным материалам на основе углеродных нанотрубок и диоксида марганца, а раздел 1.12 композитным материалам на основе углеродных нанотрубок и оксида железа, соответственно.

1.1. Применение и электрохимические характеристики суперконденсаторов

Стремительное истощение запасов ископаемого топлива, загрязнение окружающей среды, парниковый эффект стимулировали проведение исследований, направленных на поиск альтернативных возобновляемых (зелёных) источников энергии и разработку устройств для хранения энергии [1–4]. Большую популярность среди устройств накопления и хранения энергии получили электрохимиче-

ские конденсаторы, также известные как суперконденсаторы (СК), благодаря таким характеристикам как большая плотность энергии и мощности, длительный срок эксплуатации, низкая стоимость, экологичность и практически неисчерпаемые источники сырья для их производства [5, 6]. Всё это, в сочетании с простой конструкцией, высокой удельной мощностью, быстрой зарядкой и экологически чистым производством, позволяет рассматривать суперконденсаторы в качестве приборов нового поколения для хранения и накопления энергии и использовать их в портативной электронике, резервном копировании данных, в аэрокосмической и других областях.



Рисунок 1 – Области применения суперконденсаторов [7]

Как показано на рисунке 1, промышленное развитие СК охватывает многие области, такие как медицина, военная, аэрокосмическая и транспортная техника. В системе миниатюрных электросетей суперконденсаторы могут выступать в качестве демпфера энергии для стабилизации тока [8]. Также СК могут накапливать/выделять большое количество энергии в течение короткого промежутка времени в тормозном устройстве автобуса или поезда, они могут аккумулировать энергию во время торможения и использовать её для запуска транспортного средства [9]. При использовании в военной технике суперконденсаторы могут обеспечивать большое количество энергии за короткий промежуток времени для запуска

техники [10]. Гибкие СК могут быть встроены в одежду или переносные портативные устройства [11].

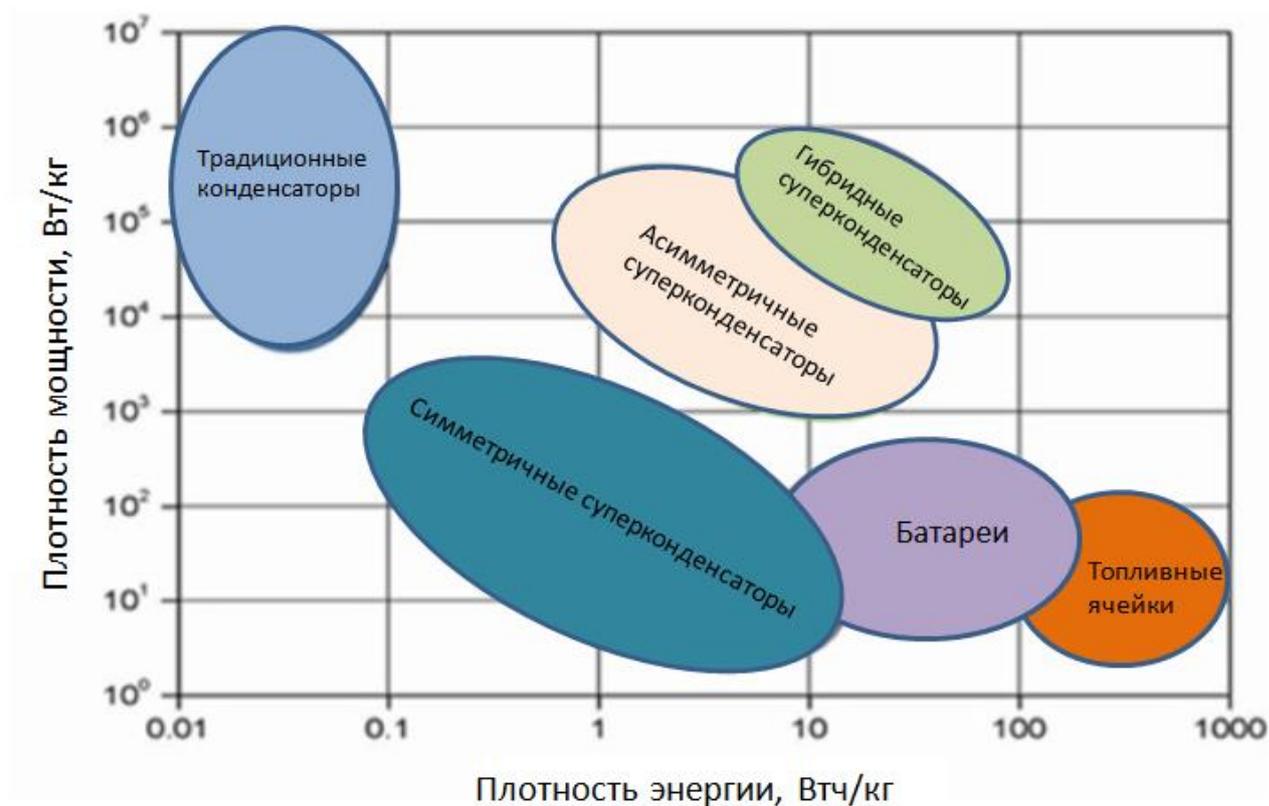


Рисунок 2 – График Рагона

На рисунке 2 представлен график Рагона [12], демонстрирующий взаимосвязь между плотностью энергии и плотностью мощности для различных устройств накопления и хранения энергии. На графике плотность мощности отмечена на вертикальной оси, а плотность энергии на горизонтальной. Как видно из графика, суперконденсаторы занимают место между батареями и традиционными конденсаторами. По сравнению с батареями суперконденсаторы обладают более длительным сроком службы (более 10⁵ циклов) и почти не требуют затрат на техническое обслуживание [13–15]. Литий-ионные батареи имеют высокую плотность энергии, от 120 до 200 Вт·ч/кг, но при этом их удельная мощность относительно невелика: от 0,4 до 3 кВт/кг. Кроме того, низкий срок службы (около 10³ циклов) – ещё один недостаток литий-ионных батарей [16]. Суперконденсаторы имеют удельную мощность от 5 до 55 кВт/кг и среднюю плотность энергии от

4 до 8 Вт·ч/кг. Суперконденсаторы отличаются высокой мощностью, тогда как батареи эффективно хранят огромное количество энергии [17]. Из графика Рагона видно, что плотность мощности традиционных конденсаторов выше, чем у суперконденсаторов (порядка 10 кВт/кг). Таким образом, на основании рисунка 2 можно сделать вывод, что суперконденсаторы являются промежуточным звеном между батареями и традиционными конденсаторами.

1.2. Устройство и принцип работы суперконденсаторов

Суперконденсатор состоит из электрода, электролита и ионопроводящей мембраны. Существует несколько типов суперконденсаторов. Распространённым типом является симметричный СК с использованием двух идентичных электродов. Электроадсорбция ионов на положительном и отрицательном электроде примерно одинакова, следовательно, ёмкость электродов тоже равна между собой. Такую систему можно представить аналогичной схемой в виде двух последовательно соединённых конденсаторов [18]. Общая ёмкость системы будет рассчитываться по формуле [19]:

$$\frac{1}{C_{яч}} = \frac{1}{C_{анод}} + \frac{1}{C_{катод}}, \quad (1)$$

где $C_{яч}$, $C_{анод}$ и $C_{катод}$ – ёмкости ячейки, катода и анода соответственно.

Плотность энергии и плотность мощности – два важных параметра для измерения производительности устройств накопления энергии, которые могут быть рассчитаны по формулам (2) и (3) соответственно [13, 20, 21]:

$$E_d = \frac{1}{2} CV^2, \quad (2)$$

$$P_d = \frac{V^2}{4R_s}, \quad (3)$$

где E_d и P_d – плотность энергии и плотность мощности соответственно, C – ёмкость, V – диапазон рабочего напряжения, а R_s – эквивалентное последовательное сопротивление (англ. equivalent series resistance, ESR) двух электродов. Согласно этим уравнениям, C , V и R_s – три ключевых фактора, влияющие на плотность энергии и плотность мощности.

Способность системы накапливать заряд обычно определяется удельной ёмкостью ($C_{y\partial}$) электродных материалов и рассчитывается исходя из данных, полученных методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряда/разряда (ГЗР) [22, 23]. Распространённой единицей измерения удельной ёмкости является Ф/г. Удельная ёмкость для метода ЦВА и ГЗР рассчитывается по уравнениям (4) и (5) соответственно.

$$C_{y\partial} = \int IdV / (\Delta V \cdot v \cdot m_{эл}), \quad (4)$$

$$C_{y\partial} = I / ((dV/dt) \cdot m_{эл}). \quad (5)$$

В выражении (4) $\int IdV$ представляет собой общую площадь под ЦВА – кривой, т.е. накопленный заряд, ΔV – диапазон напряжений (В); v – скорость развертки напряжения (В/с), $m_{эл}$ – масса активного материала на рабочей поверхности электрода. В выражении (5) I – приложенный ток, dV/dt – тангенс угла наклона кривой разряда. Также удельная ёмкость может быть рассчитана исходя из площади электрода. В этом случае значения удельной ёмкости для методов ЦВА и ГЗР будут рассчитываться по уравнениям (6) и (7) соответственно.

$$C_{y\partial} = \int IdV / (\Delta V \cdot v \cdot S_{эл}), \quad (6)$$

$$C_{y\partial} = I / ((dV/dt) \cdot S_{эл}), \quad (7)$$

где $S_{эл}$ – это площадь поверхности электрода. Следовательно, удельная ёмкость будет измеряться в Ф/см² (или в Ф/см³, если вместо величины поверхности электрода используют значение его объёма) [24].

В суперконденсаторах электролиты обычно находятся в жидкой форме: различают водные [25,26], органические [27] электролиты и ионные жидкости [28]. Также используют твёрдые биополимерные [29] или полимерные [30] электролиты. Существует несколько требований к подходящему электролиту: (1) хорошая электрохимическая стабильность, (2) высокая ионная проводимость, (3) широкий диапазон рабочих температур, (4) безопасность [31, 32]. Водные электролиты, такие как растворы H₂SO₄, Na₂SO₄ и KOH, обычно обладают более низким эквивалентным последовательным сопротивлением и более низкими требованиями к

минимальному размеру пор активного материала по сравнению с органическими электролитами. Однако водные электролиты имеют меньший диапазон рабочих напряжений [19, 33–35].

Хотя электрохимические характеристики напрямую зависят от удельной площади поверхности электрода, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что не вся площадь поверхности участвует в накоплении энергии [35, 36]. Это связано с тем, что ионы электролита могут быть слишком велики для диффузии в микропоры материала электрода [37, 38]. Исследования также указывают на эмпирическую связь между распределением размеров пор, плотностью энергии и удельной мощностью устройства. Большие размеры пор связаны с более высокой плотностью мощности, а меньшие размеры пор обеспечивают более высокую плотность энергии.

Ёмкость суперконденсатора в основном зависит от материала электрода, в то время как на рабочее напряжение влияют как электрод, так и электролит. У эквивалентного последовательного сопротивления ещё больше факторов влияния: (1) сопротивление материала электрода, (2) сопротивление между электродом и токосъёмником, (3) сопротивление электролита, (4) сопротивление ионов, движущихся в порах и (5) сопротивление ионов, движущихся через сепаратор [39].

Для наилучшей производительности суперконденсатор должен одновременно обладать высокой ёмкостью, широким диапазоном рабочих напряжений и низким сопротивлением. Следовательно, среди всех факторов материал электрода играет решающую роль. Обычно выбор материала электрода обусловлен механизмами накопления и хранения заряда. В зависимости от механизма накопления заряда, СК можно разделить на два типа: суперконденсаторы с двойным электрическим слоем (ДЭС) и псевдоконденсаторы [40].

В СК с двойным электрическим слоем (см. Рис. 3а) в процессе зарядки электроны перемещаются к отрицательному электроду, в то время как в электролите анионы электролита перемещаются к положительному электроду, а катионы – к отрицательному, образуя двухслойную ёмкость для накопления энергии. Состояние разрядки – процесс выделения энергии, обратный зарядке. Запас энергии реа-

лизуется за счёт накопления заряда на границе раздела электрод/электролит [41]. В суперконденсаторах с псевдоёмкостью (см. Рис. 3б) энергия накапливается в основном за счёт быстрых и обратимых окислительно-восстановительных реакций активных веществ на поверхности электрода (реакций Фарадея) [42].

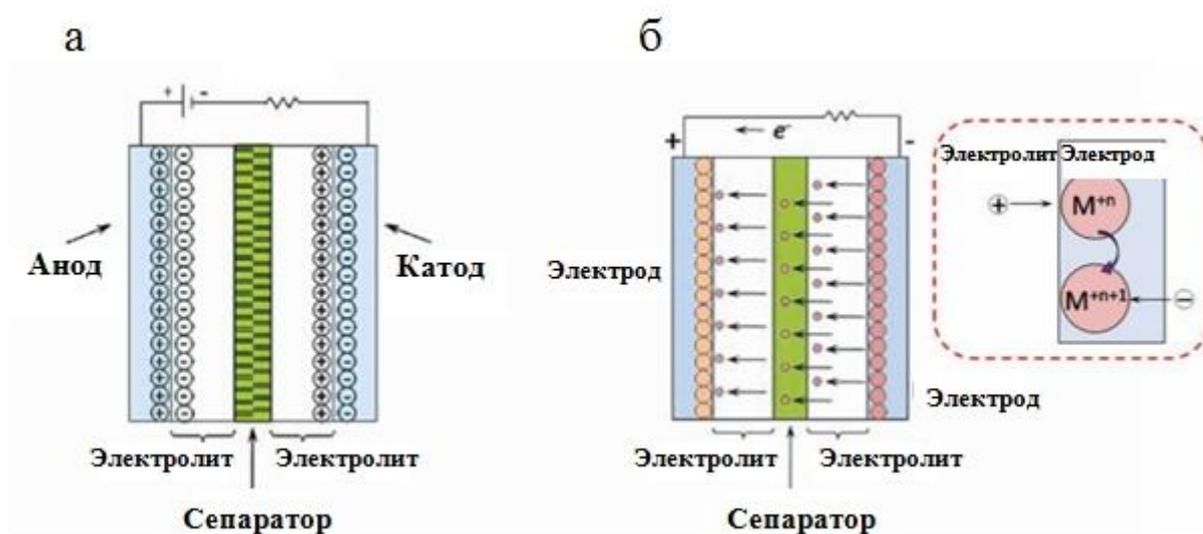


Рисунок 3 – а) Суперконденсатор с ДЭС; б) псевдоконденсатор

1.3. Модель образования двойного электрического слоя

Модель образования двойного электрического слоя впервые была предложена Гельмгольцем. В 1853 году он впервые ввёл определение «двойной слой» при описании модели образования слоя заряда на границе раздела двух металлических электродов [43]. В 1879 году Гельмгольц предложил теорию (см. Рис. 4а), согласно которой в системе, состоящей из двух электродов, пространство между которыми заполнено жидким электролитом, при приложении к электродам постоянного напряжения, на границе раздела электрод/электролит происходит формирование слоёв с избыточными носителями различной полярности [44].

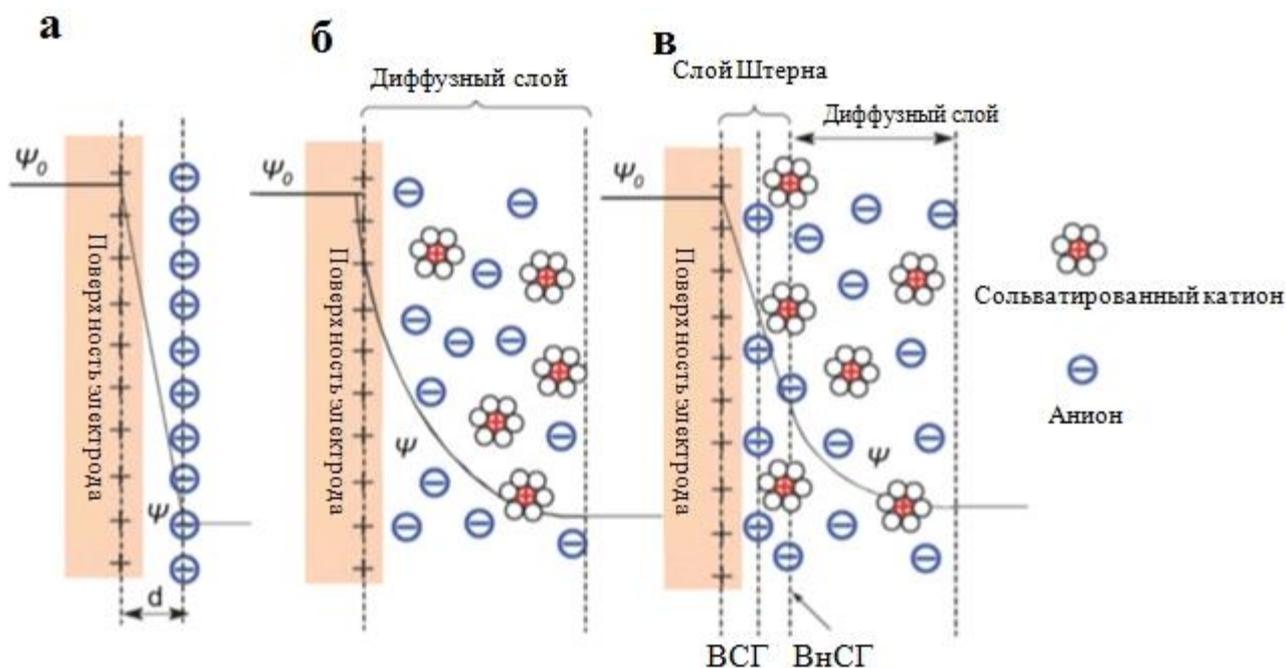


Рисунок 4 – Модели формирования ДЭС: а) модель Гельмгольца, б) модель Гуи–Чепмена, в) модель Грэхема. ψ_0 – потенциал электрода, ψ – потенциал на границе электрод/электролит, d – расстояние Гельмгольца, равное расстоянию от заряженной поверхности до центра иона. ВСГ и ВнСГ – внутренний и внешний слои Гельмгольца соответственно

Формирование двух разнополярных слоёв обусловлено тем, что перенос зарядов через межфазовую границу раздела с точки зрения термодинамики невозможен или кинетически затруднён. Таким образом, заряженные слои образуют “обкладки” конденсатора, а граница раздела электрод/электролит толщиной в несколько нанометров или даже долей нанометра служит диэлектриком. Эта простая модель была модифицирована Гуи и Чепменом [45, 46]. В модели Гуи-Чепмена рассматривалось непрерывное распределение в электролите как катионов, так и анионов, приводящее к образованию диффузного слоя (см. Рис. 4б). Толщина диффузного слоя частично зависела от кинетической энергии ионов. Однако эта модель даёт завышенные оценки ёмкости ДЭС. Так как значение ёмкости для двух разнополярных зарядов обратно пропорционально расстоянию между ними, то завышенное значение ёмкости будет получено для точечных

ионов, расположенных близко к поверхности электрода. В 1924 году Штерн объединил модели Гуи-Чепмена и Гельмгольца, включив в модель компактный слой из адсорбированных ионов [48], а также диффузный слой Гуи. Грэхем разделил слой Штерна на две области [49]. Он обозначил наибольшее приближение диффузных ионов к поверхности электрода как внешний слой Гельмгольца, а слой адсорбированных ионов на поверхности электрода – как внутренний слой Гельмгольца (см. Рис. 4в). На практике поведение ДЭС намного сложнее. Размеры пор сильно влияют на движение ионов в порах (см. Рис.5). Если поры слишком малы, то они недоступны для ионов электролита и их поверхность не вносит вклад в образование ДЭС [50]. Различные исследования показали, что размер пор менее 0.5 нм недопустим для гидратированных ионов [38, 51]. Поры размером менее 1 нм слишком малы для органических электролитов.

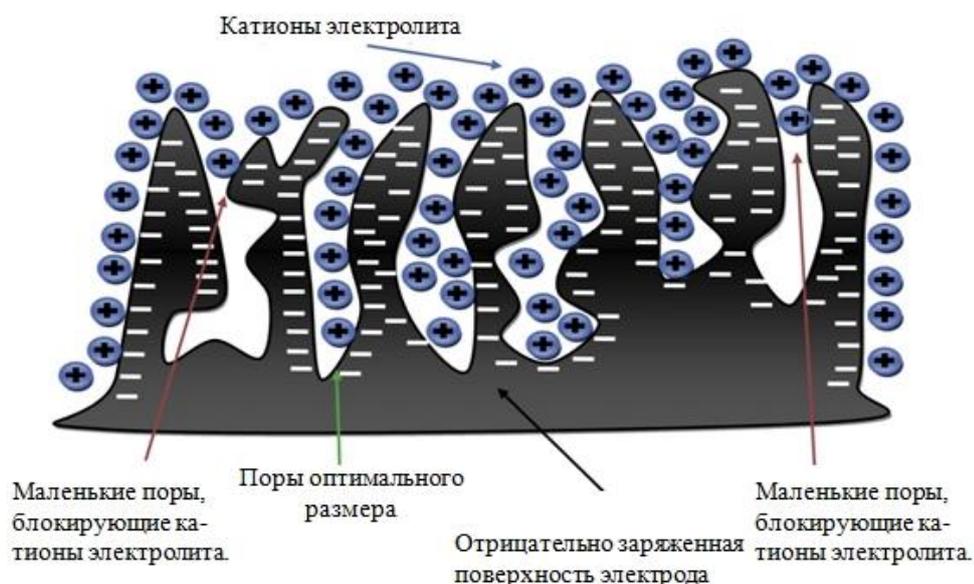


Рисунок 5 – Схема образования двойного электрического слоя для высокопористого материала

Суперконденсаторы с двойным электрическим слоем имеют самую высокую плотность мощности и циклическую стабильность среди различных типов устройств электрохимического накопления и хранения энергии, но самую низкую плотность энергии в диапазоне от 0,96 до 39,5 Вт·ч/кг [52,53]. Низкая плотность энергии обусловлена механизмом зарядки, который включает только электроста-

тическую адсорбцию ионов на границе раздела электрод/электролит. Электростатическая адсорбция и десорбция в механизме хранения представляет собой быстрый процесс в масштабе времени пикосекунд. Установлено, что 80% падения потенциала при релаксации приходится на временной масштаб 0,2 пс [54]. Для повышения производительности таких устройств необходимо оптимизировать ключевые параметры, такие как материал электрода, активирующий агент, диапазон потенциала и тип используемого электролита [55].

1.4. Использование углеродных нанотрубок в качестве активного материала электродов с ДЭС

Углеродные материалы стали одним из наиболее широко используемых и коммерциализированных электродных материалов из-за их доступности, большой удельной площади поверхности (приблизительно $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) [56], высокой механической прочности и отличной электропроводности (приблизительно 800 См/см) [57]. На сегодняшний день наиболее распространёнными углеродными материалами являются УНТ [58], графен [59] и активированный уголь (АУ) [60]. Также выделяют нульмерные (0D) углеродные квантовые точки (УКТ) [61], одномерные (1D) углеродные нановолокна (УНВ) [62], двумерную (2D) углеродную ткань (УТ) [63], трёхмерные (3D) углеродные аэрогели (УА) [64] и другие материалы. Хотя разные углеродные материалы имеют различные характеристики, необходимо учитывать следующие факторы, влияющие на получение высоких электрохимических характеристик: (1) большая удельная площадь поверхности, обеспечивающая достаточную полноту протекания реакции на границе раздела электрод/электролит; (2) высокая циклическая устойчивость для обеспечения непрерывной и стабильной работы СК; (3) оптимальные структуры пор и каналов для повышения способности к переносу электронов/ионов; (4) большое количество активных центров псевдоёмкостных материалов; (5) высокая электропроводность [56, 57].

УНТ представляют собой разновидность трубчатого углеродного наноматериала с удельной поверхностью около $200\text{--}800 \text{ м}^2/\text{г}$ и электропроводностью около

1000–2000 См/см [65]. УНТ обладают хорошей электропроводностью, высокой удельной площадью поверхности, стабильными химическими и механическими свойствами и являются своего рода идеальным материалом для электродов суперконденсаторов [66]. С точки зрения структуры стенок УНТ можно разделить на одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Для ОУНТ удельная площадь поверхности может достигать 240–1250 м²/г, а распределение пор по размерам находится, в основном, в диапазоне от 3 до 5 нанометров. Удельная ёмкость ОУНТ может достигать величины 180 Ф/г, плотность мощности – 20 кВт/кг и плотность энергии – 6,5–7 Вт·ч/кг [67]. Для МУНТ величины удельной площади поверхности (~430 м²/г), удельной ёмкости (~180 Ф/г), плотности мощности (~8 кВт/кг) и плотности энергии (~0.56 Вт·ч/кг) незначительно ниже, чем для ОУНТ [68]. В работе [69] МУНТ были синтезированы путём одностадийного пиролиза смеси бензола и ферроцена в герметичном автоклаве при автогенном давлении. Температура пиролиза составляла 800°С, время пиролиза – 30 минут, молярное соотношение ферроцен/бензол равнялось 1:2. Удельная ёмкость полученного материала составила 64 Ф/г. При большой плотности тока (20 А/г) после 10³ циклов заряда/разряда не наблюдалось явного снижения удельной ёмкости (сохранение ёмкости 95,5%). Плотность энергии достигала 2,27 Вт·ч/кг при плотности мощности 157 Вт/кг. Авторы в работе [70] исследовали свойства электродов на основе сверхдлинных ориентированных углеродных нанотрубок. Удельная ёмкость электрода в органическом электролите составила 24,5 Ф/г. Результаты измерений импеданса переменного тока показали, что электрод имеет высокую удельную мощность и превосходную скорость накопления заряда.

Введение двойной углерод-углеродной, углеводородной связи, карбоксильных, гидроксильных и других функциональных групп на поверхность углеродных нанотрубок может улучшить их поверхностную активность и помочь ионам электролита проникнуть в материал электрода [71]. Эта процедура, называемая активацией, очень важна для пористых материалов, площадь поверхности которых может составлять от нескольких сотен до 2000 м²/г. Объём пор может занимать

большую часть (от 30 до 80%) от общего объёма углеродного активированного материала [72,73]. В работе [74] авторы показали, что действие сильных окислителей приводит к образованию кислородсодержащих функциональных групп, в основном карбоксильных, на поверхности МУНТ и удельная ёмкость суперконденсатора, изготовленного из окисленных многостенных нанотрубок, в семь раз выше, чем у исходных МУНТ. Ёмкость модифицированного материала составила 68,8 Ф/г. Обработка сильными окислителями является наиболее простым и наиболее часто используемым методом функционализации поверхности МУНТ. Так, например, в работе [75] подробно изучена зависимость модификации материала от обработки в растворах соляной кислоты, серной и азотной кислот, перманганата калия и перекиси водорода. Правильный выбор условий синтеза может повлиять на эффективность окислительной модификации МУНТ. В частности, авторами в работе [76] было показано, что снижение температуры синтеза может значительно облегчить окисление МУНТ и привести к увеличению концентрации функциональных групп на их поверхности. В работе [77] для химической активации использовали раствор КОН. Активированный материал имеет структуру нанотрубок с множеством дефектов на внешних стенках, что даёт значительное увеличение объёма микропор при сохранении заметной мезопористости материала. После активации наблюдались повышенные значения удельной ёмкости: в ряде случаев она увеличивалась почти в семь раз с 15 Ф/г (для неактивированных нанотрубок) до 90 Ф/г (после химической активации). Метод интеграции углеродных нанотрубок в матрицу активированного угля был разработан в работе [78]. Раствор глюкозы, содержащий предварительно диспергированные УНТ, подвергали гидротермальной карбонизации с получением полукоксообразного промежуточного продукта и, наконец, превращали в структуру «УНТ в АУ» посредством химической активации с использованием КОН. Полученный композит имел содержание кислорода 12,98 масс. %, удельную площадь поверхности 1626 м²/г и 90 % микропор размером 1–2 нм. Удельная ёмкость материала в водно-щелочном электролите (КОН) составила 378 Ф/г. Циклические измерения при большом токе показали, что ёмкость уменьшилась только на 4,6% после 2000

циклов при скорости сканирования 100 мВ/с. Однако такие методы активации нанотрубок имеют ряд существенных недостатков. Высокотемпературная обработка сильными окислителями опасна и требует строгих мер предосторожности. Агрессивные реагенты и промывные воды после обработки УНТ подлежат утилизации. Активированные нанотрубки приобретают гидрофильные свойства и их трудно отделить от раствора. При изготовлении электродов из объёмных материалов функционализация поверхности нанотрубок может привести к увеличению электрического сопротивления в активном слое и в контакте с токосъёмником. В настоящее время разрабатываются процессы прямого роста УНТ на металлических подложках. Такие композиционные материалы могут быть непосредственно использованы в качестве электродов суперконденсаторов [79–82].

1.5. Синтез углеродных нанотрубок на металлических подложках

В литературе описаны методы прямого осаждения слоёв УНТ на поверхность никелевой фольги [79], сплава Inconel 600 (на основе Ni) [80], танталовой фольги [81], медной фольги [82] и других металлических подложек. В работе [79] были изготовлены интегрированные электроды из углеродных нанотрубок для конденсатора с двойным электрическим слоем. УНТ были синтезированы непосредственно на никелевых подложках с помощью плазменного химического осаждения метана и водорода из газовой фазы. Электрохимические измерения показали, что материал, сформированный из углеродных нанотрубок, синтезированных на никелевой фольге, проявляет свойства электрода с двойным электрическим слоем при больших скоростях сканирования (1000 мВ/с). Удельная ёмкость полученного материала составила 38,7 Ф/г. В работе [80] выровненные массивы углеродных нанотрубок длиной до 150 мкм были изготовлены на подложках из металлического сплава (Inconel 600) пиролизом фталоцианина железа (II) (FePc) в присутствии этилена (C₂H₄). Электрохимические измерения проводились в органическом электролите тетрафторборат тетраэтиламмония + пропиленкарбонат. Значение удельной ёмкости, измеренной при скорости сканирования 1000 мВ/с, составило величину около 57% (47 Ф/г) от ёмкости, полученной при скорости

сканирования 1 мВ/с (83 Ф/г), а эквивалентное последовательное сопротивление составило значение 0,55 Ом. В работе [81] для придания каталитических свойств танталовая фольга была покрыта буферным слоем Al_2O_3 толщиной 20 нм. УНТ были синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы. Электрохимические измерения проводили в 1 М водном растворе H_2SO_4 в трёхэлектродной ячейке с использованием насыщенного каломельного электрода в качестве электрода сравнения. Значение удельной ёмкости составило 28 Ф/г. В работе [82] описывается эффективный способ улучшения адгезии, скорости роста и плотности УНТ на медной подложке с использованием высокочастотного плазменно-химического осаждения из газовой фазы (англ. radio frequency plasma-enhanced CVD, RF-PECVD). Кроме того, авторами была проведена обработка азотной плазмой для функционализации полученного материала. Электрохимические измерения проводились в 1 М растворе перхлората лития ($LiClO_4$) в качестве электролита. Удельная ёмкость полученных электродов увеличилась с 49 до 227 Ф/г для исходных и модифицированных образцов при скорости сканирования 10 мВ/с соответственно.

1.6. Синтез углеродных нанотрубок на поверхности алюминиевой фольги

Алюминий является одним из наиболее перспективных материалов для электродов суперконденсаторов. Это лёгкий недорогой металл с отличной электропроводностью. Электроды из алюминиевой фольги, покрытые слоем УНТ, подходят для использования в гибких суперконденсаторах [83]. Однако имеются существенные ограничения для прямого синтеза слоёв УНТ на поверхности алюминиевой фольги. Во-первых, алюминий имеет относительно низкую температуру плавления ($664^\circ C$). Во-вторых, алюминий не обладает каталитическими свойствами, необходимыми для роста УНТ. Тем не менее, рядом авторов продемонстрирована возможность осаждения углеродных нанотрубок непосредственно на поверхности алюминиевой фольги [83–86]. Нанесение слоя катализатора на поверхность алюминия является важной частью процесса формирования материала

электрода. В работе [83] авторы для нанесения железного катализатора на алюминиевую фольгу использовали метод ультразвукового распылительного пиролиза. Обработанный ультразвуком раствор этанола, содержащий гексагидрат хлорида железа (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), наносили на алюминиевую фольгу, температура которой составляла 155°C . Затем фольгу отжигали в печи на воздухе при температуре 500°C в течение 1 часа для окисления катализатора. Синтез вертикально ориентированных углеродных нанотрубок проводили методом CVD. Удельная ёмкость полученных электродов составила величину $2,61 \text{ мФ/см}^2$ при скорости сканирования 800 мВ/с . В работе [84] многослойная плёнка катализатора (Ni/Ta/Al/Fe) была нанесена на алюминиевую фольгу методом вакуумного напыления. Далее слой вертикально ориентированных МУНТ осаждался методом газофазного пиролиза смеси ацетилена и водорода. Значения удельной ёмкости зависели от времени осаждения и составили величины 30 и 79 Ф/г для 5 и 25 минут соответственно. Авторы [85] использовали метод электрохимического осаждения плёнки никеля с обеих сторон алюминиевой фольги. Перед нанесением МУНТ подложки нагревали до 650°C в инертной атмосфере с образованием сплава NiAl_x . CVD-синтез проводили с использованием спиртового раствора камфоры, содержащего нитрат никеля (2 масс. %). Удельная ёмкость полученного материала составила величину 60 Ф/г. Циклическая стабильность материала составила 85000 циклов. В работе [86] использовали метод центрифугирования для нанесения на поверхность спиртового раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Перед синтезом его высушивали и восстанавливали в потоке аргона и водорода. Удельная ёмкость полученных МУНТ составила величину 11,2 Ф/г.

Проблема понижения температуры синтеза решалась авторами по-разному. Одним из перспективных методов синтеза углеродных материалов является химическое осаждение из газовой фазы. Это метод, при котором твёрдый активный материал осаждается на нагретую подложку в результате химического преобразования газообразных исходных реагентов [87]. CVD-синтез широко используется для осаждения таких углеродных материалов как графен [88], углеродные нанотрубки [26, 27] и углеродные нановолокна [89], на металлические подложки для

изготовления электродов без связующего вещества. В таких процессах в качестве источника углерода используются преимущественно непредельные углеводороды: ацетилен [84, 86, 90] или этилен [80, 81, 91–93]. Перспективным реагентом для низкотемпературного CVD-синтеза МУНТ является этанол [94, 95]. Авторами работ [96, 97] показана возможность проведения синтеза прямым введением этанола в реактор. Исключение газообразных компонентов значительно упрощает процесс, делает его более безопасным и снижает себестоимость продукта, в то время как этанол – недорогой нетоксичный реагент, доступный в больших количествах. Теоретически, значение удельной ёмкости углеродных материалов должно увеличиваться с увеличением удельной площади поверхности. Однако, группа авторов [36, 38], изучив несколько активированных углеродных материалов с различной площадью поверхности, объёмом пор, их размером и распределением, провела корреляцию со значениями удельной ёмкости этих материалов и обнаружила, что данная теория не подтверждается результатами экспериментальных исследований. Поэтому в последние десятилетия углеродные нанотрубки широко используются либо в качестве материала для электродов с ДЭС, либо в качестве токопроводящих подложек для псевдоёмкостных материалов [98].

1.7. Формирование электродов из псевдоёмкостных материалов

Как правило, электроды, сформированные из псевдоёмкостных материалов, имеют более высокую удельную ёмкость и плотность энергии, чем электроды с двойным электрическим слоем (обычно в 10–100 раз выше) [99]. Дополнительное накопление энергии посредством реакций Фарадея обеспечивает более высокие значения удельной ёмкости для псевдоёмкостных электродов [100]. В настоящее время есть множество работ, где в качестве активного материала электродов псевдоконденсаторов используются оксиды переходных металлов, такие как RuO₂ [101], TiO₂ [102], SnO₂ [103], V₂O₅ [104], Co₃O₄ [105], MoO₃ [106], MnO_x [107], MnO₂ [108], α -Fe₂O₃ [109] и др. Окислительно-восстановительное поведение этих оксидов связано с многовалентной природой переходных металлов. Несмотря на отличную удельную ёмкость, большинство оксидов переходных металлов обла-

дают низкой проводимостью, плохой стабильностью, маленькой скоростью заряда и недолговечностью во время процесса заряда/разряда.

Суперконденсаторы можно разделить на симметричные и асимметричные. Элементарную ячейку симметричного суперконденсатора можно представить в виде отрицательного и положительного электродов, состоящих из одного и того же материала с одинаковыми свойствами. Для асимметричных суперконденсаторов ячейка состоит из положительного и отрицательного электродов с различными свойствами. Так, например, диоксид марганца работает в анодной области, следовательно, перспективным является его использование в качестве положительного электрода суперконденсаторов. В качестве отрицательного электрода перспективным является использование материалов на основе железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH , FeO_x), так как они проявляют отличные ёмкостные характеристики в катодной области. Таким образом, важной задачей является исследование и разработка материалов для электродов асимметричных суперконденсаторов.

1.8. Использование диоксида марганца в качестве активного материала псевдоёмкостных электродов

Среди оксидов переходных металлов диоксид марганца является многообещающим псевдоёмкостным материалом благодаря его высокой теоретической удельной ёмкости (1370 Ф/г), широкому диапазону положительного потенциала (0 – 1 В) [110], большим запасам [111], простоте процесса приготовления и экологичности [112]. Стоит отметить, что электрохимические свойства диоксида марганца тесно связаны с его кристаллографической структурой. Основным элементом кристаллографической структуры являются марганцево-кислородные октаэдры (MnO_6). Различные модели связывания MnO_6 создают разные микроструктуры, а разные микроструктуры создают MnO_2 различных кристаллических форм. Следовательно, различие в микроструктуре является фундаментальной причиной различия электрохимических свойств диоксида марганца разной кристаллографической структуры [113]. Самыми распространёнными являются три типичные кристаллические формы диоксида марганца: $\alpha\text{-MnO}_2$ с одномерной туннельной

структурой, δ -MnO₂ с двумерной ламинарной структурой и λ -MnO₂ с трёхмерной мезопористой структурой (см. Рис. 6). Исследования показали, что чем больше объём пористой структуры диоксида марганца, тем лучше электрохимические характеристики (структура шпинели > слоистая структура > туннельная структура) [114].

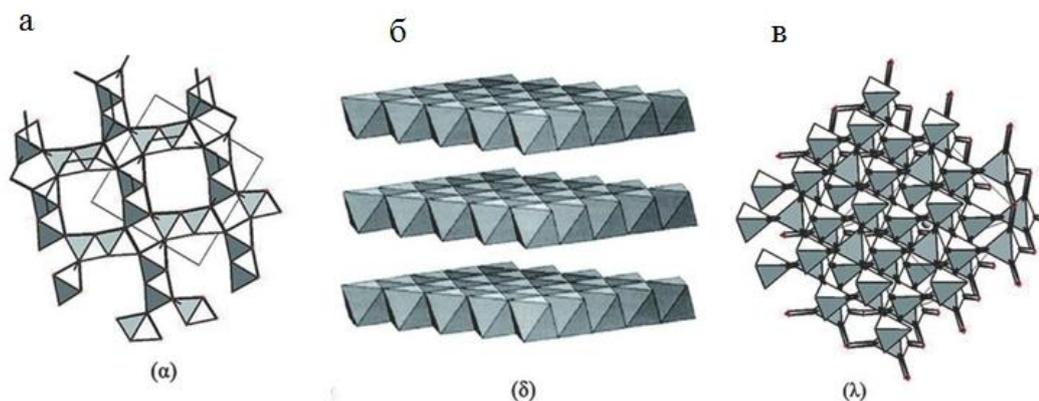


Рисунок 6 – Схематичное изображение кристаллографической формы:

а) – α -MnO₂; б) – δ -MnO₂; в) – λ -MnO₂

Существует две теории, описывающие механизм заряда/разряда диоксида марганца. Первая теория – это теория поверхностной адсорбции/десорбции, то есть процесс адсорбции/десорбции катиона металла (Kt^+) в электролите. Процесс описывается уравнением (8).



Другой теорией является теория встраивания/отсоединения катиона электролита (Kt^+), т.е. Kt^+ (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) внедряется в диоксид марганца на поверхности электрода. Хотя между этими процессами есть некоторые различия, они оба включают окислительно-восстановительную реакцию между Mn^{3+} и Mn^{4+} [99].

Уравнение 9, описывающее второй механизм, выглядит следующим образом:



В 1999 году авторы работы [115] впервые сообщили об использовании в качестве материала электрода аморфного оксида марганца. Исследование свойств

аморфного $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ проводили в 2 М водном растворе KCl . Удельная ёмкость полученного материала составила величину 200 Ф/г. Электроды показали устойчивость к более чем 100 циклам заряда/разряда при 2 mA/cm^2 . В работе [108] получали аморфную форму $\alpha\text{-MnO}_2$ методом прямого осаждения. Исследования электрохимических свойств полученного материала проводили в 0,25 М водном растворе Na_2SO_4 . При плотности тока 1 А/г удельная ёмкость составила значение 200 Ф/г. Нанопроволоки MnO_2 получали в трёхэлектродной электрохимической ячейке с помощью метода электроосаждения [116]. В 0,1 М водном растворе Na_2SO_4 при плотности тока 0,1 mA/cm^2 значение удельной ёмкости составило величину 350 Ф/г. В работе [117] был получен $\lambda\text{-MnO}_2$ с трёхмерной мезопористой структурой шпинели. Электрохимические измерения проводили в 0,5 М водном растворе K_2SO_4 . Удельная ёмкость составила значение 241 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с. Также материал показал 100% сохранение ёмкости после 5000 циклов заряда/разряда. Авторами работы [118] водный диоксид марганца, имеющий рыхлую сферическую морфологию с собранными на поверхности наностержнями, был приготовлен методом осаждения, усиленного ультразвуком и микроволновым излучением, с использованием мягкого темплатного полимера P_{123} . Синтезированные частицы MnO_2 имели диаметр ~ 200 нм с первичными порами размером 4 – 5 нм, образующими рыхлые сетчатые структуры. Электрохимические свойства, изученные методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда/разряда, показали, что удельная ёмкость полученного материала достигала величины 214 Ф/г, а снижение ёмкости составляло значение менее 10% после 5000 циклов заряда/разряда. Таким образом, диоксид марганца является перспективным материалом для использования его в качестве положительных электродов асимметричных суперконденсаторов.

1.9. Использование материалов на основе железа в качестве активного материала псевдоёмкостных электродов

В последнее время материалы на основе железа, такие как гематит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4), FeOOH , FeO_x , CoFe_2O_4 и MnFe_2O_4 , привлекают внимание как

очень перспективные материалы для электродов СК благодаря их высокой теоретической ёмкости, широкому диапазону отрицательного потенциала (-1,2 – 0 В) распространённости в природе, низкой стоимости и нетоксичности. Благодаря многовалентной природе железа и разнообразию его кристаллических структур, существует множество стабильных фаз для оксидов/гидроксидов железа, таких как α -Fe₂O₃, β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH и δ -FeOOH [119-122]. Например, на рисунке 7 показана кристаллическая структура трёх распространённых соединений железа (α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ и α -FeOOH).

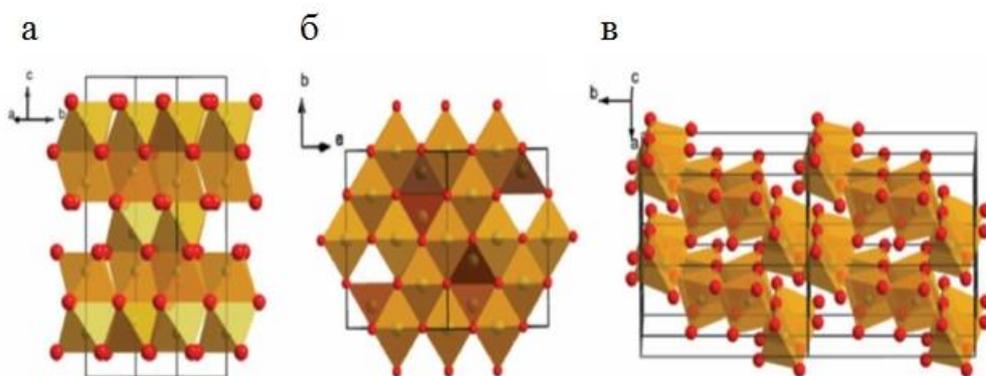


Рисунок 7 – Схематичное изображение кристаллографической формы:

а) – α -Fe₂O₃; б) – Fe₃O₄; в) – α -FeOOH

Различие кристаллических форм соединений железа приводит к образованию материалов с совершенно разными электронными и электрохимическими свойствами, а также требует особых условий синтеза для каждого материала. Например, α -Fe₂O₃ с кристаллической структурой корунда обладает большей стабильностью структуры, чем β -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃, что делает использование его в качестве материала электрода предпочтительным с точки зрения устойчивости к циклированию [122]. Между тем, β -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃ могут рассматриваться в качестве промежуточной метастабильной фазы [120]. Было обнаружено, что фазовое превращение этих материалов в α -Fe₂O₃ происходит посредством термической обработки на воздухе при температуре около 500°C [120, 123]. Известно, что морфология, состав, кристаллическая фаза и дефекты материалов на основе железа оказывают значительное влияние на их электрохимические свойства [124]. Су-

существует множество методов синтеза Fe_2O_3 , таких как золь-гель процесс [125], химическое осаждение из газовой фазы [126], электроосаждение [127], гидротермальный метод [128] и др. Для улучшения электрохимических свойств, многие исследователи сосредоточились на приготовлении наноструктур с большой удельной площадью поверхности. Например, авторы работы [129] сообщили о получении наночастиц гематита с узким распределением пор по размерам, что дало высокие значения удельной ёмкости (340,5 Ф/г) при плотности тока 1 А/г. Высокоупорядоченные нанотрубки Fe_2O_3 , полученные с помощью жертвенной температурно-ускоренной гидролизной обработки [130], обладали удельной ёмкостью, равной величине $180,4 \text{ мФ/см}^2$ ($257,8 \text{ Ф/г}$) при плотности тока 1 А/г.

По сравнению с нульмерными (0D) и одномерными (1D) наноструктурами, двумерные (2D) наноструктуры, такие как наноллисты, более выгодны для увеличения площади контакта с электролитом и сокращения пути диффузии ионов. В работе [131] сообщается об ультратонких наноллистах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с улучшенными электрохимическими свойствами. Данный материал был изготовлен методом электрохимически индуцированного морфологического преобразования. Высококристаллические наноллисты $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средней толщиной около 10 нм были успешно получены после восстановления в трёхэлектродной ячейке при отрицательном потенциале -1,2 В, с последующим отжигом в вакууме при температуре 550°C . Благодаря увеличенной площади поверхности и уменьшенному сопротивлению переноса заряда электрод на основе наноллистов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обеспечивает высокую удельную ёмкость значением $145,9 \text{ мФ/см}^2$ ($100,6 \text{ Ф/г}$) при плотности тока 1 мА/см^2 .

Хорошо известно, что кислородные вакансии служат мелкими донорами в Fe_2O_3 , и доказано, что они играют важную роль в определении поверхностных и электронных свойств наноструктур Fe_2O_3 . Авторы работы [132] продемонстрировали, что проводимость и ёмкостные свойства наностержней $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут быть значительно улучшены после введения кислородных вакансий с помощью простого и эффективного метода. Пористые наностержни $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с большим количеством кислородных вакансий были получены путем термической обработки нано-

стержней β -FeOОН в атмосфере N_2 . Высокая удельная ёмкость значением $277,3$ мФ/см² была достигнута при скорости сканирования 10 мВ/с. Электрод мог сохранять более $35,3$ % своей начальной ёмкости при увеличении скорости сканирования от 10 до 400 мВ/с даже при высокой массовой нагрузке ($4,3$ мг/см²).

Другим перспективным материалом на основе железа является магнетит. Наноструктурированные материалы на основе Fe_3O_4 обладают высокой электропроводностью (≈ 200 См/см), высокой теоретической ёмкостью, широкой доступностью и безвредностью для окружающей среды [133]. Наноструктуры Fe_3O_4 с большой удельной площадью поверхности проявляют многообещающие ёмкостные свойства, но устойчивость к многочисленным циклам заряда/разряда у такого материала невелика [134]. Материал, состоящий из кубиков Fe_3O_4 , приготовленный с помощью экологически безопасного гидротермального процесса, описан в работе [135]. Значение удельной ёмкости составило $118,2$ Ф/г при относительно большом токе 6 мА, но после 500 циклов заряда/разряда значение удельной ёмкости составило лишь около $88,7\%$ от исходного. Наночастицы Fe_3O_4 , синтезированные золь-гель методом, обладали высокой удельной ёмкостью 185 Ф/г при плотности тока 1 мА/см² [136]. Однако материал сохранял устойчивость к циклированию в течение всего 200 циклов. Плохая стабильность материала при циклировании в основном связана с тем, что Fe_3O_4 подвержен процессу агрегации во время заряда/разряда, что приводит к уменьшению площади поверхности. Одним из способов улучшения стабильности магнетита может стать подавление его агрегационных свойств. В работе [137] разработали простой ультразвуковой метод синтеза наночастиц Fe_3O_4 с высокой удельной площадью поверхности ($165,05$ м²/г) с использованием $FeCl_3$ и этаноламина. Наночастицы Fe_3O_4 после синтеза имели высокую удельную ёмкость значением $207,7$ Ф/г при плотности тока $0,4$ А/г и сохраняли более $43,5\%$ своей начальной ёмкости при увеличении плотности тока до значения 10 А/г. После 2000 циклов заряда/разряда распада электрода практически не наблюдалось, что свидетельствует о хорошей стабильности при циклировании. Несмотря на то, что ультразвук может в некоторой степени предотвратить агрегацию наночастиц Fe_3O_4 во время подготовки электрода, её по-

прежнему трудно избежать в процессе длительного циклирования, поскольку наночастицы обладают высокой поверхностной энергией. Разработка других морфологий Fe_3O_4 , таких как наноллисты, наностержни и нанотрубки со сверхбольшой площадью поверхности, является более перспективным направлением. Например, наностержни Fe_3O_4 , полученные гидротермальным методом, позволили достигнуть высокого значения удельной ёмкости (314 Ф/г) при скорости сканирования 5 мВ/с в 2,5 М растворе Li_2SO_4 [138].

1.10. Композитные материалы на основе углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов

Электроды, сформированные из оксидов переходных металлов, имеют значения удельной ёмкости существенно ниже теоретических. Это связано с низкой проводимостью и плохой устойчивостью к циклированию. Композитные электроды на основе углеродных нанотрубок с оксидами переходных металлов совмещают в себе физические и химические механизмы накопления заряда на одном электроде. Материалы на основе нанотрубок способствуют образованию заряда за счёт формирования двойного электрического слоя, а также обеспечивают большую удельную площадь поверхности [139], что, в свою очередь, увеличивает площадь контакта между электролитом и нанесёнными на УНТ псевдоёмкостными материалами. При этом псевдоёмкостные материалы увеличивают значения удельной ёмкости за счёт быстрых окислительно-восстановительных реакций (реакций Фарадея) [140].

Существуют различные технологии изготовления композитных материалов. Для изготовления электрода без связующего вещества используются такие методы как гидротермальное осаждение [88], электрохимическое осаждение [141], электропрядение [142]. Гидротермальное осаждение – это метод, при котором физико-химическое формирование материала протекает в водных растворах при температуре свыше 100°C и давлении свыше 1 атмосферы. Электрохимическое осаждение представляет собой осаждение активного материала на подложку посредством окислительно-восстановительной реакции. Для проведения осаждения

используется трёхэлектродная электрохимическая ячейка (см. Рис.8), которая состоит из рабочего электрода, электрода сравнения (насыщенный каломельный электрод, хлорсеребряный электрод) и противоэлектрода (например, платиновый лист или платиновая проволока) [52]. Пространство электрохимической ячейки заполнено электролитом.

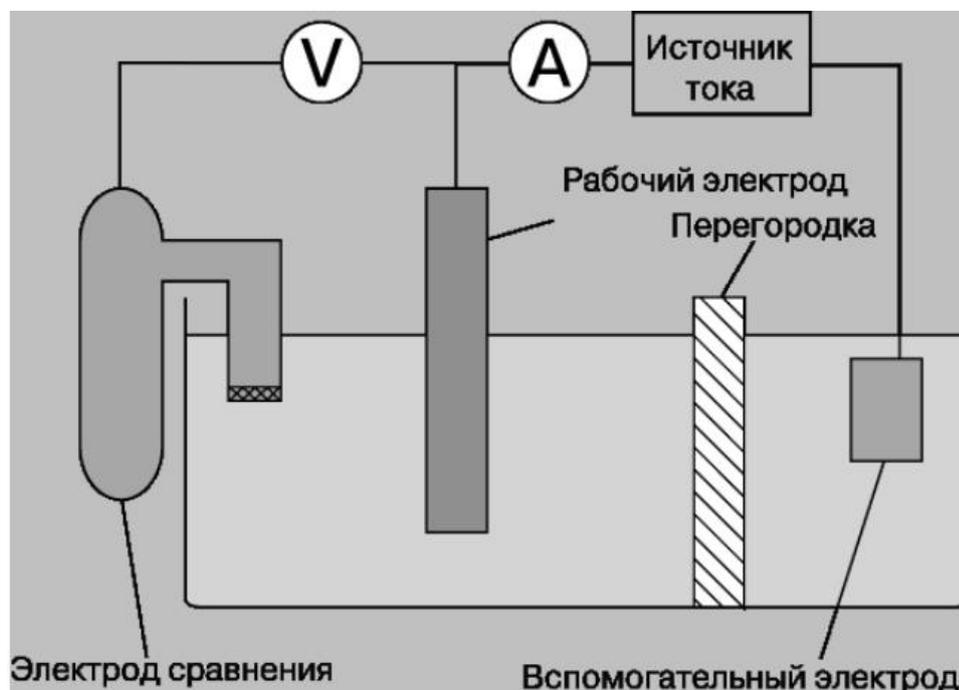


Рисунок 8 – Трёхэлектродная электрохимическая ячейка

В качестве рабочего электрода выступает проводящая подложка, на которой должен быть сформирован слой осаждаемого материала. Электрохимическое осаждение используется для нанесения активных материалов на различные типы подложек, но ограничивается только проводящими подложками. Типы электролитов варьируются в зависимости от осаждаемых материалов. Для осаждения оксидов металлов в качестве электролита часто используются растворы хлоридов и нитратов металлов. Во время осаждения электролит можно поддерживать как при комнатной, так и при высокой температуре (порядка 60 градусов) для увеличения диффузии ионов металла на подложку [143]. Потенциал электроосаждения устанавливается в пределах от -1 до 1,1 В. После процесса осаждения электрод, как правило, промывают и высушивают. Для формирования слоя оксида металла требуются дополнительные этапы термической обработки или термического отжига

для превращения гидроксида металла в оксид. Температура отжига должна составлять не менее 300°C для получения кристаллической оксидной структуры. На морфологию осаждаемого материала могут влиять различные факторы, такие как время осаждения, потенциал электрохимического осаждения и типы электролитов. Большая часть исследовательской работы сосредоточена на изменении времени осаждения. Время осаждения влияет на толщину и морфологию осаждаемого слоя. Техника электрохимического осаждения позволяет легко контролировать толщину осаждённых слоёв, изменяя время осаждения. Чем больше время осаждения, тем выше массовая загрузка активных материалов и более толстые слои формируются на подложке [143]. Можно сделать вывод, что с помощью метода электрохимического осаждения возможно создать равномерное покрытие с высокой пористостью. Пористая структура увеличивает площадь поверхности для окислительно-восстановительных реакций, повышая удельную ёмкость электрода [44].

1.11. Композитные материалы на основе углеродных нанотрубок и диоксида марганца

В 2006 году впервые были исследованы композитные электродные материалы на основе аморфного $\delta\text{-MnO}_2$ и ОУНТ [144]. Авторы успешно изготовили композит $\delta\text{-MnO}_2/\text{ОУНТ}$ для электродов СК, используя простой метод осаждения. Благодаря синергетическим характеристикам двойного электрического слоя и псевдоёмкости композит $\delta\text{-MnO}_2/(20 \text{ масс. \%})\text{ОУНТ}$ демонстрирует высокое значение удельной ёмкости (110 Ф/г) при плотности тока 2 А/г и сохраняет 75% ёмкости в течение 750 циклов заряда/разряда. Дальнейшие исследования показали, что содержание УНТ в композитном материале оказывает значительное влияние на срок службы материала, поэтому оптимальное соотношение нанотрубок и диоксида марганца очень важно для улучшения электрохимических характеристик композитного материала. Псевдоёмкостные свойства диоксида марганца могут обеспечить высокую удельную ёмкость для композитов $\text{MnO}_2/\text{УНТ}$, но слишком высокое содержание MnO_2 приведёт к ухудшению электропроводности и механи-

ческих свойств композитов. Чтобы решить эту проблему, в работе [146] приготовили композит $\text{MnO}_2/\text{УНТ}$ с высоким содержанием диоксида марганца (более 90 масс. %) путём синтеза УНТ *in situ* на нанол листах диоксида марганца с использованием гидротермального метода и осаждения из газовой фазы. Удельная ёмкость композита может достигать значения 1131 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Начальная удельная потеря ёмкости композита составила всего 5,6% после 10^4 циклов заряда/разряда при плотности тока 10 А/г (в диапазоне от 0 до 1 В). На электрохимические свойства композитов $\text{MnO}_2/\text{УНТ}$ может влиять не только процент содержания диоксида марганца, но и использование связующих веществ при формировании электрода. Формирование композитного материала непосредственно на металлической подложке без использования связующих веществ может привести к снижению контактного сопротивления между композитом и токосъёмником и оптимизации электрохимических свойств материала. Авторы в [144] получили композит $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$ путём гидротермической обработки, непосредственно на никелевой пене. Ультратонкие нанол листы диоксида марганца были равномерно выращены на массиве МУНТ, покрывающем поверхность вспененного никеля. Поверхностная плотность материала составила величину 0,775 мг/см². Удельная ёмкость электродного материала без связующего вещества, приготовленного таким образом, достигла значения 1350 Ф/г при плотности тока 6,5 А/г. Авторы работы [147] равномерно покрывали никелевую пену углеродными нанотрубками с помощью простого метода погружения и сушки для формирования трёхмерного каркаса для дальнейшего осаждения нанол листов MnO_2 . Исследования показали, что электрод $\text{MnO}_2/\text{УНТ}/\text{Ni}$ обладает уникальной трёхмерной пористой взаимосвязанной структурой с удельной ёмкостью значением 402,5 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Материал показал отличную устойчивость к циклированию: после 5000 циклов сохраняется 83% от исходной ёмкости при плотности тока 2 А/г. В [148] использовали метод химического осаждения из газовой фазы для выращивания высокопроводящих массивов углеродных нанотрубок на гибкой никелевой сетке. На полученный материал осаждались слои наночешуек MnO_2 , образуя иерархическую структуру ядро-оболочка. При оптимизированной массовой

нагрузке изготовленный сетчатый электрод из наночешуек $\text{MnO}_2/\text{УНТ}/\text{Ni}$ демонстрирует высокую удельную ёмкость значением 1072 Ф/г при плотности тока 1 А/г в трёхэлектродной конфигурации. Благодаря преимуществам электродов типа «ядро-оболочка» симметричный суперконденсатор на основе материала $\text{MnO}_2/\text{УНТ}/\text{Ni}$ имеет широкий рабочий диапазон напряжений (2 В) в 1 М водном электролите Na_2SO_4 , а также значение плотности энергии $94,4 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$ при плотности мощности 1000 Вт/кг . Авторами работы [149] на подложке из нержавеющей стали были изготовлены композитные материалы (нанопроволоки $\text{MnO}_2/\text{графенированные}$ углеродные нанотрубки) методами химического осаждения из газовой фазы и электроосаждения. Композитный материал обладал высоким значением удельной ёмкости: $492,5 \text{ мФ/см}^2$ ($615,6 \text{ Ф/г}$) при плотности тока $0,5 \text{ мА/см}^2$. Плотность энергии составляла значение $985 \text{ Вт}\cdot\text{ч/м}^2$ при плотности мощности $2,98 \text{ кВт/м}^2$. После 5000 циклов заряда/разряда при плотности тока $0,5 \text{ мА/см}^2$ удельная ёмкость композитного материала по-прежнему сохраняется на уровне 95% от начальной ёмкости. Использование в качестве материала токо-съемника тонких металлических подложек позволяет рассматривать использование композитных материалов на основе диоксида марганца и углеродных нанотрубок в качестве гибких электродов. В работе [150] изучены свойства гибких композитных плёнок $\text{MnO}_2/\text{УНТ}$. Нанолисты MnO_2 были нанесены на бумагу из УНТ посредством самоконтролируемого окислительно-восстановительного процесса в растворе KMnO_4 . Готовые образцы помещали в печь при 80°C на 24 часа для получения конечного продукта. Электрохимические измерения проводили в 1 М водном растворе Na_2SO_4 . Значение удельной ёмкости достигло 1980 Ф/м^2 при плотности тока 10 А/м^2 . Сохранение удельной ёмкости составило 87% в течение 3000 циклов заряда/разряда.

1.12. Композитные материалы на основе углеродных нанотрубок и оксидов железа

Одним из способов улучшения проводимости материалов на основе железа является их комбинирование с проводящими углеродными материалами. Благода-

ря синергетическому эффекту большой ёмкости оксидов железа и высокой проводимости углеродных материалов композитные материалы демонстрируют лучшие электрохимические характеристики, чем исходные псевдоёмкостные материалы. В работе [151] сообщается о простом методе формирования композитного материала $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}/\text{МУНТ}$ химическим осаждением при комнатной температуре. В такой системе МУНТ переплетены между собой и покрыты частицами $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$, это обеспечивает дополнительную проводимость и улучшает диффузию ионов электролита. Полученный композитный материал демонстрирует значение удельной ёмкости равное 1065 Ф/г при плотности тока 1 А/г и циклическую стабильность с сохранением удельной ёмкости 82,1% после 1000 циклов заряда/разряда. В работе [152] слой оксида формировался на поверхности многостенных углеродных нанотрубок методом атомарно-слоевого осаждения. В качестве источника железа использовался ферроцен. Результаты электрохимических исследований показали значение удельной ёмкости 787 Ф/г при плотности тока 1 А/г. После 5000 циклов сохранение удельной ёмкости составляло величину 91,6%. Авторы [153] продемонстрировали, что ёмкость материала, состоящего из кубиков Fe_3O_4 , может быть увеличена до трёх раз (117,2 Ф/г при плотности тока 10 мА/см²) после объединения его с многостенными углеродными нанотрубками. Композитный материал из гибкой губки, состоящей из углеродных нанотрубок и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, получали гидротермальным методом [154]. Композитный материал $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{УНТ}$ имеет значение удельной ёмкости 296,3 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с, что намного выше, чем у исходных губчатых материалов из УНТ (~80,2 Ф/г). В работе [155] авторами предложена методика формирования композитного материала $\text{FeO}_x/\text{УНВ}$ непосредственно на подложках из нержавеющей стали без использования связующего вещества. Для формирования слоя катализатора, сетки из нержавеющей стали погружали в спиртовой раствор нитрата никеля. CVD-синтез УНВ проводили при температуре 680°C в присутствии смеси этанола, камфоры и нитрата никеля. Для формирования слоя оксида железа образцы погружали в 0,03 М спиртовой раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Полученный материал прокаливали при температуре 350°C в течение 2 часов в атмосфере кислорода и медленно охлаждали

при комнатной температуре. Электрохимические измерения проводили в 8 М растворе КОН. Удельная ёмкость полученного материала составила величину 239,2 Ф/г.

Выводы к главе 1

В настоящее время актуальной задачей является разработка экологически чистых электрохимических источников энергии большой мощности. Электрохимические конденсаторы завоевали популярность среди устройств хранения энергии благодаря устойчивости к многочисленным циклам заряда/разряда, высоким значениям плотности энергии и мощности, а также за счёт использования недорогих материалов для их создания. Для углеродных материалов удельная ёмкость и плотность энергии (100–300 Ф/г, 5–7 Вт·ч/кг) в значительной степени зависят от удельной площади поверхности, пористости материала и распределения пор по размерам. Перспективным является использование углеродных нанотрубок в качестве активного материала электродов суперконденсаторов благодаря их низкому сопротивлению, высокой пористости, большой удельной площади поверхности, экологичности и химической стабильности. Синтез УНТ непосредственно на металлических подложках позволяет добиться улучшения электрохимических свойств за счёт снижения контактного сопротивления между активным материалом электрода и токосъёмником. Так как значение удельной ёмкости для углеродных материалов не превышает величину 300 Ф/г, то перспективным является использование углеродных нанотрубок, синтезированных непосредственно на поверхности фольги, в качестве электропроводящей основы для композитов с псевдоёмкостными материалами. Создание композитных материалов на основе углеродных нанотрубок с оксидами переходных металлов является перспективным способом получения высокоэффективных композитных электродных материалов.

Глава 2. Методики экспериментов

Глава 2 посвящена использованным при выполнении диссертационной работы методам синтеза многостенных углеродных нанотрубок и получению композитных материалов на их основе (раздел 2.1) и методам исследования их структурных свойств (раздел 2.2).

2.1. Методы синтеза

2.1.1. Синтез объёмного углеродного материала

Эксперименты по осаждению многостенных углеродных нанотрубок из паров этанола проводили в горизонтальном кварцевом реакторе проточного типа (диаметром 30 мм и длиной около 500 мм), снабженном системой подачи реагента и поддержания заданной температуры. Нагрев осуществлялся трубчатой электропечью с помощью термоконтроллеров Autonics марки TZN4S-14C, соединенных с блоком управления током SPC-1-50-E. Схема реактора для осаждения углеродных нанотрубок из паров этанола приведена на рисунке 9.

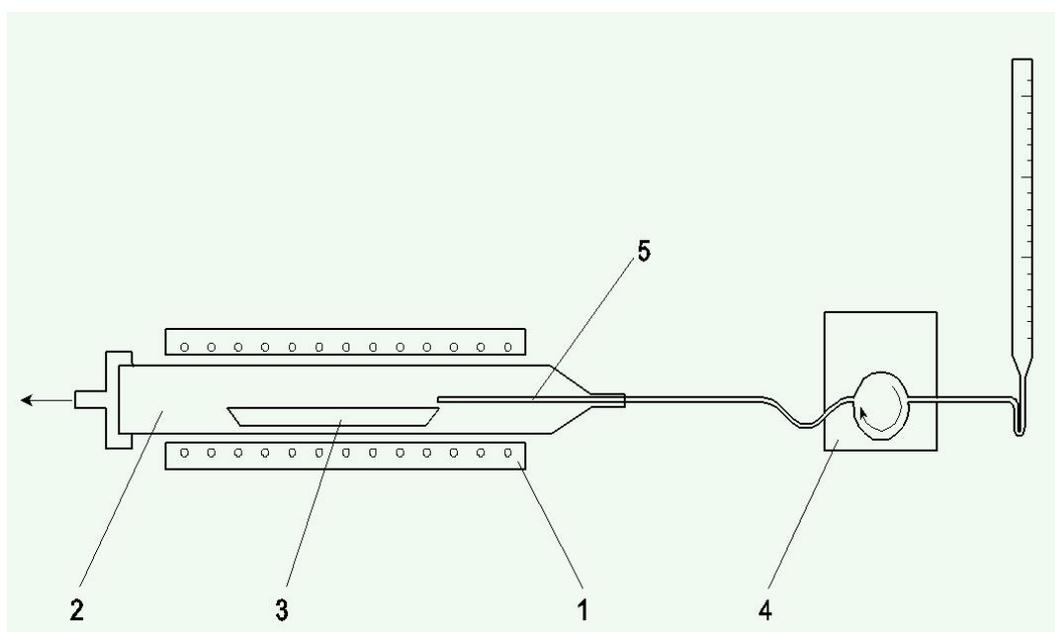


Рисунок 9 – Установка CVD-синтеза углеродных нанотрубок. 1 – печь; 2 – кварцевый реактор; 3 – лодочка с образцами; 4 – перистальтический насос; 5 – керамическая трубка для подачи реагента в зону синтеза

В качестве углеродсодержащего реагента использовали этанол-ректификат (96 масс. %). Температуру процесса варьировали в диапазоне от 400 до 700°C. Для контролируемой подачи этанола использовали перистальтический насос. В этом случае можно было не только точно контролировать расход этанола, но и варьировать скорость его подачи пределах от 5 до 30 мл/ч. В качестве прекурсора катализатора использовали гексагидрат нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Процесс проводили при атмосферном давлении без использования газа-носителя. Процедура синтеза была следующей. Навеску порошка $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растирали в ступке до однородного состояния, а затем распределяли тонким слоем на поверхности кварцевой лодочки, покрытой алюминиевой фольгой. Лодочка с прекурсором помещалась в реактор. Были рассмотрены два способа предварительной подготовки катализатора. В первом случае $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нагревали на воздухе до рабочей температуры, а затем проводили синтез МУНТ путем контролируемой подачи в реактор жидкого этанола. Во втором случае к прекурзору при комнатной температуре сначала добавляли небольшой объем этанола (1 мл), а затем нагревали до рабочей температуры. Далее эксперимент проводился в тех же условиях. Полученный твёрдый углеродный продукт взвешивали. Для характеристики катализатора рассчитывали выход МУНТ по отношению к массе катализатора, а также степень превращения этанола в углерод.

2.1.2. Синтез МУНТ на алюминиевой фольге

В качестве подложки для синтеза МУНТ использовалась алюминиевая фольга толщиной 50 мкм. Предварительно поверхность фольги была очищена изопропиловым спиртом и дистиллированной водой. Размер образца составлял $15 \times 30 \text{ мм}^2$. Для придания каталитических свойств полоски алюминиевой фольги обрабатывали следующим образом. В кварцевой чашке готовили суспензию, состоящую из 40 мл 20%-ного водного раствора нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 45 мг абразивного порошка (28 мкм, корунд). Алюминиевые подложки обрабатывали в ультразвуковой ванне в суспензии по 5 минут с каждой стороны. Затем алюминий промывали дистиллированной водой и помещали в 20%-ный водный раствор

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ для дальнейшего мягкого окисления. Подложки выдерживали в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре от 5 до 72 часов. Затем подложки промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Для осаждения углеродных нанотрубок использовалась установка CVD-синтеза, описанная ранее. МУНТ осаждались при атмосферном давлении на четыре подложки из алюминиевой фольги. Диапазон температуры синтеза составлял от 450 до 600 °С, а продолжительность синтеза – от 0,5 до 2 часов. Расход этанола составлял 6–7 мл/ч. Для определения массы синтезированных МУНТ, полоски алюминиевой фольги взвешивали на аналитических весах до и после синтеза.

2.1.3. Электрохимическое окисление образцов МУНТ/Al

Электрохимическое окисление образцов МУНТ/Al проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке. Противоеlectродом служила платиновая проволока. Полоска алюминиевой фольги, покрытая слоем МУНТ, в процессе окисления выступала в качестве анода. В качестве электролита использовали раствор Na_2SO_4 различной концентрации (0,005, 0,05 и 0,5 М), а также в серии экспериментов использовали дистиллированную воду. Напряжение, использованное для проведения процесса, составляло величину от 3 до 7 вольт. В качестве блока питания был использован источник тока АКТАКОМ APS-7315. Весь процесс окисления осуществлялся в несколько этапов с промежуточным измерением электрохимических характеристик образца. Общее время окисления обычно составляло 1 час.

2.1.4. Синтез композитного материала MnO_2 /МУНТ/Al

Для приготовления композитного материала MnO_2 /МУНТ/Al образцы МУНТ/Al помещали в водный раствор KMnO_4 на различное время при комнатной температуре. Затем образцы несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе в течение суток. В сериях экспериментов использовали растворы KMnO_4 с концентрацией 0,2, 1 и 2 процента. Продолжительность времени

выдержки в водном растворе KMnO_4 варьировалась от 10 до 120 мин. Изготовление композитного материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ из предварительно окисленных образцов $\text{МУНТ}/\text{Al}$ проводилось в несколько этапов. Сначала материал $\text{МУНТ}/\text{Al}$ подвергался электрохимическому окислению в двухэлектродной электрохимической ячейке. Процесс проводили в течение 10 минут при напряжении окисления 4 В. В качестве электролита использовали раствор 0,005 М Na_2SO_4 . Затем образцы промывались дистиллированной водой и высушивались. Полученный материал помещали в раствор KMnO_4 для формирования композитного материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$.

2.1.5. Синтез композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$

Для приготовления композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ использовали предварительно окисленные образцы $\text{МУНТ}/\text{Al}$. Электрохимическое окисление материала $\text{МУНТ}/\text{Al}$ проводилось в двухэлектродной ячейке. В качестве электролита использовали раствор 0,005 М Na_2SO_4 . Время окисления составляло 10 минут при напряжении 4 В. Блоком питания служил источник тока АКТАКОМ APS-7315. Для формирования композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ использовали трёхэлектродную электрохимическую ячейку. Процесс проводили с использованием импульсного потенциостата-гальваностата П-40Х. 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. Насыщенный каломельный электрод использовали в качестве электрода сравнения, а проволоку из чистой платины использовали в качестве противоэлектрода. Диапазон напряжения составил от -10 до 700 мВ, а скорость изменения напряжения варьировалась в диапазоне от 2 до 100 мВ/сек. Далее образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались на воздухе в течение суток. Полученный материал отжигали на воздухе, температура отжига составляла 200, 300 и 400°C.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Спектральные исследования

КР-спектры полученных образцов изучали в диапазоне 400-3600 см^{-1} со спектральным разрешением 9-15 см^{-1} с помощью прибора Bruker Senterra micro-Raman system, соединенного с оптическим микроскопом OLYMPUS BX51. Спектры записывали при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 532 нм. Рабочая мощность лазера составляла 20 мВт.

Исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с использованием спектрометра для химического анализа SPECS PNOIBOS 150 MCD9 (SPECS GmbH, Берлин, Германия) и рентгеновской трубки с магниевым анодом (Mg K_{α} -излучение, 1253,6 эВ). Разложение спектров проводили с помощью программного обеспечения Origin.

2.2.2. Микроскопические исследования

Для сравнения и изучения морфологии полученных образцов использовался микроскоп JEOL 6490 в сканирующем режиме с ускоряющим напряжением 15÷25 кВ и током электронного пучка ~1 нА. Для сравнения различных образцов для каждого из них были получены микроскопические изображения в различных точках при выбранных увеличениях X250, X2500, X25000. Подобная методика позволяла достаточно точно оценивать как однородность поверхности каждого образца, так и различие образцов, полученных при различных условиях синтеза.

Кроме этого, при исследовании образцов, выращенных на алюминиевой фольге, были изучены поперечные срезы для изучения морфологии и толщины слоев МУНТ на алюминии.

Для исследования элементного состава образцов была использована приставка к электронному микроскопу INCA Oxford Instruments, которая позволяет получить состав элементов с точностью порядка 0,5 % для плоского образца. Ускоряющее напряжение электронов составляло значение 20 кВ, а ток, как и при использовании в сканирующем режиме, составлял величину ~1 нА. Данного

ускоряющего напряжения было достаточно для возбуждения флуоресценции из всего изучаемого слоя.

2.2.3. Электрохимические измерения

Для измерения электрохимических ёмкостных характеристик полученных материалов использовалась симметричная двухэлектродная электрохимическая ячейка с симметричными идентичными электродами. Ячейка была собрана следующим образом. Два куска фольги, покрытые слоем МУНТ, были приклеены к полоске скотча так, чтобы между ними оставался зазор 2 мм, чтобы не допустить контакта между электродами.

Полученная полоска была сложена слоем МУНТ внутрь. В качестве сепаратора использовалась пористая мембрана из очищенной целлюлозы. Электроды, разделённые сепаратором, помещали в стеклянную кювету ($1,5 \times 20 \times 20 \text{ мм}^3$) и добавляли электролит. Площадь рабочей поверхности каждого из электродов составляла величину 3 см^2 . В качестве электролита использовали $0,5 \text{ М}$ водный раствор Na_2SO_4 . Иллюстрация сборки ячейки и её фотография показаны на рисунке 10.

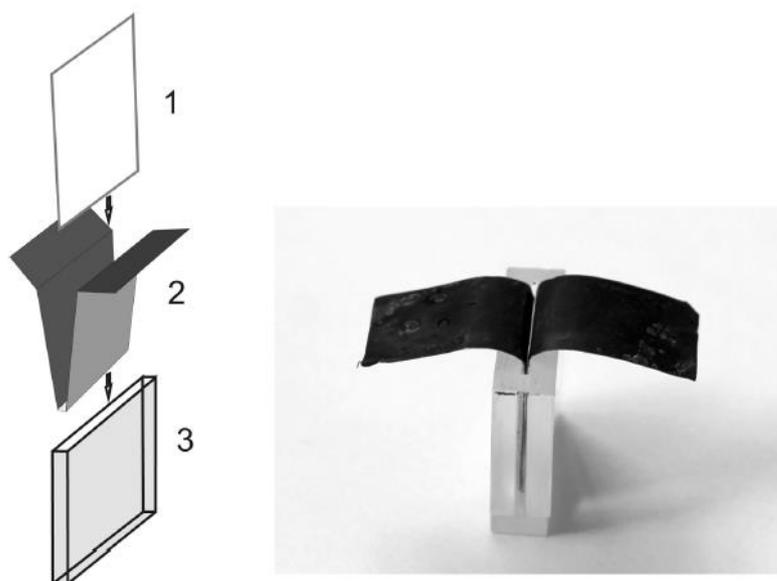


Рисунок 10 – Схема и фотография двухэлектродной электрохимической ячейки.

1 – сепаратор; 2 – электроды; 3 – кювета

Электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата Р-20Х (Электрохимические приборы, Москва, Россия).

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 противэлектродом. Рабочий электрод представлял собой полоску алюминиевой фольги ($0,75 \times 3 \text{ см}^2$), покрытую с обеих сторон слоем МУНТ. В качестве электролита использовали 0,5 М водный раствор Na_2SO_4 .

Эксперименты по измерению электрохимического импеданса проводились в присутствии 0,5 М водного раствора Na_2SO_4 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-24М” (Электрохимические приборы, Москва, Россия).

Глава3. Исследование многостенных углеродных нанотрубок, полученных путём пиролиза паров этанола

Глава 3 посвящена исследованию 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. 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.

3.1. Получение объёмного материала МУНТ

3.1.1. Изучение влияния предварительной обработки катализатора на синтез объёмных многостенных углеродных нанотрубок

CVD-синтез углеродных нанотрубок является каталитическим процессом. В качестве катализатора обычно используют металлы группы железа (Ni, Fe, Co). $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ может быть использован в качестве прекурсора катализатора для низкотемпературного осаждения углеродных нанотрубок из паров этанола. Были исследованы два способа предварительного приготовления катализатора. В первом случае катализатор был получен разложением $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе (катализатор I типа), а во втором случае – разложением $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в парах этанола (катализатор II типа). Для количественного сравнения активности катализатора использовали следующие параметры:

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

$$k_{cat} = (m_{sum} - m_{Ni}) / m_{Ni} \quad (10)$$

где m_{sum} – масса полученного после синтеза твёрдого продукта; m_{Ni} – масса катализатора. Эта величина характеризует количество синтезированных МУНТ на единицу массы катализатора. Можно предположить, что углерод, осажденный в

результате каталитического процесса, представляет собой углеродные нанотрубки, так как продукт синтезировался только на поверхности катализатора. На стенках реактора и других поверхностях, свободных от катализатора, нагара не обнаружено.

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

$$k_{reag} = (m_{sum} - m_{Ni}) / m_C = (m_{sum} - m_{Ni}) / 0.52 \cdot V_{et} \cdot [C_2H_5OH] \cdot P_{et} \quad (11)$$

где m_C – масса углерода в израсходованном этаноле; V_{et} – объем 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.

На рисунке 11 представлена зависимость массового выхода катализатора от температуры синтеза. Сравнение проводилось для образцов, полученных за время синтеза 1 час, масса катализатора составляла величину 40 мг, а скорость расхода этанола – 10 мл/час. Видно, что общий вид температурной зависимости выхода МУНТ примерно одинаков для обоих способов приготовления катализатора. Максимальный выход МУНТ наблюдается в интервале 550–600°C. Однако большую активность проявляет катализатор, приготовленный разложением $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в парах этанола.

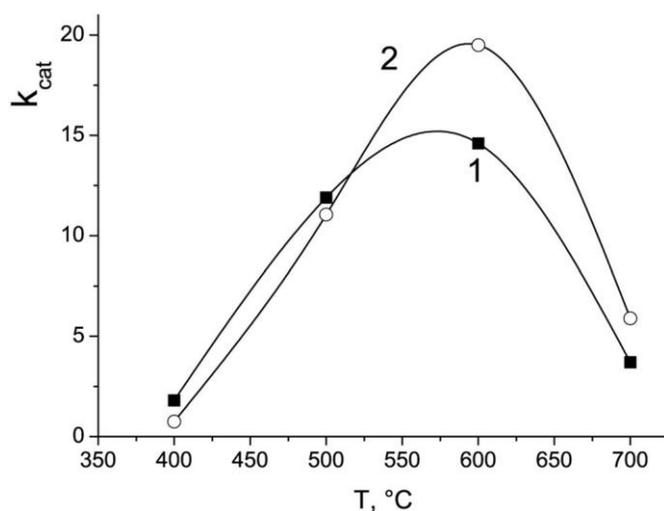


Рисунок 11 – Зависимость выхода МУНТ от температуры синтеза. (1) Катализатор I типа; (2) катализатор II типа

Ещё большая разница в каталитической активности проявляется в экспериментах по влиянию продолжительности синтеза на выход МУНТ. Зависимости выхода МУНТ (k_{cat}) и степени превращения этанола (k_{reag}) от продолжительности синтеза и расхода этанола представлены на рисунке 12а.

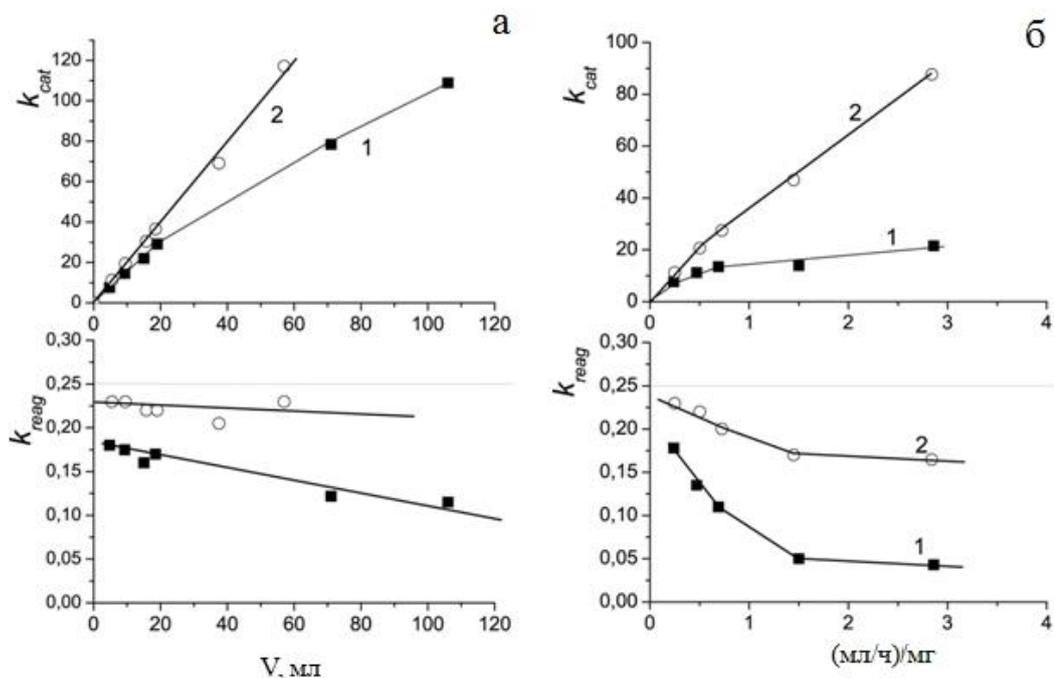


Рисунок 12 – а) Зависимости выхода МУНТ и степени конверсии реагента от объема израсходованного этанола. Скорость расхода этанола 10 мл/час. б) Зависимости выхода МУНТ и степени конверсии реагента от удельной скорости расхода этанола (скорость расхода этанола/масса катализатора) (мл/ч)/мг. Продолжительность синтеза 30 минут. (1) Катализатор I типа; (2) катализатор II типа

Как видно из графика, 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. Кроме того, активность катализатора заметно снижается по мере увеличения продолжительности процесса. Другая важная характеристика катализатора связана со способностью перерабатывать большой поток реагента без снижения степени превращения. На рисунке 12б представлена зависимость выхода МУНТ (k_{cat}) и степени конверсии этанола (k_{reag}) от скорости расхода этанола. Катализатор II типа демонстрирует гораздо лучшие характеристики и в этой серии экспериментов.

Согласно ранее установленному механизму каталитического пиролиза этанола на никелевом катализаторе в выбранном интервале температур, разложение этанола происходит в основном по следующему известному механизму [156] и МУНТ осаждаются в результате следующих реакций (12–14):



Таким образом, 25 процентов углерода, содержащегося в этаноле, можно превратить в МУНТ. Из кривой 2 (см. Рис. 12б) видно, что при использовании катализатора II типа максимальное значение степени конверсии этанола (k_{reag}) близко к 0,25. Это говорит о почти 100%-ой эффективности катализатора II типа. Расчёт показывает, что при максимальном выходе (25 %) 100 г МУНТ можно получить примерно из 1 литра 96%-ного этанола. Таким образом, можно сделать вывод, что катализатор является важной частью процесса получения МУНТ. Качество катализатора влияет как на количественные показатели синтеза, так и на свойства получаемого продукта. Как видно из проведённых экспериментов, большую эффективность демонстрирует катализатор, приготовленный разложением $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере паров этанола.

3.1.2. Характеризация полученных материалов методами сканирующей микроскопии и рамановской спектроскопии

Внешний вид продуктов (см. Рис. 13), полученных с использованием катализаторов, приготовленных разными способами, сильно различается. Мягкий «хлопкообразный» продукт образуется при использовании катализатора I типа. Относительно твёрдый хрупкий материал получается при использовании катализатора II типа. Визуальный объём первого материала в несколько раз больше, чем у второго, при равной массе.



Рисунок 13 – Внешний вид материала, полученного различными способами подготовки катализатора. Катализатор I типа слева, катализатор II типа справа

На рисунке 14 представлены изображения углеродных наноматериалов, полученные с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Исследования проводились для образцов, синтезированных при 600°C , полученные результаты типичны для многостенных углеродных нанотрубок [95, 97]. В обоих случаях мы наблюдаем переплетенные МУНТ с большим количеством дефектов. Однако хорошо видны различия между образцами, полученными на разных типах катализатора. При использовании катализатора I типа образуются относительно толстые волокна диаметром $300\text{--}500\text{ нм}$ с неровной поверхностью. МУНТ, полученные на катализаторе II типа, имеют значительно меньший диаметр ($20\text{--}70\text{ нм}$) и более гладкую поверхность. Считается, что диаметр нанотрубок примерно соответствует размеру частиц катализатора. Следовательно, можно предположить, что разложение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в парах этанола приводит к образованию более мелких каталитических частиц. Возможно, в этом причина большей активности катализатора, полученного таким способом.

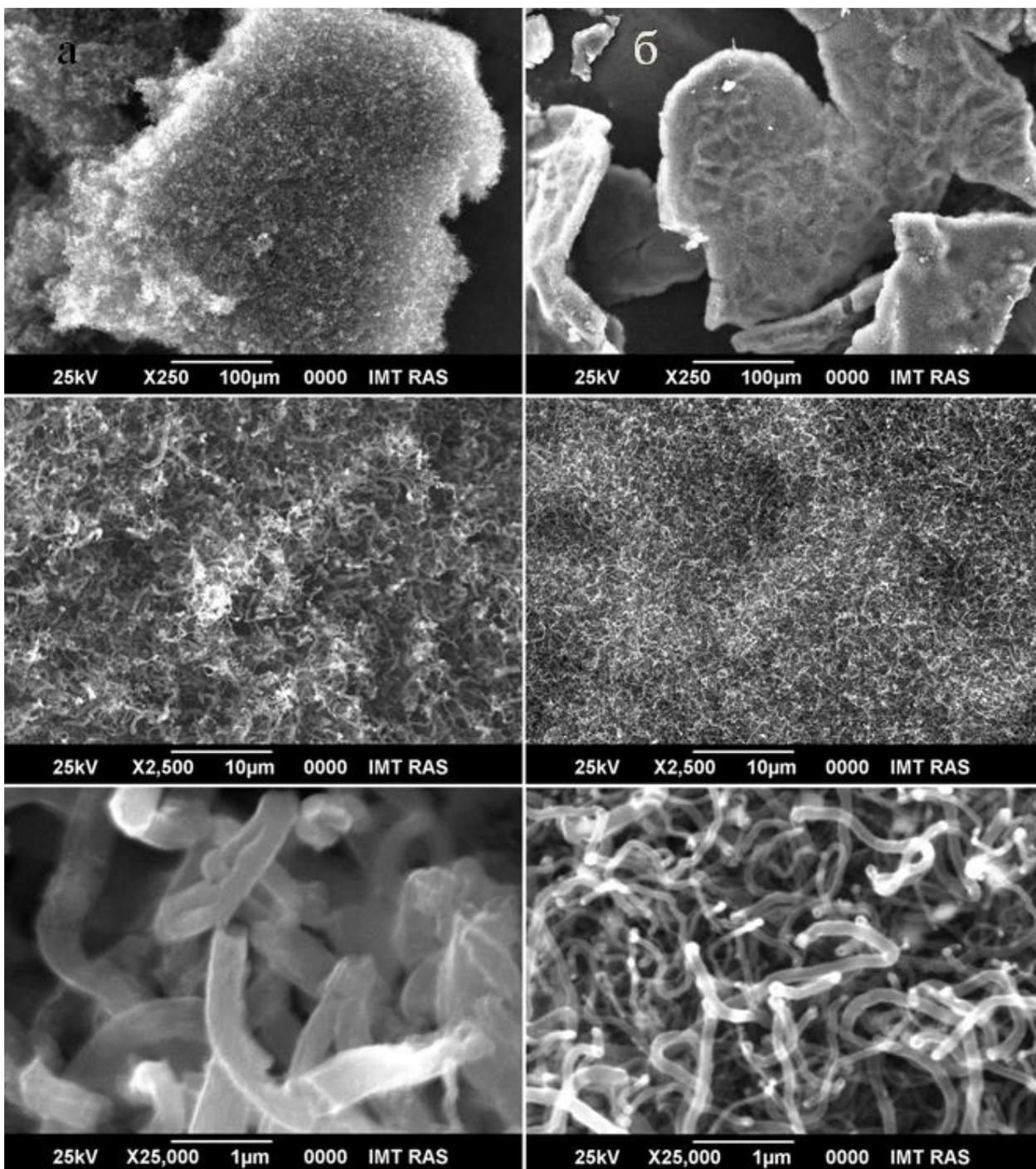


Рисунок 14 – СЭМ-изображения МУНТ а) полученных на катализаторе I типа; б) полученных на катализаторе II типа

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является одним из наиболее информативных методов характеристики углеродных наноматериалов. Углеродные наноматериалы, полученные в данной работе, имеют спектры, типичные для многостенных углеродных нанотрубок. На рисунке 15 представлены спектры

образцов, осажденных из паров этанола при одинаковых условиях синтеза с использованием никелевого катализатора, приготовленного различными способами. В обоих случаях спектры имеют пики D (1345 см^{-1}) и G (1595 см^{-1}). Полоса G соответствует колебаниям гексагональной кристаллической решетки углерода, а полоса D характеризует разупорядочение структуры МУНТ [157]. Согласно литературным данным [158], соотношение интенсивностей пиков D и G в спектрах комбинационного рассеяния может служить критерием структурного совершенства МУНТ.

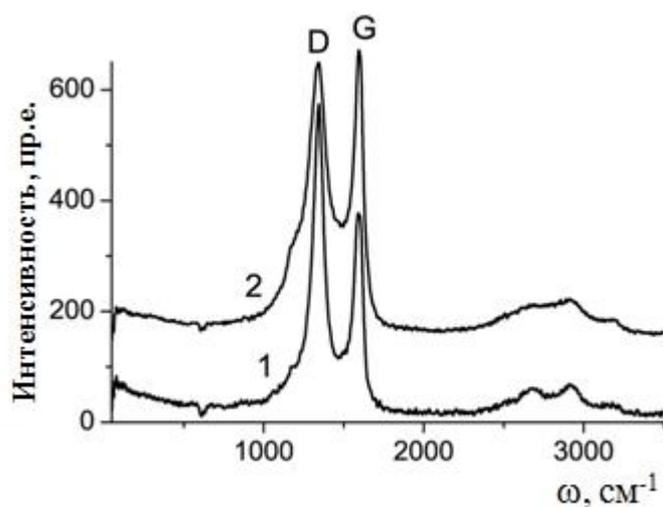


Рисунок 15 – Спектры комбинационного рассеяния МУНТ, осажденных из паров этанола. (1) Катализатор I типа; (2) катализатор II типа

Как можно видеть из рисунка 15, значения I_D/I_G в спектрах материалов, полученных на катализаторах типа I и II, составляют 1,55 и 0,95 соответственно. Это указывает на более совершенную структуру МУНТ, синтезированных на катализаторе II типа. Полученный результат согласуется с данными электронной микроскопии.

Процесс термического разложения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе хорошо изучен. Процесс протекает поэтапно и включает плавление, дегидратацию и разложение до оксида никеля при температуре выше 310°C [159]. Дальнейшее твёрдофазное восстановление NiO приводит к образованию металлического никеля с развитой поверхностью, обладающего высокой каталитической активностью.

Термическое разложение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в парах этанола в литературе не описано. В этом случае вначале также происходит плавление и частичная дегидратация. Однако дальнейшие химические превращения требуют дополнительных исследований. На основании полученных в данной работе результатов можно предположить, что в присутствии паров этанола восстановление $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до металла может происходить на более ранних стадиях, без образования оксида никеля. В результате наблюдается значительное увеличение каталитической активности восстановленного никеля. Кроме того, МУНТ, полученные на таком катализаторе, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния более однородны и имеют более совершенную структуру.

Следует отметить еще одну особенность продуктов, полученных на различных типах катализаторов, важную для практического использования. Перспективы использования МУНТ в качестве сорбентов для твёрдофазной экстракции ионов тяжёлых металлов из водных сред ограничены специфическими требованиями. Во-первых, материал должен обладать высокой поглощающей способностью к ионам металлов, что определяется степенью функционализации МУНТ [160]. Во-вторых, сорбент на основе углеродного материала должен легко отделяться от раствора. Последний фактор зависит от морфологии полученного материала. Часто окисленные углеродные наноматериалы становятся псевдорастворимыми из-за эффекта солубилизации. Такие материалы диспергируются в водной среде в виде устойчивых коллоидных частиц, которые практически невозможно отделить от маточного раствора. Этим недостатком обладают МУНТ, полученные из паров этанола с катализатором I типа. Напротив, МУНТ, полученные с катализатором II типа, после функционализации легко отделяются от раствора благодаря более плотной консистенции. Были проведены серии экспериментов по созданию композитного материала, состоящего из МУНТ и магнитных частиц магнетита Fe_3O_4 (МНЧ). Функционализация МУНТ проводилась посредством кипячения в концентрированной азотной кислоте. Магнитный композит МНЧ/МУНТ получали следующим образом: в колбу ёмкостью 200 мл помещали 1,1 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,4 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, заливали 100 мл деионизированной воды, нагревали до 80°C и вы-

держивали при этой температуре в течение 1 часа при интенсивном перемешивании в атмосфере инертного газа (аргона). Затем вносили в колбу 500 мг МУНТ и при перемешивании быстро добавляли 20 мл 25–30%-ного раствора NH_4OH до достижения величины рН, равной 10. После охлаждения осадок удерживали в колбе с помощью магнита, промывали деионизированной водой и этанолом до достижения величины рН, равной 7, высушивали до сухого остатка в сушильном шкафу при температуре 60°C и помещали в эксикатор в закрытом бьюксе для дальнейшего использования. Далее была изучена зависимость величины сорбции исследуемых ионов металлов от рН растворов и определена сорбционная ёмкость композитов, содержащих МУНТ, полученные различными способами. Показано, что максимальной сорбционной ёмкостью обладает композит, в состав которого входят МУНТ, полученные методом каталитического пиролиза паров этанола с катализатором II типа. Изучена зависимость сорбции композита от соотношения образующих его компонентов. В ходе экспериментов было выявлено, что минимальное содержание магнитных наночастиц, обеспечивающее необходимый для эффективного разделения фаз магнетизм, составляет 10% к общей массе сорбента. При таком составе композита наблюдается его максимальная ёмкость по отношению к Be(II) , Bi(III) , Cd(II) и Cr(III) , равная 8,0, 7,0, 6,2 и 6,7 мг/г соответственно. Это делает материалы, полученные на катализаторе II типа перспективными для использования в качестве эффективных сорбентов. Таким образом, простой способ приготовления катализатора позволяет значительно повысить его эффективность и улучшить качество получаемого материала.

3.2. Получение материала МУНТ/Al

3.2.1. Влияние условий обработки алюминиевой фольги в растворе нитрата никеля на химический состав плёнки катализатора

Для возможности дальнейшего использования углеродных нанотрубок в качестве активного материала электродов суперконденсаторов была разработана методика синтеза МУНТ непосредственно на металлической подложке, которая может служить токосъёмником. В качестве подложки была выбрана алюминиевая

фольга, так как алюминий имеет высокую тепло- и электропроводность, пластичность и низкую стоимость. Алюминий не является каталитически активным материалом для синтеза углеродных нанотрубок. Для придания алюминиевой фольге каталитических свойств проводилась обработка подложек в водном растворе нитрата никеля. Подготовленные таким способом алюминиевые подложки можно использовать для прямого осаждения МУНТ [161]. Время выдержки алюминиевой фольги в водном растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ варьировалось от 5 до 92 часов. 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. На рисунке 16 представлены спектры для чистого алюминия (а), а также для подложек, выдержанных в растворе нитрата никеля в течение 5, 20 и 68 часов соответственно.

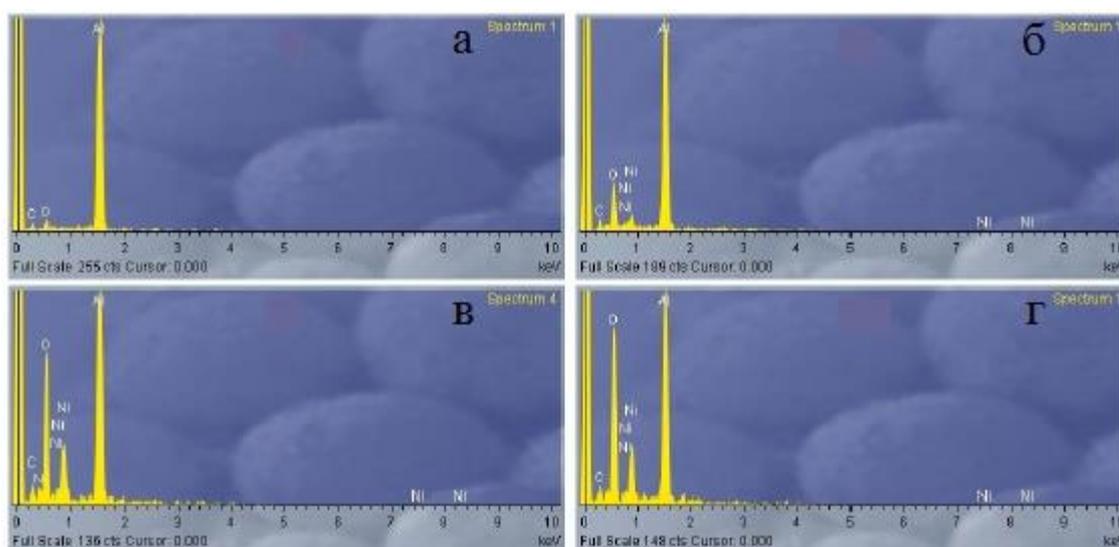


Рисунок 16 – Результаты элементного микроанализа, для образцов с различным временем выдержки в растворе нитрата никеля

Зависимость поверхностных концентраций элементов от времени обработки алюминия в растворе нитрата никеля показана на рисунке 17.

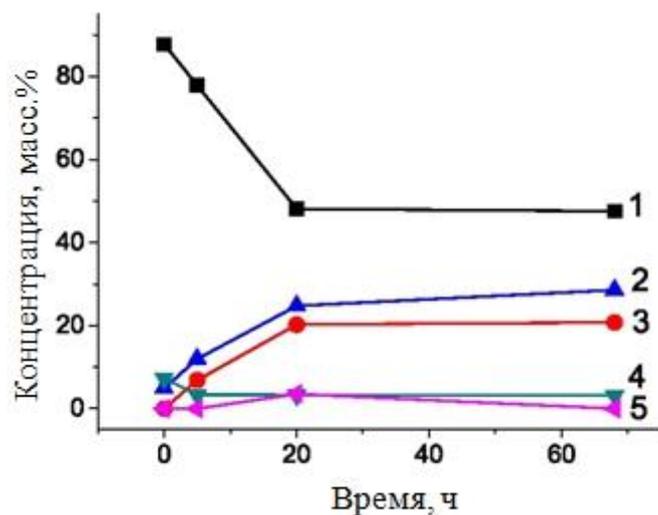


Рисунок 17 – Зависимость поверхностных концентраций от времени обработки.

1 – Al; 2 – O; 3 – Ni; 4 – C; 5 – N

Как видно из графиков, изменение состава поверхностного слоя возникает примерно за 20 часов выдержки алюминиевой фольги в водном растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. При дальнейшем увеличении времени обработки концентрация алюминия, никеля и кислорода практически не меняется. В таблице 1 представлены значения весовых процентов в зависимости от времени выдержки алюминия в растворе.

Таблица 1 – Зависимость поверхностных концентраций от времени выдержки в растворе

t, час	5	20	68
Ni, масс.%	6.83	20.26	20.75
Al, масс.%	77.89	48.11	47.55
O, масс.t%	11.95	24.77	28.57
C, масс.%	3.34	3.30	3.13

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 нитрата никеля со временем приводит к

образованию твёрдой нерастворимой никельсодержащей плёнки на поверхности алюминиевой фольги.

Можно сделать вывод, что нитрат-ионы, являясь слабым окислителем в нейтральной среде, медленно реагируют с металлическим алюминием по реакции (15). Эта реакция сопровождается высвобождением гидроксильных ионов и приводит к образованию на металлической поверхности плёнки гидроксида алюминия. Одновременно по реакции (16) на поверхности образуется плёнка гидроксида никеля.



Об окислении алюминия свидетельствует значительное увеличение содержания кислорода и снижение концентрации алюминия в поверхностном слое фольги после обработки (см. Рис. 17). В итоге на поверхности фольги образуется плёнка смешанного гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$. В процессе осаждения МУНТ этот слой дегидратируется (в результате прокаливании) при нагреве в реакторе, превращаясь в слой смешанного оксида $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$. Катализаторы такого типа с каталитическими элементами (Ni, Fe, Co), распределёнными в матрице некаталитического оксида (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO) широко используются при производстве МУНТ. В частности, использование катализатора $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ описано в работе [95]. Обычно такие катализаторы используются в виде сыпучего материала (порошка). Важно, что в нашем случае такой катализатор представляет собой тонкую плёнку, прочно связанную с поверхностью алюминиевой фольги.

3.2.2. Исследование зависимости выхода МУНТ от условий формирования плёнки катализатора и параметров синтеза

Была проведена специальная серия экспериментов по выбору оптимальных условий для образования каталитической плёнки на поверхности алюминиевой фольги. Важно было выбрать оптимальные параметры обработки. С одной стороны, они должны были обеспечивать нанесение достаточно плотного и равномер-

ного слоя МУНТ. С другой стороны, толщина оксидной плёнки может повлиять на электрическое сопротивление полученного материала.

На рисунке 18 показаны зависимости выхода МУНТ от времени выдержки подложки в растворе нитрата никеля (а), продолжительности синтеза (б) и температуры синтеза (в).

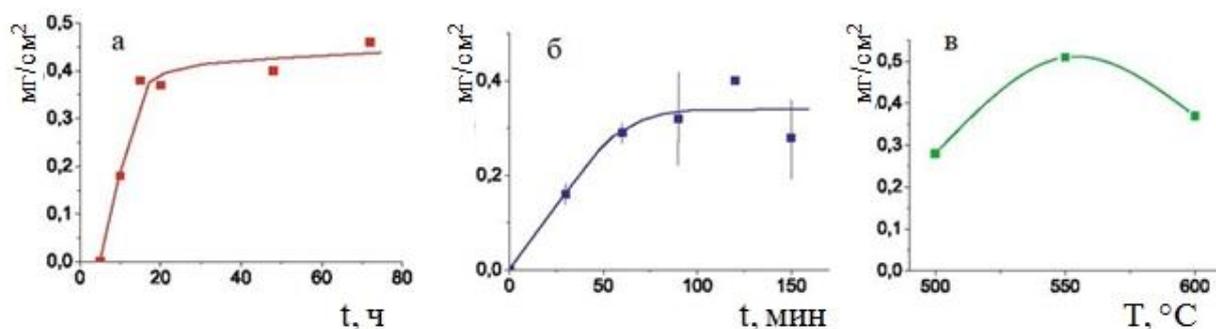


Рисунок 18 – Зависимость выхода МУНТ от времени выдержки подложки в растворе нитрата никеля (а), продолжительности синтеза (б), температуры синтеза (в)

Из графика, представленного на рисунке 18а, видно, что для придания алюминиевой фольге каталитических свойств время выдержки в растворе нитрата никеля (при комнатной температуре) должно составлять величину не менее 5 часов. При меньшем времени обработки прирост массы МУНТ равен нулю. Оптимальным временем обработки можно считать 15–20 часов. Продление обработки не приводит к дополнительному приросту МУНТ. Для определения зависимости выхода МУНТ от времени синтеза была проведена серия экспериментов, где в качестве оптимального значения было выбрано время обработки алюминия в растворе нитрата никеля, равное 20 часам. Было установлено, что основная масса МУНТ образуется за первые 60 минут процесса (см. Рис. 18б). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит лишь к небольшому увеличению массы МУНТ. На рисунке 18в показана зависимость выхода МУНТ от температуры синтеза. Продолжительность синтеза, в данной серии экспериментов, составляла 60 минут, время обработки алюминиевой фольги в растворе нитрата никеля – 20 часов. Было показано, что максимальный выход МУНТ достигается при температу-

ре синтеза, равной 550–600°C. Нижний предел температуры осаждения составляет примерно 400–450°C. Полученные результаты позволяют подобрать оптимальные условия для обработки алюминиевой фольги и последующего CVD-синтеза углеродных нанотрубок. Время выдержки алюминиевой фольги в растворе нитрата никеля должно составлять от 15 до 20 часов. Оптимальная продолжительность CVD-синтеза МУНТ составляет 1 час. Температура синтеза может варьироваться от 450 до 660°C (предел для алюминия). Максимальный выход МУНТ наблюдается при 550°C. Однако температура синтеза влияет не только на скорость роста, но также и на степень дефектности МУНТ.

3.2.3. Характеризация полученных материалов МУНТ/Al методами сканирующей микроскопии и рамановской спектроскопии

Ранее была установлена корреляция между температурой синтеза и сорбционными характеристиками объёмных МУНТ, связанными с их дефектностью [162]. Для определения дефектности материала, полученного на подложке, были изготовлены несколько образцов МУНТ на алюминиевой фольге при различных температурах синтеза для изучения их морфологии и свойств методами электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. На рисунке 19а представлено изображение слоя МУНТ, выращенного на алюминиевой фольге, полученное с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Как видно из рисунка, полученный слой представляет собой густой массив высокодефектных МУНТ, равномерно распределенный по поверхности алюминиевой фольги. Средний диаметр углеродных нанотрубок составляет значение 20–50 нанометров. Толщина слоя МУНТ равна примерно 10 микрометрам.

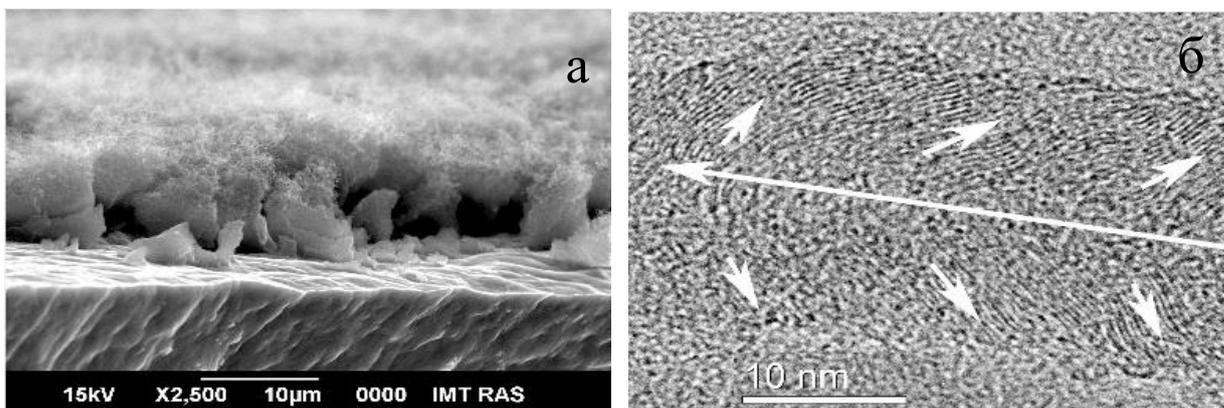


Рисунок 19 – Изображения массива МУНТ, выращенного на алюминии, полученные методами а) сканирующей и б) просвечивающей электронной микроскопии

Структуру МУНТ исследовали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Полученная с помощью ПЭМ фотография на рисунке 19б показывает изображение с высоким разрешением отдельно взятой нанотрубки. Структура МУНТ состоит из множества базисных плоскостей sp^2 -углерода (0001), которые видны на изображении трубки в виде серии параллельных линий со средним расстоянием между ними 0,36 нм. Это значение соответствует расстоянию между базисными плоскостями sp^2 -углерода в графитоподобных структурах [95]. Длинные и короткие стрелки на рисунке показывают направления оси трубки и плоскостей sp^2 -углерода соответственно. Видно, что плоскости sp^2 -углерода направлены под углом к оси нанотрубки. Таким образом, края плоскостей выходят на поверхность нанотрубки, создавая большое количество дефектов.

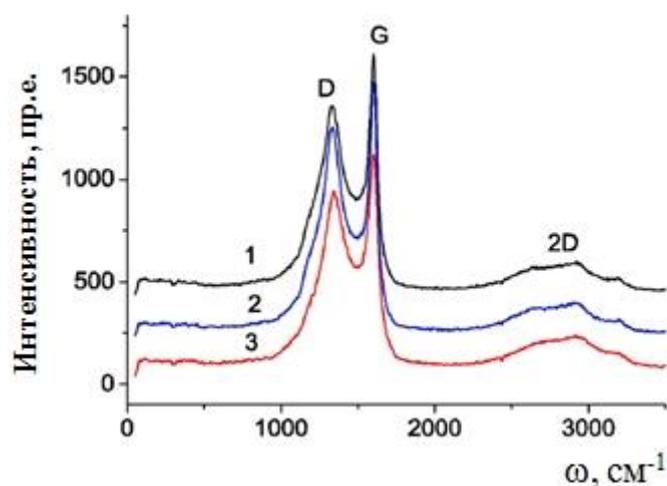


Рисунок 20 – Спектры комбинационного рассеяния слоёв МУНТ на алюминиевой фольге. Температура синтеза: 1 – 600°C; 2 – 550°C; 3 – 500°C

Рамановская спектроскопия (см. Рис. 20) показала, что образцы, полученные при разных условиях, имеют примерно одинаковые спектры, характерные для МУНТ [163]. В спектре присутствуют характерные D- и G-полосы при 1335 и 1600 см^{-1} соответственно. Отношение интенсивностей полос (I_G/I_D) уменьшается от 1,29 до 1,20 при снижении температуры синтеза от 600 до 500 °C соответственно. При этом ширина пиков немного увеличивается.

Выводы к главе 3

Исследован процесс синтеза многостенных углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза паров этанола. Показано, что синтез можно проводить в проточном реакторе простой конструкции с подачей в реактор жидкого этанола без использования газа-носителя и водорода.

Предложен новый способ предварительной подготовки катализатора разложением прекурсора в парах этанола.

Проведено сравнение катализаторов, полученных термическим разложением прекурсора на воздухе (тип I) и в парах этанола (тип II). Исследовано влияние температуры синтеза, продолжительности процесса и расхода реагентов на выход МУНТ и степень конверсии этанола.

Показано, что катализатор II типа по всем исследованным параметрам превосходит катализатор I типа. Для катализатора II типа выход МУНТ к массе катализатора превышает 10000 %, степень превращения этанола приближается к 100 %, что примерно соответствует синтезу 100 грамм продукта из 1 литра этанола.

Предложенная методика позволяет получать большое количество недорогих дефектных МУНТ, перспективных для использования в качестве сорбентов, носителей катализаторов, суперконденсаторных материалов и т. д.

Была разработана простая технология химического осаждения МУНТ на алюминиевой фольге. Выращенные слои имеют отличную адгезию к алюминиевой подложке, позволяющую их многократно скручивать, гнуть, а также резать на кусочки необходимого размера и формы. При этом отшелушивание слоя МУНТ от подложки не наблюдается. Это свойство очень важно для использования полученного материала в гибких устройствах.

Был изучен процесс мягкого окисления алюминиевой фольги в растворе нитрата никеля для придания алюминию каталитических свойств. Выбраны оптимальные условия обработки, при которых концентрация никеля в поверхностном слое алюминиевой фольги составляет 20 масс. %. Предложенный метод формирования каталитической пленки на поверхности алюминиевой фольги не требует специального оборудования и позволяет проводить обработку больших площадей.

Благодаря низкой температуре синтеза успешно была преодолена проблема, связанная с низкой температурой плавления алюминия. Низкотемпературный синтез МУНТ проводился методом каталитического пиролиза паров этанола с использованием жидкого этанола в качестве единственного прекурсора.

В ходе исследований были подобраны оптимальные условия обработки алюминиевой фольги, а также основные параметры синтеза, такие как температура синтеза, скорость подачи реагента и продолжительность синтеза. В таких условиях на поверхность алюминиевой фольги осаждался сплошной однородный слой со средней поверхностной массой МУНТ (масса на площадь поверхности) 0,3–0,4 мг/см².

Глава 4. Изучение возможности использования материала МУНТ/Al в качестве электродов суперконденсаторов

В главе 4 исследованы возможности использования композитных материалов МУНТ/Al в качестве электродов суперконденсаторов. В разделе 4.1 подробно изучены ёмкостные свойства материала МУНТ/Al, а в разделе 4.2 исследованы возможности функционализации материала МУНТ/Al.

4.1. Изучение ёмкостных свойств материала МУНТ/Al

Для рассмотрения возможности использования полученного материала МУНТ/Al в качестве электродов суперконденсаторов были проведены серии электрохимических измерений. Для измерения ёмкостных характеристик использовались классические методы исследований для углеродных материалов. Исследования проводились в симметричной двухэлектродной ячейке. Все образцы были охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда/разряда. При проведении исследований в водных электролитах максимальное напряжение не должно превышать 1 В [35]. Во избежание возникновения электрохимических реакций на поверхности электродов, мы использовали диапазон напряжений от -0,8 до +0,8 В. Типичные примеры циклических вольтамперограмм для полученных образцов показаны на рисунке 21.

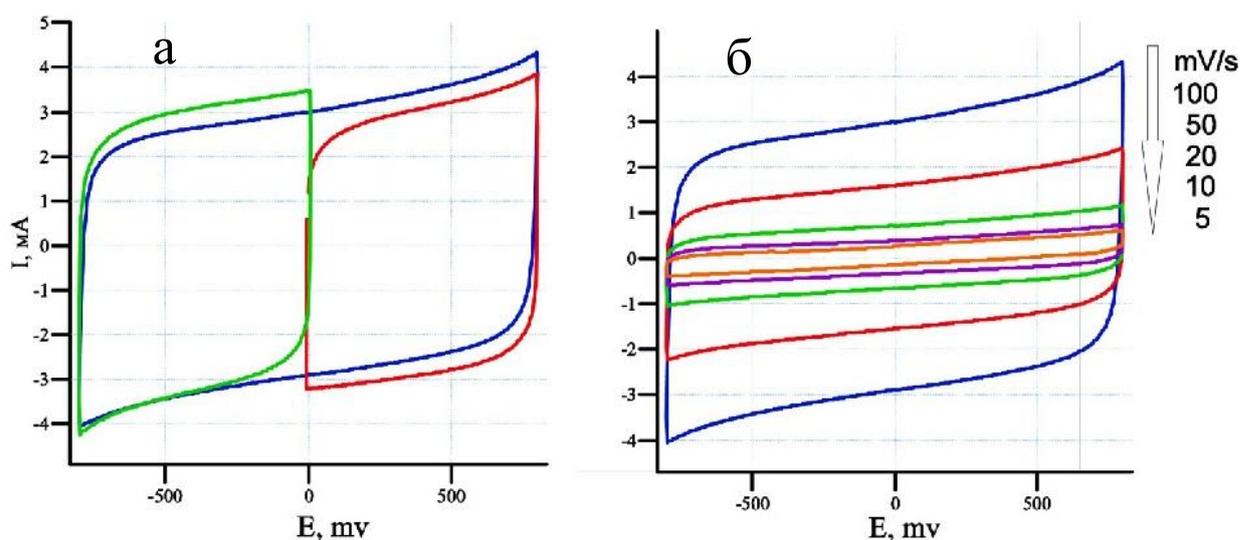


Рисунок 21 – Циклические вольтамперограммы: а) в разном диапазоне сканирования; б) при разных скоростях сканирования

Поскольку измерения проводились в симметричной двухэлектродной ячейке, графики в отрицательной и положительной областях были почти одинаковой формы и примерно равны по площади и составляли примерно половину цикла во всем диапазоне (см. Рис. 21а). Форма вольтамперограмм близка к прямоугольной, что свидетельствует о низком электрическом сопротивлении ячейки и накоплении заряда за счёт образования двойного электрического слоя на поверхности электродов [35]. На рисунке 21б показаны циклические вольтамперограммы, снятые при различных скоростях развёртки напряжения. Сужение петли при уменьшении скорости также свидетельствует о классическом поведении электрода с двойным электрическим слоем. Для измерения удельной ёмкости МУНТ на электродах использовались стандартные методики расчёта [92]. Ёмкость ячейки рассчитывалась по уравнению (17):

$$C_{cell} = \int IdV / (\Delta V \cdot v), \quad (17)$$

где C_{cell} – ёмкость двухэлектродной ячейки; $\int IdV$ – площадь под кривой при $I > 0$ это половина площади внутри полной петли; ΔV – диапазон напряжений (В); v – скорость развёртки напряжения (В/с).

Были сделаны следующие предположения:

- оба электрода в ячейке имеют одинаковые характеристики;
- МУНТ равномерно распределены по поверхности алюминиевой фольги.

Фактически каждый электрод представляет собой конденсатор, а симметричная ячейка состоит из двух последовательно соединенных конденсаторов. Следовательно, ёмкость одного электрода равна удвоенной ёмкости ячейки:

$$C_{el} = 2 \int IdV / (\Delta V \cdot v). \quad (18)$$

Удельная ёмкость активного материала составляет:

$$C_{y\delta} = 2 \int IdV / (\Delta V \cdot v \cdot m_{МУНТ}), \quad (19)$$

где $m_{МУНТ}$ – масса нанотрубок на рабочей поверхности одного электрода.

4.1.1. Изучение влияния условий подготовки подложек на ёмкостные свойства материала МУНТ/Al

Толщина каталитической плёнки может влиять на электрохимические свойства электрода. Следовательно, важно подобрать такие условия обработки алюминиевой фольги в растворе нитрата никеля, при которых формирование максимально тонкого слоя катализатора приведёт к синтезу однородного и равномерно распределённого на подложке массива нанотрубок.

На рисунке 22 показана удельная ёмкость МУНТ в зависимости от условий подготовки подложек и продолжительности синтеза.

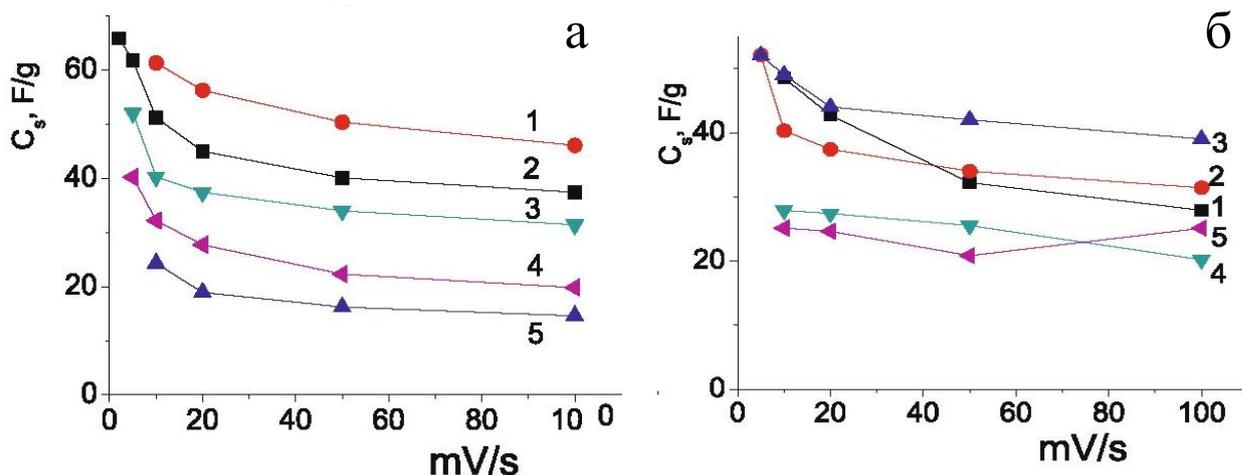


Рисунок 22 – а) Время выдержки в растворе нитрата никеля (ч.): 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 48; 5 – 72; б) продолжительность синтеза (мин.): 1 – 30; 2 – 60; 3 – 90; 4 – 120; 5 – 150

Согласно рисунку 22а увеличение времени выдержки алюминия в растворе нитрата никеля (увеличение толщины оксидного каталитического слоя) приводит к значительному снижению удельной ёмкости МУНТ. Аналогичный результат наблюдался в работе [91]. В то же время, такая зависимость от продолжительности синтеза не наблюдается (см. Рис. 22б). Как видно из графиков, удельная ёмкость некоторых образцов достигает величины 60 Ф/г. В таблице 2 приведены средние значения полученной удельной ёмкости для образцов из нескольких серий экспериментов.

Таблица 2. Удельная ёмкость МУНТ на алюминиевой фольге, приготовленных в различных условиях.

Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, мин.	Время выдержки в растворе, ч.	$C_{уд}$, Ф/г 100 мВ/сек	$C_{уд}$, Ф/г 10 мВ/сек	$C_{уд}$, Ф/г заряд/разряд
600	60	10	37±9	53±10	34±7
600	60	15	31±7	44±7	24±3
600	60	20	38±6	41±1	36±2
600	60	48	20	32	“_“
600	60	72	15	24	“_“
600	30	20	28±1	47±1	26±2
600	60	20	38±6	41±1	36±2
600	90	20	34±5	45±4	35±5
600	120	20	21±1	21±1	20±3
600	150	20	16±5	48±13	37±6
550	60	20	24	33	26±2
500	60	20	27	36	26±2

Исходя из полученных данных, можно выбрать оптимальные условия для изготовления электродов МУНТ/ Al для суперконденсаторов. Таким образом, оптимальное время окисления алюминиевой фольги в водном растворе нитрата никеля 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).

Также были проведены серии измерений ёмкостных свойств полученного материала в трёхэлектродной электрохимической ячейке. На рисунке 23а показаны кривые циклических вольтамперограмм, записанные при разных скоростях сканирования. При измерении в трёхэлектродной ячейке ёмкость электрода равна ёмкости ячейки и рассчитывается по уравнению (17). Зависимость значений удельной ёмкости от скорости сканирования показана на рисунке 23б.

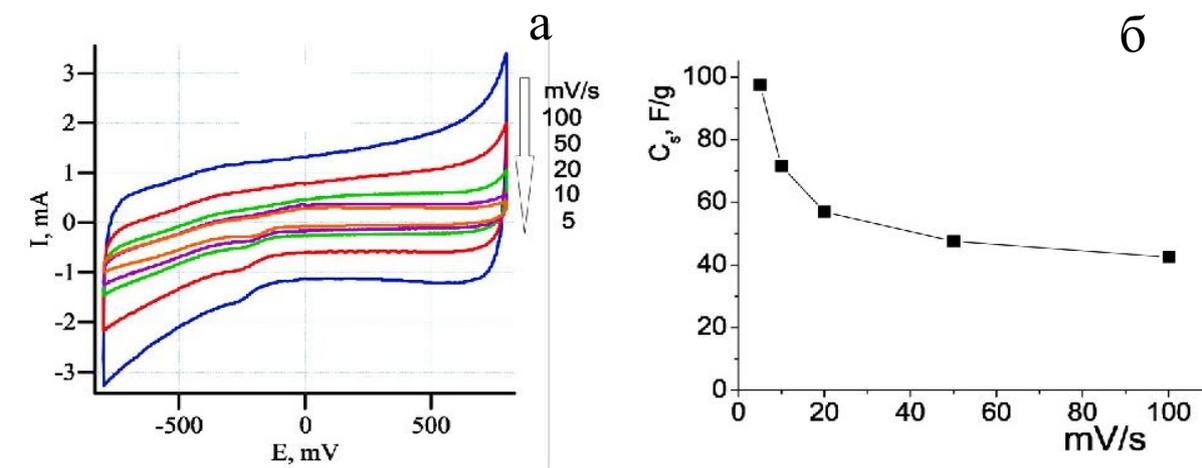


Рисунок 23 – а) Циклические вольтамперограммы, полученные при различных скоростях сканирования при измерении в трёхэлектродной ячейке; б) зависимость удельной ёмкости от скорости сканирования при измерении в трёхэлектродной ячейке

Приведённые данные хорошо согласуются с данными, полученными при измерении в двухэлектродной ячейке. При измерении гальваностатического заряда/разряда материал МУНТ/Al также проявил свойства электрода с ДЭС. В качестве примера на рисунке 24 приведены кривые заряда/разряда, измеренные при различных токах.

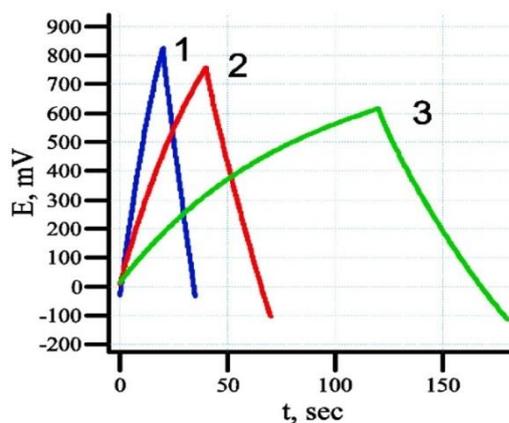


Рисунок 24 – Кривые заряда/разряда для симметричной двухэлектродной ячейки. Ток, mA: 1–1; 2 – 0,5; 3 – 0,2. Масса МУНТ на рабочей поверхности одного электрода составляет 1 мг

Кривые имеют почти треугольную форму, что указывает на обратимый процесс заряда/разряда. Ёмкость ячейки была оценена из кривых заряда/разряда с использованием следующего уравнения (20):

$$C_{яч} = I / (dV/dt). \quad (20)$$

Ёмкость одного электрода равна удвоенной емкости ячейки, и удельная ёмкость МУНТ на электроде равна:

$$C_{уд} = 2I / ((dV/dt) m_{МУНТ}), \quad (21)$$

где I – приложенный ток, $m_{МУНТ}$ – масса активного материала на одном электроде, dV/dt – наклон кривой разряда.

В последнем столбце Таблицы 2 показаны значения удельной ёмкости МУНТ, рассчитанные по кривым заряда/разряда. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными из измерений ЦВА.

4.1.2. Исследование устойчивости материала МУНТ/Al к многочисленным циклам заряда/разряда

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 с интервалом в 10 минут 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 (см. Рис. 25а).

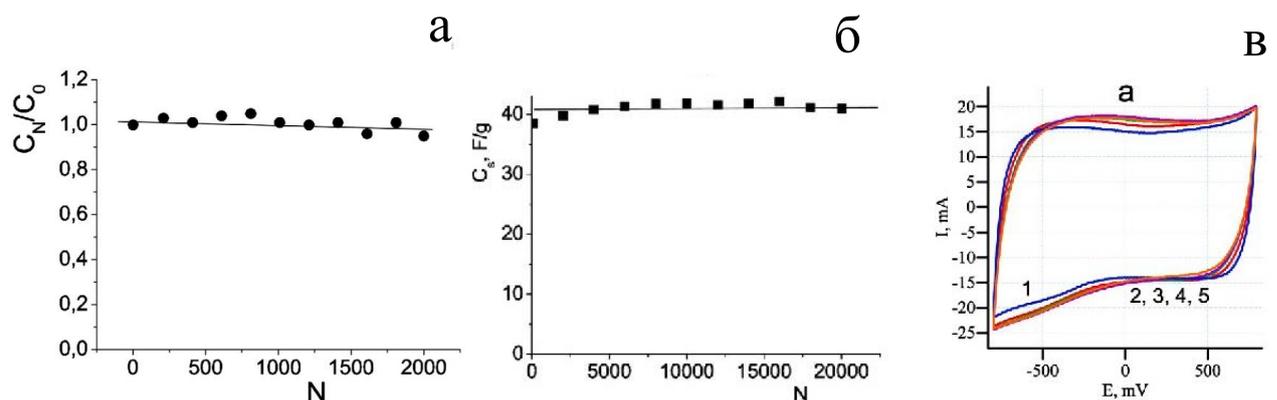


Рисунок 25 – Циклические измерения: а) двухэлектродная электрохимическая ячейка; б) трёхэлектродная электрохимическая ячейка; в) 1 – 100; 2 – 5000; 3 – 10000; 4 – 15000; 5 – 20000

Данный результат указывает на отличную стойкость полученного материала к разрушению во время многочисленных циклов заряда/разряда. Кроме того, были проведены специальные эксперименты, в которых электроды ячеек после измерений промывали дистиллированной водой, высушивали и снова проводили измерения. Удельная ёмкость материала при этом оставалась на прежнем уровне. Такой же результат был получен для циклических измерений, проводимых в условиях трёхэлектродной ячейки. Как видно из рисунка 25б, электрод МУНТ/Al сохранил свои характеристики после 20000 циклов заряда/разряда в диапазоне напряжений от -0,8 до 0,8 В при скорости сканирования 1000 мВ/сек. На рисунке 25в приведены циклические вольтамперограммы для нескольких выборочных циклов сканирования. Как видно из графиков, электрод не потерял своих свойств после 20000 циклов заряда/разряда.

4.2. Исследование возможности функционализации материала МУНТ/Al

4.2.1. Электрохимическое окисление образцов МУНТ/Al

Удельная ёмкость является одной из наиболее важных характеристик материала электрода суперконденсатора. Удельная ёмкость углеродных нанотрубок

может быть значительно увеличена путем окисления. Проблема повышения удельной ёмкости актуальна и для МУНТ на алюминиевых подложках. Очевидно, что к этой категории материалов неприменимы методы улучшения ёмкостных характеристик путём обработки концентрированными кислотами и щелочами. В этом случае больше подходит метод электрохимической модификации МУНТ. Метод заключается в анодно-кислородном окислении нанотрубок с образованием на их поверхности кислородсодержащих функциональных групп [164–166]. При электрохимическом окислении возможно травление поверхности нанотрубок с образованием пор и увеличением удельной площади поверхности [167]. Преимуществами электрохимического окисления являются отсутствие агрессивных реагентов, контроль степени модификации, возможность улучшения характеристик готовых электродов. Результаты электрохимического окисления могут зависеть как от условий обработки, так и от качества МУНТ (степени их дефектности). Сведения об электрохимическом окислении углеродных нанотрубок, нанесённых непосредственно на алюминиевую фольгу, в литературе отсутствуют. Ранее сообщалось об электрохимическом окислении нанотрубок в кислых и щелочных электролитах [166]. В работе [165] в качестве электролита использовали нейтральный водный раствор сульфата натрия. 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. Предварительные эксперименты показали, что при анодном окислении образцов МУНТ/Al в водном растворе Na_2SO_4 алюминиевая подложка не травится, если на ней нет открытой поверхности Al (свежие срезы). Таким образом, алюминиевая фольга, покрытая слоем МУНТ, оказалась устойчивой к анодному травлению, что позволило детально изучить влияние анодного окисления нанотрубок на их электрохимические характеристики. На рисунке 26 приведен пример

циклических вольтамперограмм необработанных и электрохимически окисленных образцов МУНТ/Al. В отличие от двухэлектродной схемы, в трёхэлектродной ячейке значения удельной ёмкости и форма циклических вольтамперограмм различаются в зависимости от диапазона сканирования, так как в формировании двойного электрического слоя участвуют разные ионы в катодной и анодной областях, что приводит к различным окислительно-восстановительным процессам.

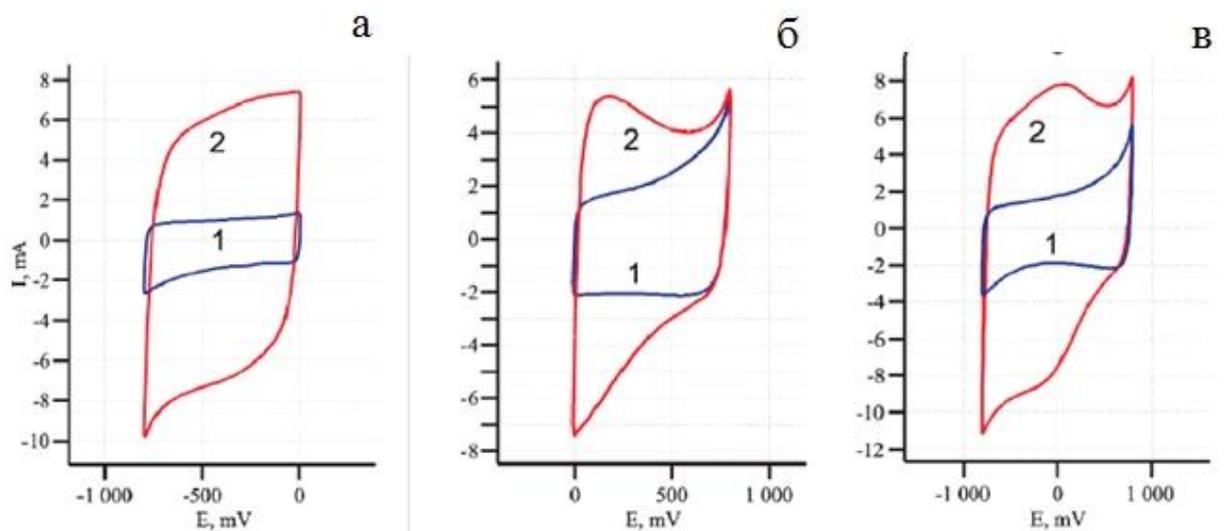


Рисунок 26 – Циклические вольтамперограммы образцов МУНТ/Al в трёхэлектродной ячейке. До электрохимической модификации (1) и после анодного окисления при 5 В в течение 20 мин в 0,005 М водном растворе Na_2SO_4 (2). Напряжение сканирования: а) от -800 до 10 мВ; б) от -10 до 800 мВ; в) от -800 до 800 мВ

Кривые 1 и 2 на рисунке 26 соответствуют циклическим вольтамперограммам образца МУНТ/Al до и после окисления соответственно. На рисунке 26 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. 26в). В частности, кривая 2 на рисунке 26б и кривая 2 на рисунке 26в показывают особенности пиков, которые могут быть связаны с протеканием электрохимических окислительно-восстановительных реакций на электроде.

Как было отмечено ранее, слой МУНТ имеет отличную адгезию к алюминиевой подложке. Манипуляции с ними (резка, изгиб, скручивание, промывка в воде и электролите и т. д.) не приводили к отслаиванию слоя МУНТ. Поэтому после измерений в электрохимической ячейке электрод МУНТ/Al можно промыть дистиллированной водой, высушить и использовать в следующем эксперименте. Отслоения углеродного слоя от алюминиевой подложки не происходит. Опыты со случайно выбранными образцами показали, что ёмкостные характеристики электрода сохраняются не только на следующий день, но и после недель и даже месяцев хранения на воздухе. Ёмкость образца изменилась через 6 месяцев примерно на 10 %. Благодаря этому удалось достаточно детально изучить изменение ёмкостных характеристик МУНТ в процессе электрохимического окисления путем промежуточных измерений через определенные периоды времени.

4.2.2. Влияние параметров электрохимического окисления на изменение удельной ёмкости материала МУНТ/Al

Для изучения влияния электрохимического окисления на ёмкостные свойства материала были проведены серии измерений для образцов, полученных при различных условиях окисления. На рисунке 27 представлены зависимости увеличения удельной ёмкости МУНТ от времени электрохимического окисления при различных потенциалах. C_0 – начальная ёмкость необработанного электрода МУНТ/Al. C_{ox} – ёмкость образца после электрохимического окисления. Таким образом, отношение C_{ox}/C_0 показывает, насколько изменилась ёмкость электрода после обработки.

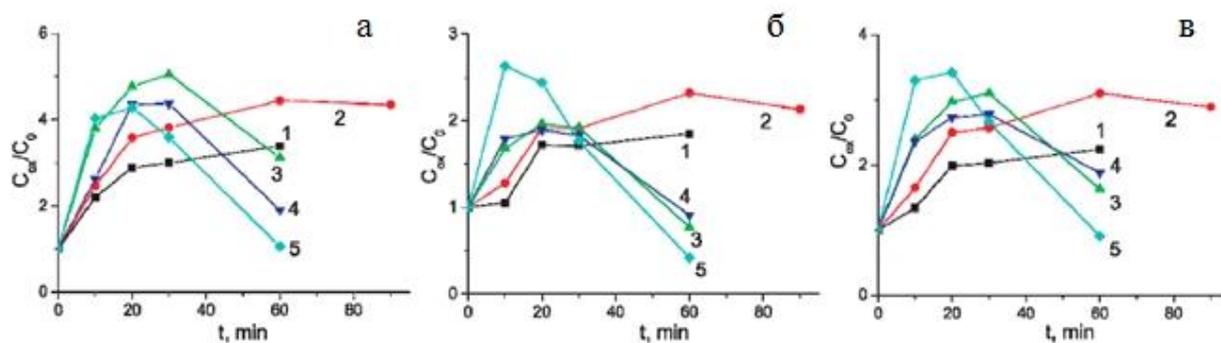


Рисунок 27 – Отношение удельных ёмкостей исходного и модифицированного материала МУНТ/Al в зависимости от времени окисления. Электролит – 0,005 М водный раствор Na_2SO_4 . Потенциал электрохимического окисления: 1–3 В; 2–4 В; 3–5 В; 4–6 В; 5–7 В. Диапазон сканирования: а) от -800 до 10 мВ; б) от -10 до 800 мВ; в) от -800 до 800 мВ

Электроды МУНТ/Al подвергали электрохимическому окислению при напряжении от 3 до 7 В. Через определённые промежутки времени проводили электрохимические измерения образцов. Относительное изменение ёмкости показано на рисунке 27. Таким образом, кривые на рисунке показывают динамику изменения ёмкости электродов МУНТ/Al в процессе электрохимического окисления при различных условиях. Как видно, электрохимическое окисление МУНТ может привести к многократному увеличению удельной ёмкости образцов. В 0,005 М водном растворе Na_2SO_4 ёмкость достигает максимального значения в течение 20–30 минут, после чего мало изменяется при потенциалах анодирования 3–4 В. При более высоких потенциалах окисления (5–7 В) обработка более 30 мин приводит к снижению ёмкости.

Помимо напряжения окисления, значительную роль в процессе электрохимической модификации МУНТ играет концентрация электролита. На рисунке 28 представлены зависимости увеличения удельной ёмкости МУНТ от времени при окислении в растворе сульфата натрия различной концентрации, а также в дистиллированной воде.

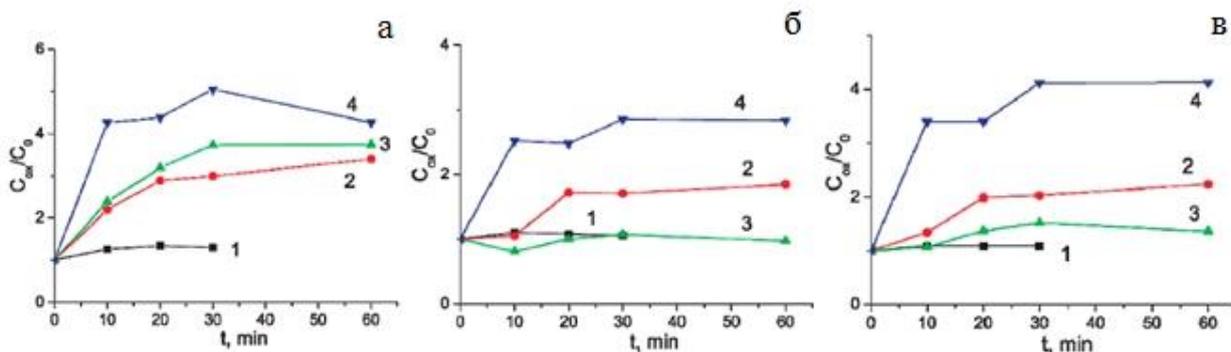


Рисунок 28 – Отношение удельных ёмкостей исходного и модифицированного материала МУНТ/Al в зависимости от времени окисления. Потенциал электрохимического окисления 3 В. Концентрация электролита: 1 – дистиллированная вода, 2 – 0,005 М Na₂SO₄, 3 – 0,05 М Na₂SO₄, 4 – 0,5 М Na₂SO₄. Диапазон сканирования: а) от -800 до 10 мВ; б) от -10 до 800 мВ; в) от -800 до 800 мВ

При обработке в чистой воде изменений свойств практически не наблюдается (см. Рис. 28, кривая 1). С увеличением концентрации соли скорость роста удельной ёмкости МУНТ увеличивается. Однако окислительный потенциал выше 5 В в 0,5 М растворе Na₂SO₄ приводит к быстрому разрушению сплошного слоя МУНТ и появлению открытых участков подложки.

Таким образом, 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 мин. 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. Для выяснения основных причин увеличения удельной ёмкости МУНТ после электрохимического окисления были исследованы особенности электрохимического поведения модифицированных электродов и проведены испытания материалов методами, дающими информацию об изменении поверхностных свойств МУНТ. Во-первых, следует обратить внимание на изменение формы кривых циклических вольтамперограмм после окисления электрода МУНТ/Al (см. Рис. 26). Наличие максимума и минимума на кривой может свидетельствовать о протекании обратимых электрохимических реак-

ций с кислородсодержащими функциональными группами [35]. Идеальный электрод с двойным электрическим слоем имеет прямоугольную вольтамперную характеристику. В этом случае накопление энергии чисто электростатическое и не зависит от потенциала. Знак тока сразу меняется на противоположный при изменении полярности напряжения. Отклонение формы от прямоугольной в реальных суперконденсаторах обусловлено рядом причин (омическое сопротивление, трудности диффузии ионов, окислительно-восстановительные процессы). Циклические вольтамперограммы окисленного образца МУНТ/Al при различных скоростях сканирования (см. Рис. 29 а) имели форму, близкую к прямоугольной, что подтверждало основной механизм накопления заряда в виде двойного электрического слоя.

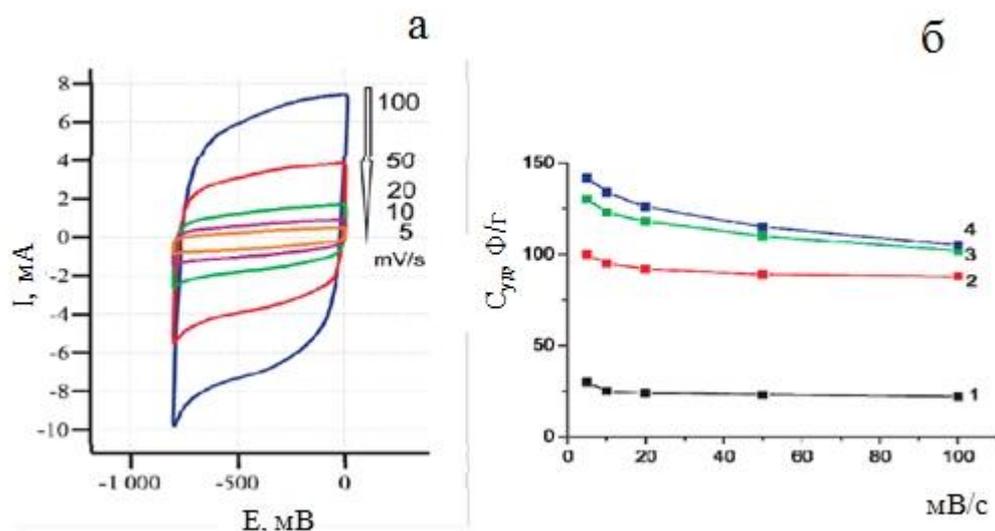


Рисунок 29 – а) ЦВА при разных скоростях сканирования для окисленного образца МУНТ/Al (5 В в течение 20 мин); б) зависимости удельной ёмкости от скорости сканирования. Время окисления, мин: 0 – 1; 10 – 2; 20 – 3; 30 – 4

На рисунке 29б представлены зависимости рассчитанной удельной ёмкости от скорости сканирования для образца МУНТ/Al с разной степенью окисления. Они были получены путем промежуточных измерений характеристик одного образца, окисленного при потенциале 5 В в 0,005 М растворе Na_2SO_4 . В общем случае величина удельной ёмкости зависит от скорости сканирования, так как формирование двойного электрического слоя занимает определенное время, связан-

ное с диффузией ионов к поверхности электрода. Из кривой 1 видно, что на исходном (неокисленном) образце, удельная ёмкость не сильно увеличивается при уменьшении скорости сканирования. Это может свидетельствовать об отсутствии серьезных диффузионных затруднений при формировании двойного электрического слоя [168]. Как видно из кривых 2–4, представленных на рисунке 29б, при окислении образца в течение времени от 10 до 30 мин удельная ёмкость МУНТ увеличилась почти в 5 раз по сравнению с исходным значением. Характер зависимости удельной ёмкости от скорости сканирования остается прежним. Однако относительное увеличение удельной ёмкости при снижении скорости сканирования для окисленного образца (~30%) больше, чем для исходного (~15%). Это наблюдение можно объяснить увеличением удельной площади поверхности и пористости МУНТ в результате электрохимического травления. Важные данные о характере электрохимических процессов, происходящих на электроде, могут быть получены из экспериментов по измерению гальваностатического заряда/разряда. Для электродов с двойным электрическим слоем характерна треугольная форма зарядно/разрядных кривых, а по наклону разрядной кривой можно судить о ёмкости электрода. На рисунке 30 представлены кривые заряда/разряда одного образца МУНТ/Al: исходного и модифицированного при 5 В в 0,005 М растворе Na_2SO_4 в течение 10 и 20 мин.

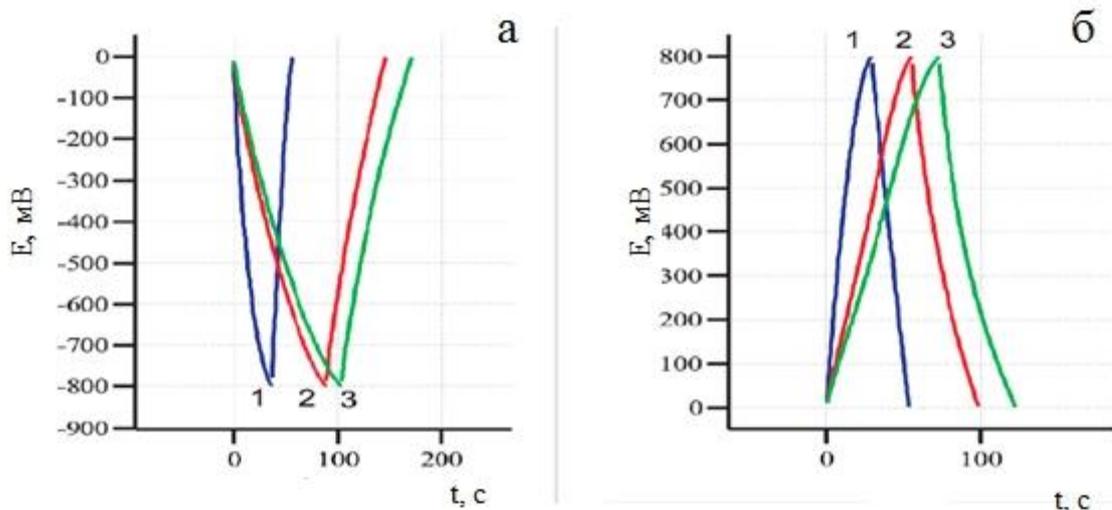


Рисунок 30 – Кривые заряда/разряда; (а) катодный и (б) анодный диапазоны. Время окисления, мин: 0 – 1; 10 – 2; 20 – 3

Видно, что по мере окисления образца наклон разрядной кривой уменьшается, что свидетельствует об увеличении ёмкости образца. При этом форма зарядно/разрядных зависимостей остается треугольной как в катодной, так и в анодной областях. Это говорит о том, что накопление заряда происходит за счёт образования двойного электрического слоя.

4.2.3. Характеризация полученных материалов МУНТ/Al методами спектроскопии электрохимического импеданса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Для изучения частотных характеристик был использован метод спектроскопии электрохимического импеданса. На рисунке 31 представлены графики Найквиста, полученные в 0,5 М растворе Na_2SO_4 . В экспериментах использовались исходные образцы и окисленные в 0,005 М растворе Na_2SO_4 в течение 10, 20 и 30 минут при напряжении окисления 5 В.

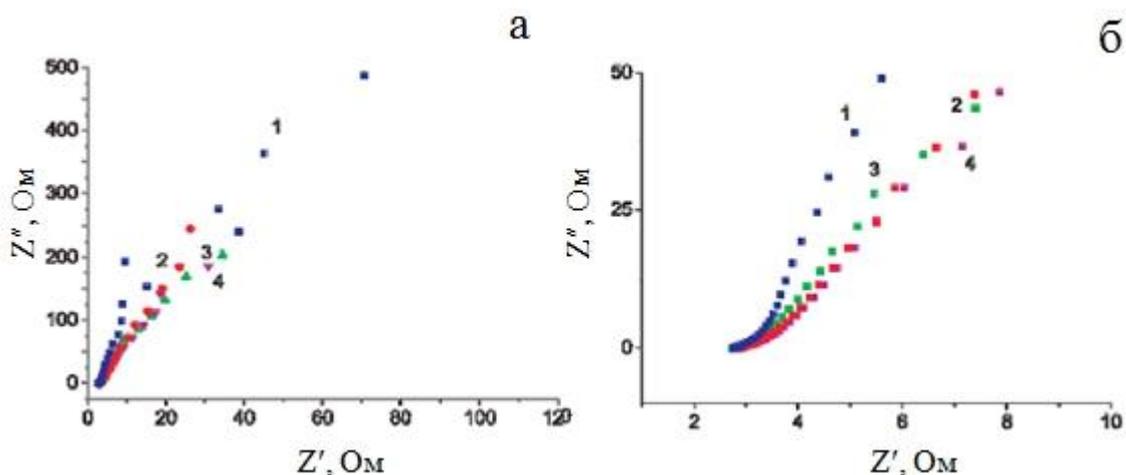


Рисунок 31 – Графики Найквиста для исходного материала и для материала с различной степенью окисления. Время окисления, мин: 0 – 1; 10 – 2; 20 – 3; 30 – 4.

а) полный диапазон частот; б) средний диапазон частот

Один из самых простых способов описать частотное поведение суперконденсатора – найти взаимосвязь между последовательным эквивалентным сопротивлением и ёмкостью [169]. На графике Найквиста омическое сопротивление определяет высокочастотную область (нижняя часть графика), а ёмкость – низкочастотную область (верхняя часть графика). Для идеального электрода с ДЭС (например, из полированного стеклоуглерода) график Найквиста представляет собой полубесконечную прямую, параллельную оси ординат (Z''). Однако для реальных электродов наблюдается отклонение графика Найквиста от угла 90° . Это может быть связано с неоднородностью поверхности электрода. Как видно из рисунка 31а, форма графика Найквиста близка к линейной для образца МУНТ/Al до окисления и остается такой после его окисления. Это типично для суперконденсаторов. На графике Найквиста омическое сопротивление ячейки оценивается смещением Z' по оси абсцисс в области высоких частот. Соответственно, омическое сопротивление составляет величину ~ 3 Ом как для неокисленного, так и для окисленного электрода. Эти результаты свидетельствуют о том, что окисление не приводит к увеличению омического сопротивления ячейки. В то же время наклон кривой Найквиста для окисленного образца уменьшается с увеличением времени

окисления. Рисунок 31б ясно показывает эту тенденцию. Такое поведение можно объяснить увеличением пористости МУНТ в результате электрохимического окисления [34].

Дополнительную информацию об изменении МУНТ после электрохимического окисления получали с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – полуколичественный метод исследования элементного состава, химического и электронного состояния атомов на поверхности материала. Проведено сравнение спектров исходного образца МУНТ/Al и образца, окисленного при 5 В в 0,005 М растворе Na_2SO_4 в течение 20 минут. Как видно из обзорного спектра (см. Рис. 32), поверхности как исходных, так и окисленных МУНТ содержат в основном атомы углерода и кислорода. Судя по площади пиков O1s около 600 эВ в обзорном спектре, суммарная концентрация поверхностного кислорода увеличилась почти в 3 раза (до 9,4 ат.%) в окисленном образце по сравнению с исходным.

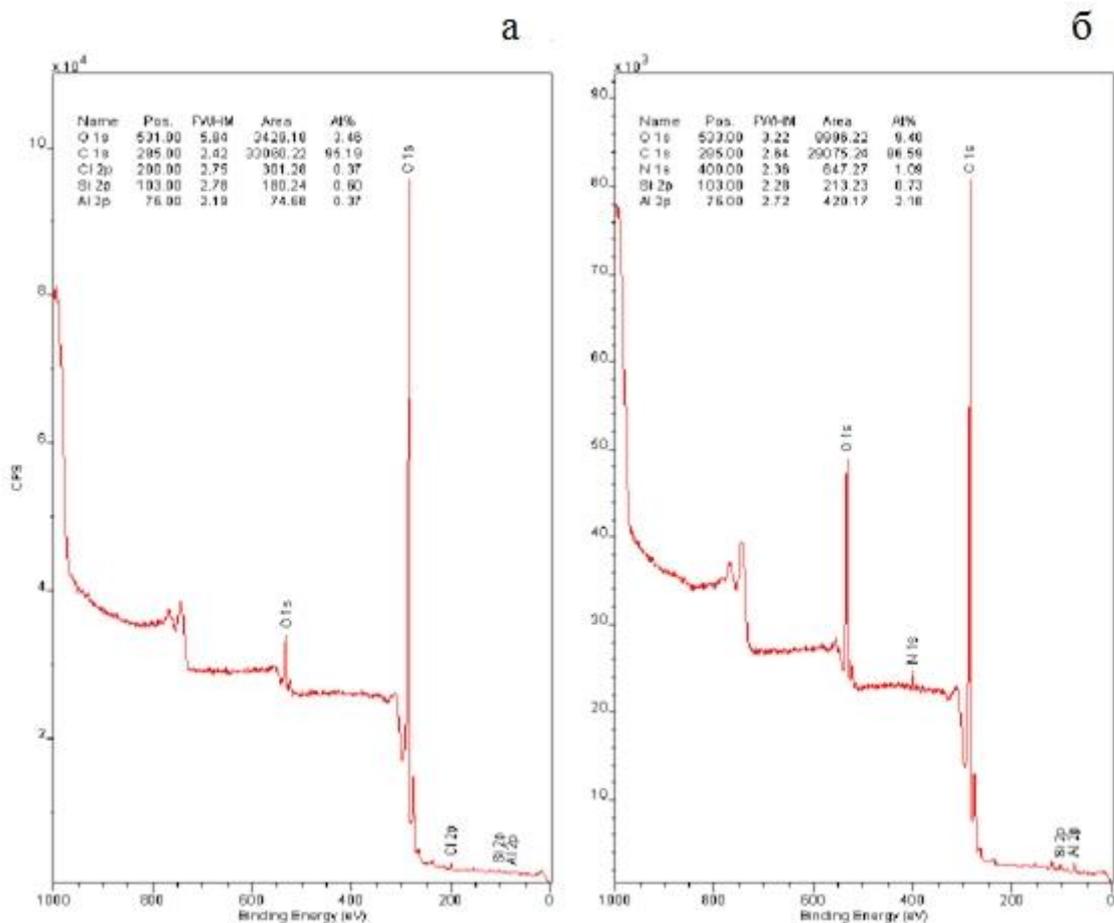


Рисунок 32 – Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры: а) исходный образец; б) окисленный образец

Характерные изменения наблюдаются в углеродных рентгеновских фотоэлектронных спектрах высокого разрешения (см. Рис. 33).

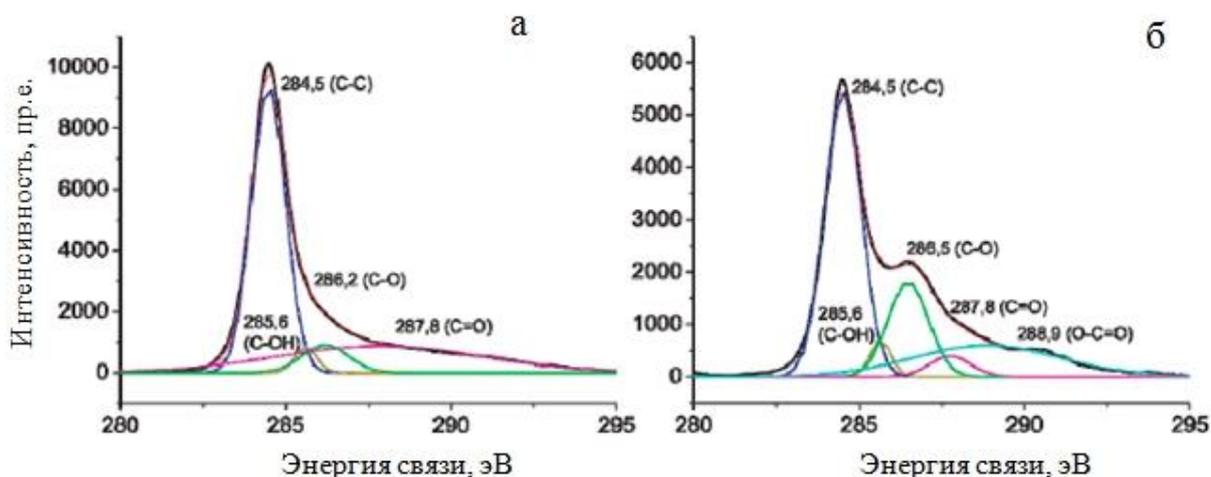


Рисунок 33 – Углеродные XPS-спектры высокого разрешения: а) исходный образец МУНТ/Al; б) окисленный образец МУНТ/Al

В спектрах обоих образцов можно наблюдать полосы, относящиеся к кислородсодержащим функциональным группам [170]. Однако дополнительный максимум при 286,5 эВ в спектре окисленного образца свидетельствует о том, что концентрация кислородсодержащих групп на его поверхности выше, чем на поверхности исходного образца. По результатам разложения пиков наблюдается увеличение концентрации таких групп, как -CO, -C=O, O-C=O, что согласуется с литературными данными [164, 166, 170].

4.2.4. Исследование устойчивости электрохимически окисленного материала МУНТ/Al к многочисленным циклам заряда/разряда

Одним из основных преимуществ суперконденсаторов является их устойчивость к многократным циклам заряда/разряда. В случае окисленных нанотрубок особенно важно проверить, как будут сохраняться приобретенные 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. На рисунке 34 представлены циклические вольтамперограммы в анодном диапазоне при 1-м, 10-тысячном и 20-тысячном сканировании.

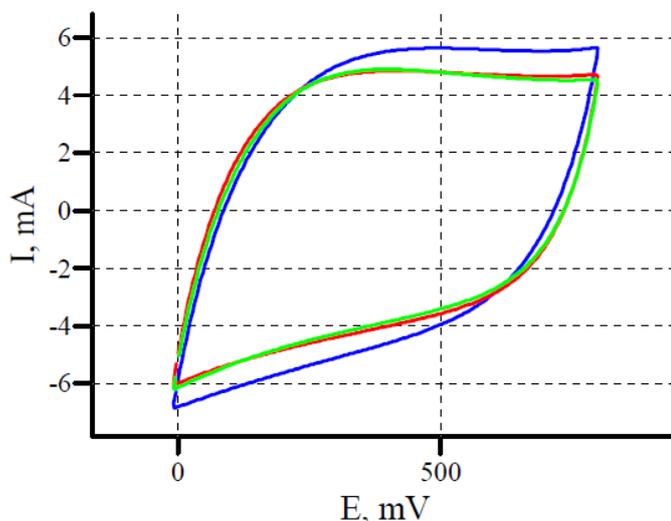


Рисунок 34 – Циклические измерения окисленного образца МУНТ/Al. Номер цикла: 1 — синий, 10 000 — красный, 20 000 — зеленый

Видно, что после небольшого снижения ёмкости в начале циклирования (~5%) характеристики образца в дальнейшем остаются неизменными. Важно также, что форма вольтамперограмм остается неизменной, что свидетельствует об отсутствии деградации активного слоя.

Исследование показало, что при анодном окислении МУНТ, нанесённых на алюминиевую фольгу, происходят определенные изменения. Во-первых, это функционализация МУНТ, заключающаяся в значительном увеличении кислородсодержащих групп, ковалентно связанных с поверхностью трубок. Результаты электрохимических испытаний косвенно свидетельствуют об увеличении пористости МУНТ. Эти результаты в целом согласуются с данными, опубликованными в литературе [164–166]. В литературе обсуждается несколько причин увеличения удельной ёмкости МУНТ после окислительной модификации. С одной стороны, увеличение ёмкости может происходить за счет окислительно-восстановительных процессов с участием кислородсодержащих групп, образующихся на поверхности углеродных нанотрубок при окислении. Другой причиной является увеличение пористости и удельной поверхности МУНТ в результате

электрохимического травления поверхности нанотрубок. Согласно работе [171], увеличение ёмкости можно объяснить увеличением гидрофильных характеристик нанотрубок. В наших исследованиях также было обнаружено увеличение концентрации кислородсодержащих групп на поверхности окисленных нанотрубок. Изменение формы вольтамперограмм может свидетельствовать об участии функциональных групп в процессе накопления энергии. Однако объяснить увеличение удельной ёмкости в 4–5 раз только окислительно-восстановительными процессами невозможно. В целом, из результатов исследования, можно сделать вывод, что окисленные электроды МУНТ/Al сохраняют механизм накопления заряда за счёт образования двойного электрического слоя. Скорее всего, причина сильного увеличения ёмкости в результате электрохимического окисления электродов МУНТ/Al связана с сочетанием нескольких упомянутых выше факторов.

Выводы к главе 4

Симметричная двухэлектродная ячейка, а также классическая трёхэлектродная ячейка, были использованы для электрохимических испытаний полученных материалов. Ячейка с электродами из материала МУНТ/Al демонстрирует поведение конденсатора с двойным электрическим слоем. Удельная ёмкость МУНТ может достигать значения 60 Ф/г. Этот результат сопоставим с характеристиками аналогичных материалов, полученных другими методами.

Полученный материал показал отличную устойчивость к многократным циклам заряда/разряда. Прямое нанесение МУНТ на металлическую подложку позволяет использовать полученный материал в качестве готового электрода.

Показано, что простой способ электрохимического окисления образцов позволяет увеличить удельную ёмкость в 4–5 раз. Обнаружено значительное увеличение концентрации кислородсодержащих функциональных групп на поверхности МУНТ в результате электрохимического окисления.

Наилучшие результаты были получены при окислении образцов МУНТ/Al в течение 20–30 мин при потенциале 4–5 В в электролите с концентрацией 0,005 моль/л Na_2SO_4 . Удельная ёмкость МУНТ после модификации может достигать

величины 140 Ф/г. Улучшенные характеристики модифицированных образцов сохраняются при многократных циклах заряда/разряда (до 20000). Образцы не деградируют при длительном хранении (до 6 месяцев). Полученные результаты существенно расширяют возможности использования МУНТ, выращенных на алюминиевой фольге, в качестве электродов суперконденсаторов.

Глава 5. Композитные материалы $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ и $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$

В главе 5 исследована возможность формирования композитных материалов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ и $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$, изучены их электрохимические характеристики и возможность применения полученных материалов в качестве электродов суперконденсаторов.

5.1. Формирование композитного материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$

Массив углеродных нанотрубок может служить основой для получения композитных материалов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$, обладающих значительно более высокой удельной электрохимической ёмкостью по сравнению с ёмкостью МУНТ за счёт псевдоёмкостных характеристик диоксида марганца. Анализ литературы показывает, что наиболее распространённым способом получения композитов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$ является прямое взаимодействие углеродных нанотрубок с раствором перманганата калия. Гетерогенный характер реакции обеспечивает осаждение образующегося MnO_2 непосредственно на поверхности нанотрубок. По этим причинам был выбран данный простой метод для получения композиционного материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$. Дополнительным аргументом послужил тот факт, что высокодефектные МУНТ достаточно легко реагируют с KMnO_4 при комнатной температуре [172]. Ранее было показано, что МУНТ, выращенные на алюминиевой фольге, сильно дефектны.

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 обработанных образцов показал наличие в качестве основных компонентов активного слоя углерода, кислорода и марганца. Данные об их концентрациях приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Концентрации элементов в активном слое образцов $MnO_2/MУНТ/Al$ в зависимости от продолжительности обработки и концентрации раствора $KMnO_4$.

Время выдержки в раство- ре, мин	0,2% $KMnO_4$			1% $KMnO_4$			2% $KMnO_4$		
	С, масс.%	О, масс.%	Mn, масс.%	С, масс.%	О, масс.%	Mn, масс.%	С, масс.%	О, масс.%	Mn, масс.%
10	93	5,8	1,2	92,6	5,8	1,6	-	-	-
20	93,9	3,3	2,8	90,5	6,5	3,0	92,9	4,4	2,7
30	89	4,7	6,3	88,2	7,0	4,8	90,0	4,8	5,2
40	85,5	5,9	8,6	-	-	-	90,6	5,8	3,6
50	87,6	5,6	6,8	-	-	-	81,3	10,6	8,1
60	-	-	-	87,4	7,0	5,6	78,7	10,7	10,6
90	88,3	7	4,7	87,5	7,4	5,1	66,2	21,8	12,0
120	87,4	9	3,6	85,6	9,0	5,4	-	-	-

Как видно из полученных данных, выбранные мягкие условия обработки вполне достаточны для эффективного взаимодействия $MУНТ$ и $KMnO_4$. Несмотря на некоторый разброс экспериментальных результатов, можно сделать следующие выводы. С увеличением концентрации $KMnO_4$ скорость и степень окисления $MУНТ$ увеличивались. Для 0,2 и 1%-ных растворов основное увеличение концентрации марганца в активном слое происходило в течение первых 30–40 мин. Дальнейшая обработка в 0,2%-ном растворе приводила даже 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 мин) слой $MnO_2/MУНТ$ разрушался, и частично обнажалась поверхность алюминиевой подложки.

Спектроскопия комбинационного рассеяния подтвердила данные микроанализа. На рисунке 35 представлены спектры комбинационного рассеяния для образцов $MnO_2/MУНТ/Al$, полученные после обработки исходного материала $MУНТ/Al$ в растворе $KMnO_4$ различной концентрации в течение 90 минут.

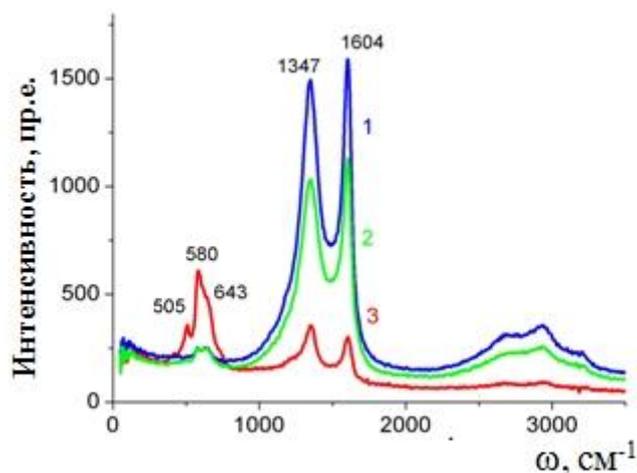


Рисунок 35 – Спектры комбинационного рассеяния образцов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, полученных в различных условиях. Продолжительность обработки в растворе KMnO_4 – 90 мин. Концентрация раствора KMnO_4 , масс. %: 1 – 0,2; 2 – 1; 3 – 2

Полосы 1347 и 1604 см^{-1} принадлежат МУНТ (пики D и G соответственно) [35]. А полосы около 505 , 580 и 643 см^{-1} соответствуют колебаниям связи Mn-O [173]. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации KMnO_4 относительная высота пиков, соответствующих марганцу, увеличивалась. После длительной обработки в 2%-ном растворе KMnO_4 их интенсивность стала выше, чем интенсивность пиков МУНТ.

5.1.1. Исследование электрохимических свойств композитного материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$

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 36 приведены примеры циклических вольтамперограмм образцов до и после обработки для различной продолжительности времени обработки. Квазипрямоугольная форма кривых свидетельствует о хороших ёмкостных характеристиках композитных электродов.

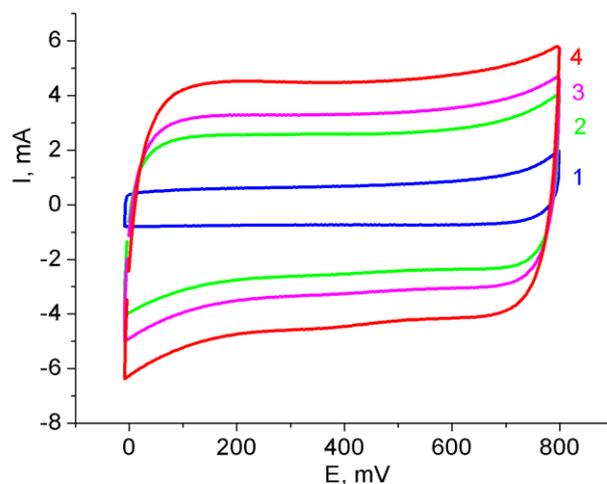


Рисунок 36 – Циклические вольтамперограммы композитного материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$. Продолжительность обработки МУНТ/Al в 1 масс. % растворе KMnO_4 , мин: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 60. Скорость сканирования 100 мВ/с

Ёмкость ячейки рассчитывали по уравнению (17). В качестве количественных характеристик композиционных электродов использовали значения ёмкости делённые на общую массу активного материала (C_{spm}) и ёмкости, приходящейся на площадь поверхности электрода (C_{sps}). Как и ожидалось, состав активного материала и его удельная ёмкость после обработки образцов МУНТ/Al в растворе KMnO_4 зависят как от концентрации, так и от продолжительности обработки. Данные об изменении состава материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$, увеличении массы активного материала и повышении удельной ёмкости в зависимости от времени обработки представлены на рисунке 37.

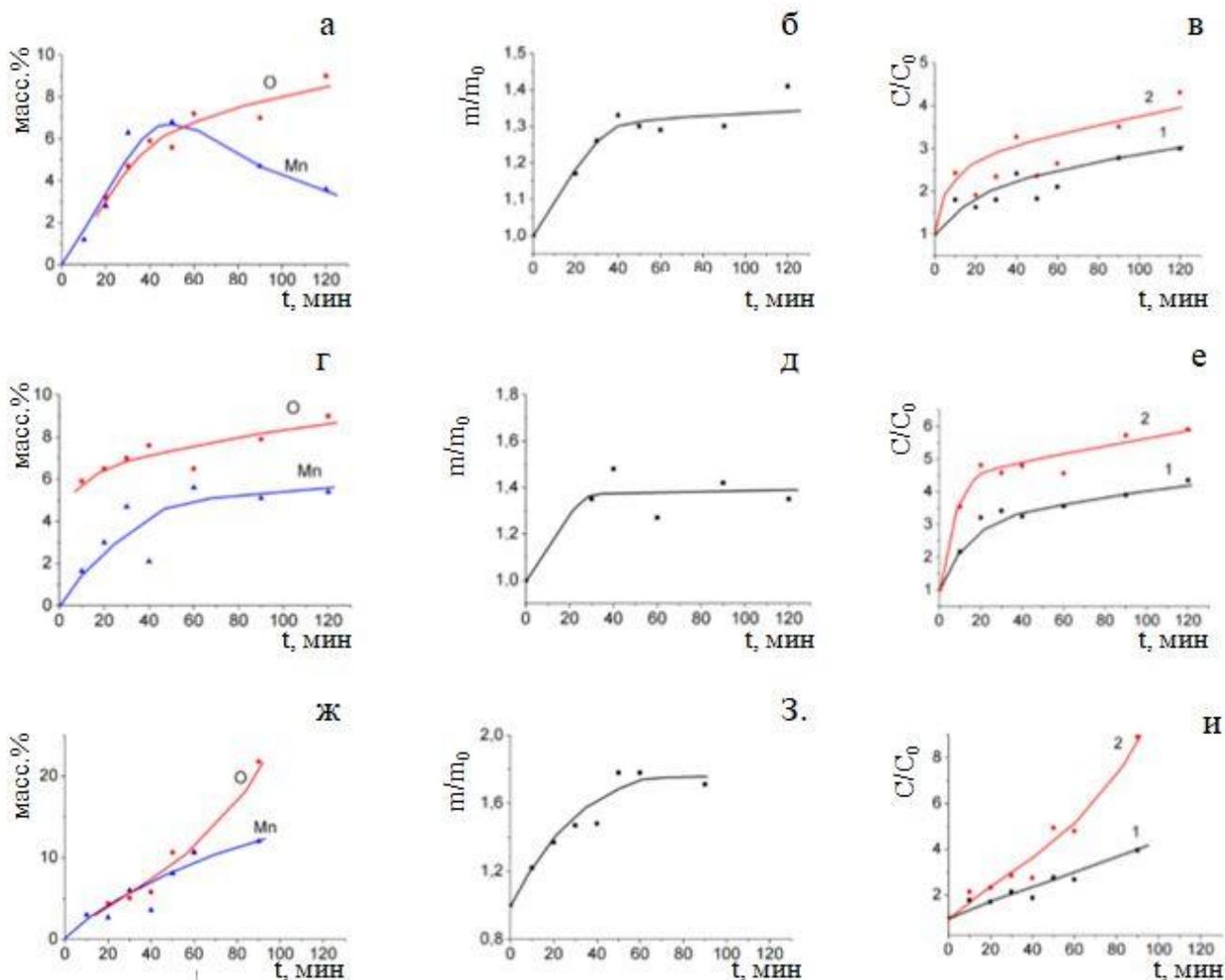


Рисунок 37 – (а, г, ж) концентрации Mn и O, масс.%; (б, д, з) – прирост массы, m/m_0 ; (в, е, и) – увеличение удельной емкости, C/C_0 1 – C_{spm} , 2 – C_{sps} . Концентрация раствора $KMnO_4$: (а, б, в) – 0,2 масс.%; (г, д, е) – 1 масс.%; (ж, з, и) – 2 масс.%

Считается, что реакция между УНТ и $KMnO_4$ протекает по уравнению (22) [148]:



Согласно этому уравнению углерод окисляется до максимально возможного состояния и удаляется с поверхности МУНТ. Однако хорошо известно, что сильные окислители (перекись водорода, концентрированные азотная и серная кислоты) реагируют с МУНТ с образованием на их поверхности кислородсодержащих функциональных групп ($-C=O$, $-COOH$ и др.) [35]. Можно предположить, что при

обработке МУНТ в растворе KMnO_4 процесс может протекать сходным образом. Таким образом, осаждение MnO_2 может сопровождаться функционализацией поверхности МУНТ. С другой стороны, окисление МУНТ также приводит к значительному увеличению их удельной ёмкости. Этот эффект обычно связывают с псевдоёмкостными свойствами функциональных групп и увеличением удельной поверхности МУНТ за счёт травления. Таким образом, увеличение удельной ёмкости МУНТ после обработки в растворе KMnO_4 может быть связано как с образованием MnO_2 , так и с окислением поверхности МУНТ. Поскольку трудно выделить вклад каждого из факторов, мы использовали ёмкость, связанную с общей массой материала $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$, для характеристики образцов. Данные, представленные на рисунке 37, показывают, что при всех концентрациях обработка образцов МУНТ/Al в растворе KMnO_4 приводила к увеличению удельной ёмкости образцов в несколько раз. Использование 0,2%-ного раствора KMnO_4 дало наименьший прирост ёмкости. Для 2%-ного раствора увеличение ёмкости было самым большим. Однако величина удельной ёмкости активного материала является важной, но не единственной характеристикой электрода. Для надежной работы электрода $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ необходимо, чтобы после его изготовления алюминиевая подложка и слой МУНТ сохраняли целостность и хорошую адгезию, что обеспечивает хороший электрический контакт между MnO_2 и токосъёмником. С этой точки зрения 2%-ный раствор менее предпочтителен, так как он может нарушать целостность слоя МУНТ. Учитывая вышеизложенное, мы выбрали обработку в 1%-ном растворе KMnO_4 в течение 40 минут как оптимальные условия для осаждения MnO_2 . В этих условиях были приготовлены образцы $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ для дальнейших исследований. В классических суперконденсаторах электрический заряд накапливается в двойном электрическом слое вблизи поверхности электрода. Процесс образования такого слоя очень быстрый, поэтому для суперконденсаторов характерны высокие скорости заряда/разряда. Механизм накопления заряда в псевдоконденсаторах связан с протеканием обратимой электрохимической окислительно-восстановительной реакции. Для MnO_2 этот механизм описывается уравнением 9. Kt^+ (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) представляет собой ка-

тион электролита, внедренный в MnO_2 на поверхности электрода. Процесс включает обратимую окислительно-восстановительную реакцию между Mn^{3+} и Mn^{4+} . За счёт этого процесса на электроде может накапливаться больший заряд, чем в суперконденсаторе с двойным электрическим слоем. Однако этот процесс протекает медленнее, чем образование двойного электрического слоя. Кроме того, MnO_2 имеет низкую электропроводность и его осаждение может привести к увеличению омического сопротивления электрода, что также может повлиять на скорость заряда/разряда. Для оценки скорости заряда/разряда и производительности электродов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ были проведены исследования зависимости удельной ёмкости от скорости сканирования. На рисунке 38 представлены зависимости удельной ёмкости активного материала исходного электрода МУНТ/Al и того же образца, обработанного в 1%-ном растворе KMnO_4 в течение 40 мин ($\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$).

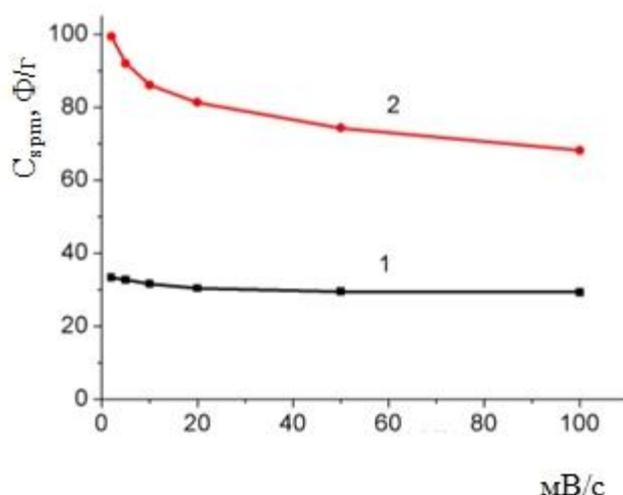


Рисунок 38 – Зависимость удельной ёмкости (C_{spm}) от скорости сканирования. 1 – исходный образец МУНТ/Al; 2 – тот же образец после обработки в 1%-ном KMnO_4 в течение 40 мин ($\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$)

Удельная ёмкость, полученная для электрода $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, составила величину 99,4 Ф/г при скорости сканирования 2 мВ/с, что в 3 раза выше, чем удельная ёмкость, полученная для исходного электрода МУНТ/Al (33,3 Ф/г). При увеличении скорости сканирования до 100 мВ/с, сохранение ёмкости составило

88,6 % для исходного электрода МУНТ/Al и 74,7 % для электрода $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$. Хотя сохранение ёмкости для электрода $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ было немного ниже, данный результат показывает превосходную скорость заряда электрода. Масса активного материала электрода $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ была примерно на 60 % выше, чем масса исходного МУНТ/Al. Соответственно, наблюдаемое увеличение ёмкости на единицу площади поверхности электрода (C_{sps}) также было больше. C_{sps} электрода $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ составляла величину 22,3 мФ/см² при скорости сканирования 2 мВ/с, что в 5 раз превышало C_{sps} исходного электрода МУНТ/Al (4,4 мФ/см²).

Дальнейшее изучение электрохимических характеристик электродов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ проводилось методом электрохимической импедансной спектроскопии. На рисунке 39 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.

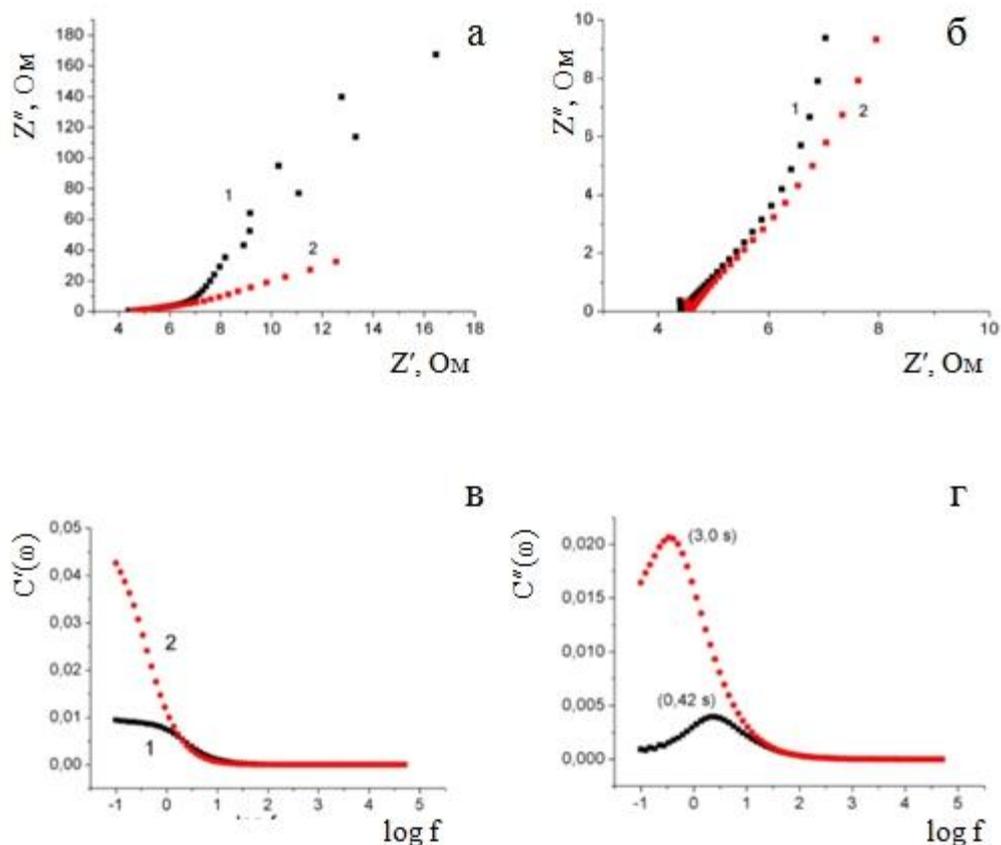


Рисунок 39 – (а) Графики Найквиста для трёхэлектродной электрохимической ячейки (полный диапазон); (б) графики Найквиста для трёхэлектродной электрохимической ячейки (средний диапазон); (в) частотные зависимости действительной ёмкости от логарифма частоты; (г) частотные зависимости мнимой ёмкости от логарифма частоты. Свежеприготовленный образец МУНТ/Al – 1, образец MnO₂/МУНТ/Al – 2

Оба графика Найквиста почти линейны на низких частотах, что указывает на хорошие ёмкостные характеристики материала (см. Рис. 39а). На графике Найквиста омическое сопротивление ячейки оценивается смещением Z' по оси x в области высоких частот. Соответственно, омическое сопротивление составляло величину 4,5 Ом для исходного образца МУНТ/Al и 4,6 Ом для образца MnO₂/МУНТ/Al (см. Рис. 39б). Эти результаты показывают, что осаждение MnO₂ не приводило к увеличению омического сопротивления ячейки. Таким образом, MnO₂ в композитном электроде MnO₂/МУНТ/Al имеет хороший электрический

контакт с проводящей подложкой. 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 $\text{МУНТ}/\text{Al}$ (см. Рис. 39а), что можно объяснить псевдоёмкостными свойствами MnO_2 .

По данным спектроскопии импеданса также можно рассчитать частотные зависимости действительной и мнимой ёмкостей ($C'(\omega)$ и $C''(\omega)$ соответственно), которые дают ценную информацию о характеристиках электродов СК. Для этих целей использовались следующие уравнения [174]:

$$C'(\omega) = -Z''(\omega)/(\omega \cdot |Z(\omega)|^2); C''(\omega) = Z'(\omega)/(\omega \cdot |Z(\omega)|^2), \quad (23)$$

где ω – угловая частота, определяемая как $\omega = 2\pi f$ и $|Z(\omega)|$ – модуль импеданса. Как видно из рисунка 39в, при частоте 0,1 Гц реальная ёмкость электрода $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ почти в 4,5 раза превышала ёмкость исходного электрода $\text{МУНТ}/\text{Al}$. Этот результат хорошо согласуется с данными циклической вольтамперометрии (в этом случае следует сравнивать ёмкость, приходящуюся на площадь электрода).

Скорость обратимого заряда/разряда можно оценить по эволюции мнимой ёмкости электродов $\text{МУНТ}/\text{Al}$ и $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ в зависимости от частоты (см. Рис. 39г). Кривые зависимости имели пики, соответствующие определяемой частоте релаксации (f_r) и постоянной времени отклика (τ_r), определяемой как $1/f_r$. τ_r является количественным параметром для оценки характеристик быстрого обратимого заряда/разряда [174]. Электрод $\text{МУНТ}/\text{Al}$ имел $\tau_r = 0,42$ с. Данный результат указывает на способность электрода к быстрому переносу ионов и отличные характеристики быстрой зарядки/разрядки. Псевдоёмкость ограничивает быстрый перенос заряда/иона и приводит к большому времени отклика. Следовательно, электрод $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ 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.

5.1.2. Формирование электродов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ из предварительно окисленных образцов МУНТ/Al

Во многих работах по приготовлению композитных материалов $\text{MnO}_2/\text{УНТ}$ для электродов СК поверхность исходных УНТ предварительно окисляли (функционализировали). В данной работе мы также сравнили результаты взаимодействия неокисленных и окисленных МУНТ с раствором KMnO_4 . Как было установлено ранее, электрохимическое окисление образцов МУНТ/Al приводит к увеличению концентрации функциональных кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ и увеличению удельной ёмкости в 4–5 раз в диапазоне от -800 до 10 мВ и в 1,5–2 раза в диапазоне от -10 до 800 мВ. В то же время электрохимическое окисление МУНТ/Al несколько снижает их скорость обратимого заряда/разряда. В настоящей работе исследовано влияние предварительного окисления на свойства электродов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, полученных обработкой МУНТ/Al раствором KMnO_4 . Исходные образцы МУНТ/Al окисляли в двухэлектродной ячейке при напряжении 4 В в течение 10 мин в 0,005 М растворе Na_2SO_4 . После этого удельная ёмкость МУНТ в диапазоне от -10 до 800 мВ увеличилась в среднем в 1,5 раза. Таким образом, исходные характеристики окисленных образцов МУНТ/Al существенно отличались от характеристик исходных образцов. Далее образцы обрабатывали в 1%-ном растворе KMnO_4 .

Данные по концентрациям Mn и O, увеличению массы и увеличению удельной ёмкости для полученных таким образом образцов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ представлены на рисунке 40.

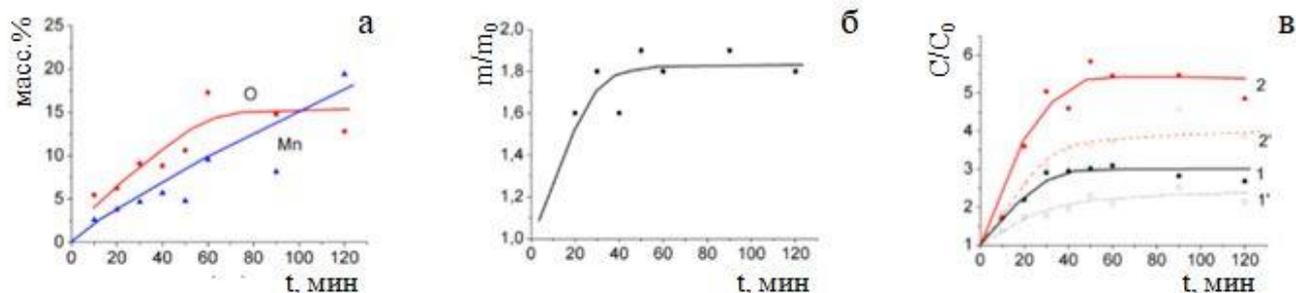


Рисунок 40 – а) Концентрации Mn и O, масс.%; б) прирост массы, m/m_0 ; в) увеличение удельной ёмкости, C/C_0 1 – C_{spm} , 2 – C_{sps}

Сравнение этих данных с данными для образцов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, полученных из свежеприготовленных образцов МУНТ/Al (см. Рис. 37, г, д, е), показывает большее увеличение концентрации Mn и O в активном слое (см. Рис. 40а), а также больший прирост массы рабочего материала (см. Рис. 40б). При этом существенного увеличения удельной ёмкости (C_{spm}) и (C_{sps}) не произошло (см. Рис. 40в, кривые 1 и 2 соответственно; кривые 1' и 2' показывают прирост относительно окисленного образца). Циклические вольтамперограммы образцов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, приготовленных из предварительно окисленных образцов МУНТ/Al, показали аналогичный результат. На рисунке 41а показаны циклические вольтамперограммы для одного и того же образца: исходный образец МУНТ/Al (кривая 1), электрохимически окисленный образец МУНТ/Al (кривая 2) и композитный материал $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, полученный обработкой окисленного образца МУНТ/Al в 1%-ном растворе KMnO_4 в течение 40 минут (кривая 3). Видно, что форма и площадь петли изменились после окисления.

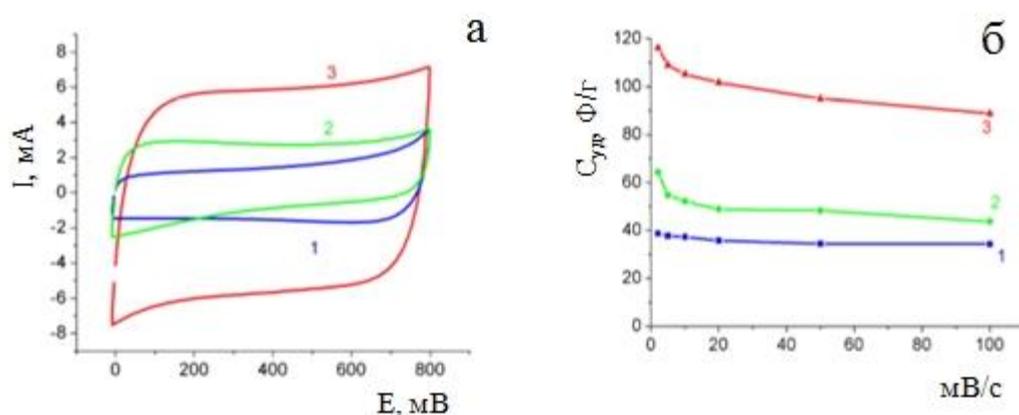


Рисунок 41 – а) ЦВА исходного электрода (1), окисленного (2) обработанного раствором KMnO_4 (3). (б) Зависимости удельной ёмкости от скорости сканирования

Изменение удельной ёмкости образца в зависимости от скорости сканирования после различных стадий обработки показано на рисунке 41б. При скорости сканирования 2 мВ/с удельная ёмкость исходного образца составила величину 39 Ф/г; после окисления она увеличилась до 64 Ф/г; после последующей обработки в

растворе KMnO_4 достигала 118 Ф/г . Таким образом, удельная ёмкость активного вещества в конечном образце $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ увеличилась в 3 раза по сравнению с исходным образцом $\text{МУНТ}/\text{Al}$. При увеличении скорости сканирования до 100 мВ/с удельная ёмкость образца составила 36 Ф/г для исходного образца $\text{МУНТ}/\text{Al}$, 47 Ф/г для окисленного образца и 90 Ф/г для конечного образца $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$. Сохранение ёмкости составило 92,3%; 73,4% и 76,3% соответственно. Эти результаты близки к результатам, полученным при обработке свежеприготовленных образцов $\text{МУНТ}/\text{Al}$ раствором KMnO_4 . Результаты спектроскопии импеданса этих образцов показаны на рисунке 42.

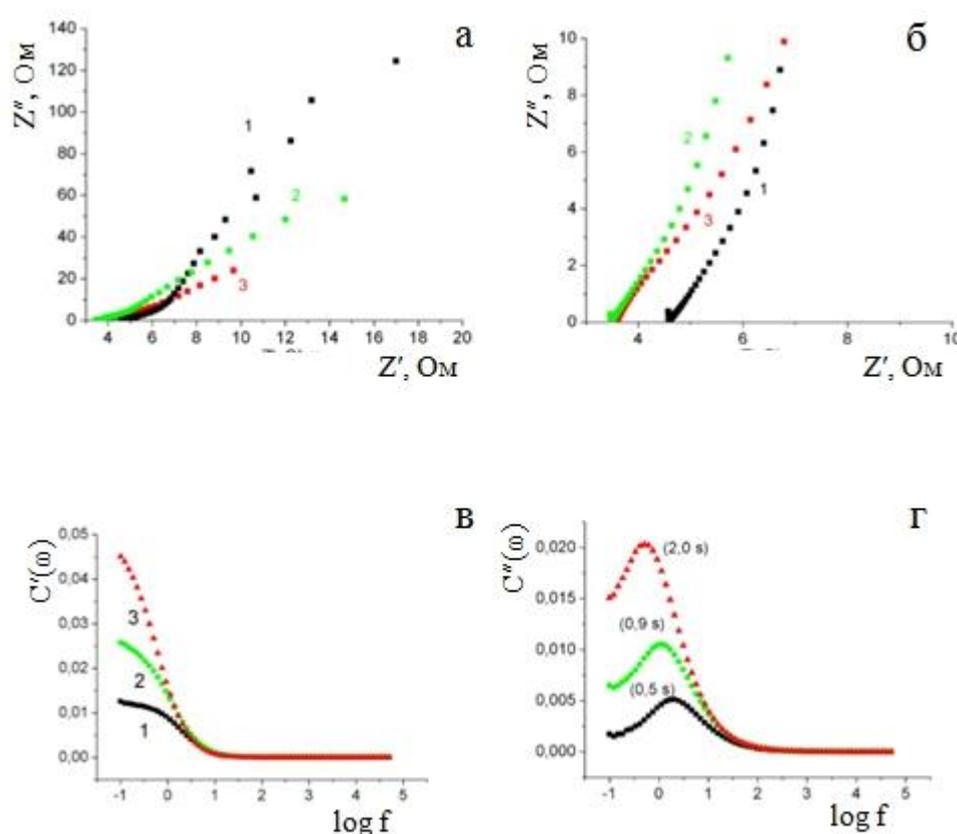


Рисунок 42 – а) Графики Найквиста для трёхэлектродной ячейки (полный диапазон); б) графики Найквиста для трёхэлектродной ячейки (средний диапазон); в) частотные зависимости действительных ёмкостей; г) частотные зависимости мнимых ёмкостей. Свежеприготовленный образец $\text{МУНТ}/\text{Al}$ – 1, окисленный образец $\text{МУНТ}/\text{Al}$ – 2, образец $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ – 3

На низких частотах графики Найквиста для исходных, окисленных и конечных образцов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ почти линейны, что указывает на хорошие ёмкостные характеристики (см. Рис. 42а). В области высоких частот графики Найквиста сдвинуты в сторону более низких значений Z' для окисленного и конечного образца по сравнению с исходным (см. Рис. 42б). Это свидетельствует об уменьшении омического сопротивления электрода после электрохимического окисления с 4,7 Ом до 3,7 Ом. Дальнейшее нанесение MnO_2 на поверхность МУНТ не приводило к увеличению омического сопротивления. Частотная зависимость действительной ёмкости подтверждает увеличение ёмкости электрода примерно в 1,5 раза после электрохимического окисления и примерно в 4 раза после осаждения MnO_2 (см. Рис. 42в). Кривые зависимости мнимой ёмкости имеют максимумы, положение которых характеризует скорость заряда/разряда. Значение τ_r для исходного электрода МУНТ/Al составляло 0,5 с; для окисленного образца – 0,9 с; для конечного образца $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ – 2 с. Таким образом, электрод $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, полученный с использованием промежуточного электрохимического окисления, имеет несколько лучшие характеристики заряда/разряда. Однако в целом характеристики электродов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, полученных из свежеприготовленных образцов МУНТ/Al, не сильно отличаются от характеристик образцов, полученных при промежуточном электрохимическом окислении.

Таким образом, промежуточная стадия электрохимического окисления образцов МУНТ/Al не приводит к существенному улучшению характеристик электродов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$. Кроме того, исследование стойкости электродов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ к многократным циклам заряда/разряда показало значительные преимущества электродов, полученных из свежеприготовленных образцов МУНТ/Al. Как показано на рисунке 43, электрод $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, изготовленный из свежеприготовленного образца МУНТ/Al, сохранил приблизительно 80% удельной ёмкости после 60000 циклов заряда/разряда. В то же время удельная ёмкость электрода, полученного с промежуточной стадией электрохимического окисления МУНТ/Al, уже после 16000 циклов снизилась до 60% от исходной.

Возможно это связано с тем, что электрохимическое окисление приводит к частичному травлению поверхности МУНТ, что делает их менее стабильными.

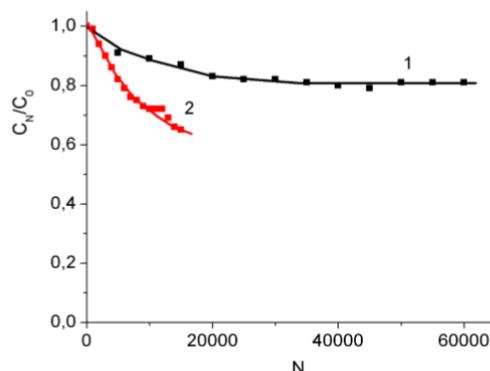


Рисунок 43 – Эволюция ёмкости при циклических измерениях заряда/разряда. Электроды $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ из свежеприготовленных (1) и окисленных (2) образцов МУНТ/Al

5.2. Формирование композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$

Массив углеродных нанотрубок, выращенных непосредственно на алюминиевой фольге, может служить основой для получения композитных материалов $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$, обладающих высокими значениями удельной ёмкости за счёт псевдоёмкостных характеристик оксида железа. Анализ литературы показывает, что при формировании на поверхности углеродного материала слоя оксида железа, важную роль играет функционализация углеродного материала [175]. 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 всех обработанных образцов показал наличие в качестве основных компонентов активного слоя углерода, кислорода и железа. Данные об их концентрациях приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Концентрации элементов в активном слое образцов $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ в зависимости от скорости развёртки напряжения.

Скорость развёртки напряжения, мВ/с	С, масс.%	О, масс.%	Fe, масс.%
2	34,6	39,9	25,2
10	83,6	13,38	3,02
100	61,5	29,3	9,2

Из полученных результатов видно, что при скорости развёртки напряжения, равной 2 мВ/с, композитный материал содержал наибольшее количество не только железа, но и кислорода. Изменения элементного состава активного слоя образцов $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ сравнивали с изменениями удельной ёмкости.

5.2.1. Исследование электрохимических свойств композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$

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 44 приведены примеры цик-

лических 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 44, видно, что удельная ёмкость композитного материала существенно выше удельной ёмкости исходного образца МУНТ/Al.

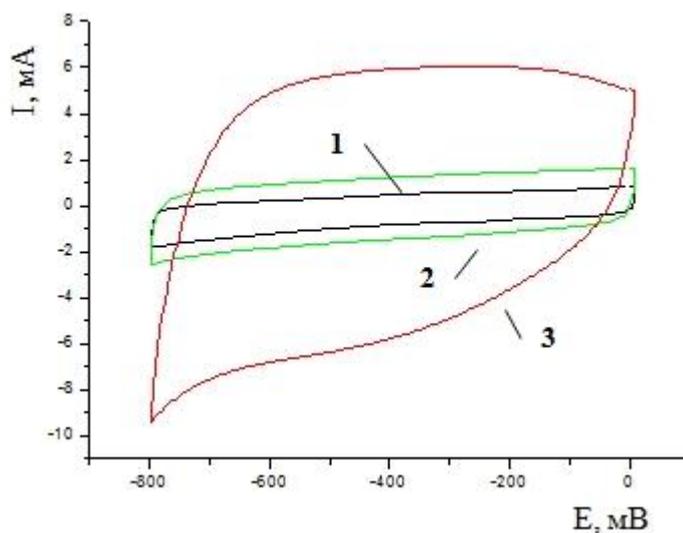


Рисунок 44 – а) ЦВА исходного электрода (1), окисленного (2) и композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ (3)

Из результатов ЦВА можно сделать вывод, что максимальное увеличение удельной ёмкости было достигнуто при скорости развёртки напряжения 2 мВ/с (7 раз). С увеличением скорости развёртки напряжения существенного увеличения удельной ёмкости не наблюдалось. Так при 10 мВ/с удельная ёмкость увеличилась в 3,5 раза, а при 100 мВ/с – в 2 раза.

Дальнейшее изучение электрохимических характеристик электродов $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ проводилось методом электрохимической импедансной спектроскопии. На рисунке 45 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.

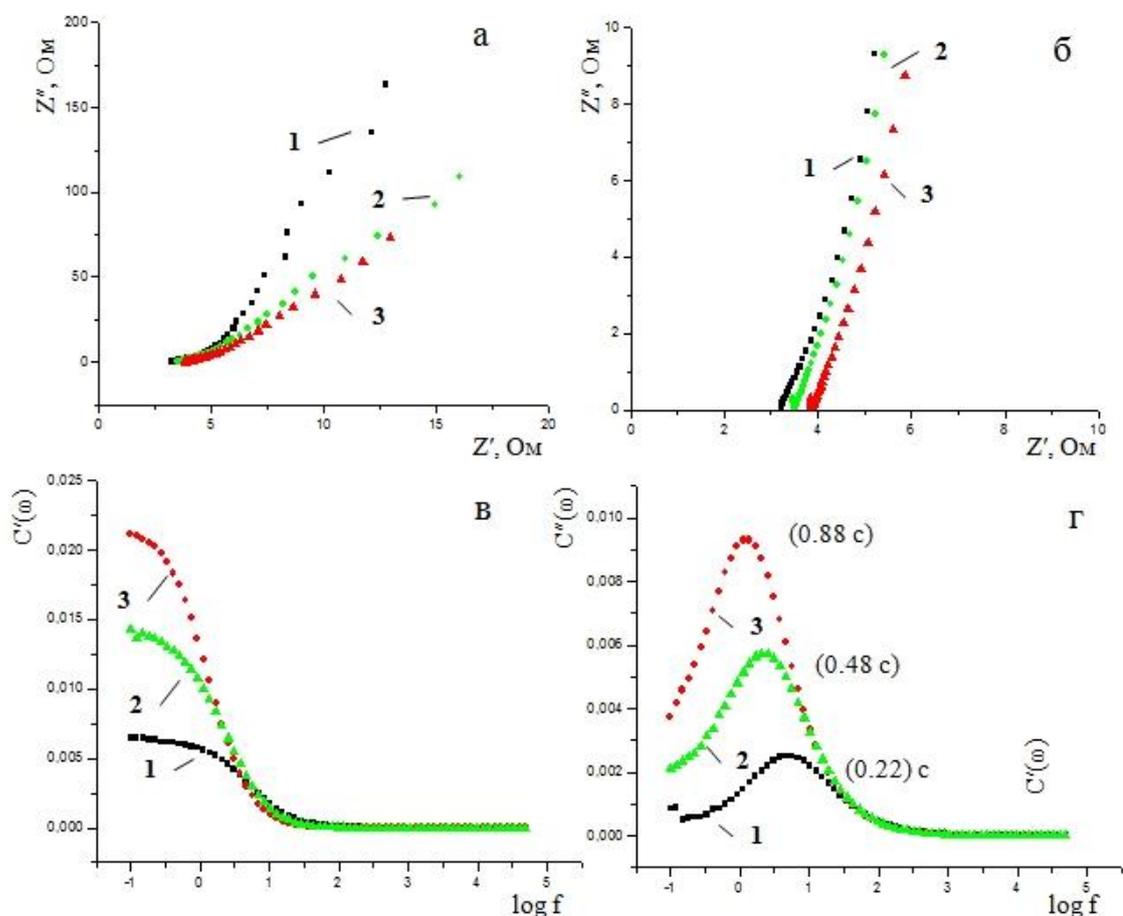


Рисунок 45 – а) Графики Найквиста для трёхэлектродной ячейки (полный диапазон); б) графики Найквиста для трёхэлектродной ячейки (средний диапазон); в) частотные зависимости действительных ёмкостей; г) частотные зависимости мнимых ёмкостей. Свежеприготовленный образец МУНТ/Al – 1, окисленный образец МУНТ/Al – 2, образец FeO_x /МУНТ/Al – 3

В области низких частот графики Найквиста для исходных, окисленных и конечных образцов FeO_x /МУНТ/Al были почти линейными, что указывает на хорошие ёмкостные характеристики (см. Рис. 45а). 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). Таким образом, FeO_x в композитном электроде FeO_x /МУНТ/Al имеет хороший электрический контакт с проводящей

подложкой. В то же время 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. 45а), что можно объяснить псевдоёмкостными свойствами FeO_x .

Частотная зависимость действительной ёмкости подтверждает увеличение ёмкости электрода примерно в 1,5 раза после электрохимического окисления и примерно в 5 раз после осаждения FeO_x (см. Рис. 45в). Кривые зависимости мнимой ёмкости имеют максимумы, положение которых характеризует скорость заряда/разряда. 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. Данный результат указывает на способность электрода к быстрому переносу ионов и на высокую скорость зарядки/разрядки. Псевдоёмкость ограничивает быстрый перенос заряда/иона и приводит к большому времени отклика. Следовательно, электрод $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ имеет большее значение $\tau_r=0,88$ с. Однако применительно к псевдоконденсаторам это значение указывает на очень хорошие характеристики заряда/разряда полученных композитных электродов без связующего вещества [175].

5.2.2. Исследование устойчивости композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ к многочисленным циклам заряда/разряда

Важной характеристикой электродов СК является устойчивость их к многочисленным циклам заряда/разряда. Была проведена серия измерений при различной температуре отжига композитного материала. На рисунке 46 представлена устойчивость композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ к многочисленным циклам заряда/разряда в зависимости от температуры отжига.

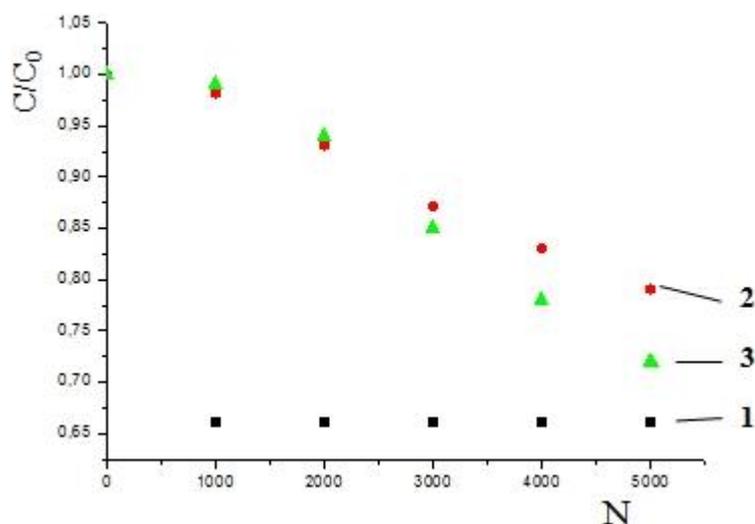


Рисунок 46 – Устойчивость композитного материала $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ к многочисленным циклам заряда/разряда в зависимости от температуры отжига:

1 – 200°C ; 2 – 300°C ; 3 – 400°C

Из рисунка 46 видно, что композитный материал $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ проявил наибольшую устойчивость к циклированию при температуре отжига, равной 300°C . Такие результаты могут говорить о том, что температуры отжига меньше 300°C может быть недостаточно для превращения гидроксида железа в оксид. С другой стороны, при температуре, составляющей 400°C может происходить разрушение слоя МУНТ. Таким образом, 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 $0,5 \text{ М}$ водном растворе Na_2SO_4 при скорости сканирования 1000 мВ/сек , потеря ёмкости при этом не превышала 25% .

Выводы к главе 5

Электроды $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ без связующего вещества могут быть получены простой обработкой в водном растворе KMnO_4 в мягких условиях образцов $\text{МУНТ}/\text{Al}$, полученных прямым осаждением МУНТ на алюминиевую фольгу. Подобраны оптимальные условия обработки, обеспечивающие значительное увеличение ёмкости электрода и в то же время максимально сохраняющие слой МУНТ и подложку.

Обработка образцов $\text{МУНТ}/\text{Al}$ в 1%-ном водном растворе KMnO_4 в течение 40 мин повысила удельную ёмкость активного вещества образцов в 3 раза, до 100–120 Ф/г. При этом сохранялась отличная адгезия и электрический контакт рабочего материала с алюминиевой подложкой.

Полученные электроды $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ обладали превосходной устойчивостью к многократным циклам заряда/разряда. После 60000 циклов потеря ёмкости составила менее 20 %.

Можно отметить следующие преимущества полученных электродов $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$, делающие их перспективными для широкого применения. Алюминиевая подложка обладает отличной электропроводностью, низким удельным весом и низкой стоимостью. Превосходная адгезия слоя МУНТ к подложке обеспечивает хороший электрический контакт между всеми компонентами электрода. Полученные электроды обладают хорошими ёмкостными характеристиками и высокой стойкостью к многократным циклам заряда/разряда.

Электроды $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ без связующего вещества могут быть получены электрохимическим окислением в смеси водных растворов ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,1 М и CH_3COONa 0,08 М) образцов $\text{МУНТ}/\text{Al}$, осаждённых непосредственно на алюминиевую фольгу. Подобраны оптимальные условия обработки, обеспечивающие значительное увеличение ёмкости электрода и в то же время максимально сохраняющие слой МУНТ и подложку от повреждений.

Электрохимическое окисление образцов $\text{МУНТ}/\text{Al}$ в водном растворе ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,1 М и CH_3COONa 0,08 М) при скорости развёртки напряжения 2 мВ/с и последующий отжиг при температуре 300°C повышают значение удельной

ёмкости активного вещества образцов в 6 раз, до величины 175 Ф/г. При этом сохраняется отличная адгезия и электрический контакт рабочего материала с алюминиевой подложкой.

Полученные электроды FeO_x/МУНТ/Al обладают высокой устойчивостью к многократным циклам заряда/разряда. После 10000 циклов потеря ёмкости не превышает 25%.

Заключение

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 дефектных 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 $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ методом электрохимического окисления Fe^{2+} 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 $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ и $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ методом спектроскопии электрохимического импеданса показало наряду с высокой ёмкостью отличное быстродействие более характерное для классических суперконденсаторов, что свидетельствует об отсутствии значительных диффузионных затруднений и отличном контакте между компонентами электродов.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

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. – Черногловка, 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. – Черноголовка, 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. – Черноголовка, 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.

Список цитируемой литературы

1. Londono-Pulgarin D., Cardona-Montoya G., Restrepo J., Munoz-Leiva F. Fossil or bioenergy? Global fuel market trends // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – V. 143. – P. 110905.
2. Hosseini S., Moradi G., Bahrami K. Acidic Functionalized Nanobohemite: An Active Catalyst for Methyl Ester Production // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2019. – V. 17. – N. 11. – P. 20180283.
3. Olabi A., Obaideen K., Elsaied K., Wilberforce T., Sayed E., Maghrabie H., Abdelkareem M. Assessment of the pre-combustion carbon capture contribution into sustainable development goals SDGs using novel indicators // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – V. 153. – P. 111710.
4. Zhang Z., Pan S., Li H., Cai J., Olabi A., Anthony E., Manovic V. Recent advances in carbon dioxide utilization // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2020. – V. 125. – P. 109799.
5. Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S. Review of supercapacitors: Materials and devices // *J. Energy Storage*. – 2019. – V. 21. – P. 801–825.
6. Afif A., Rahman S., Azad A., Zaini J., Islan A., Azad A. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review // *J. Energy Storage*. – 2019. – V. 25. – P. 100852.
7. Sharma P., Kumar V. Current Technology of Supercapacitors: A Review // *Journal of Electronic Materials*. – 2020. – V. 49. – N. 6.
8. Liu C., Li Q., Wang K. State-of-charge estimation and remaining useful life prediction of supercapacitors // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – V. 150. – P. 111408.
9. Wang H., Wang M., Tang Y. A novel zinc-ion hybrid supercapacitor for long-life and low-cost energy storage applications // *Energy Storage Mater.* – 2018. – V. 13. – P. 1 – 7.

10. Muzaffar A., Ahamed M., Deshmukh K., Thirumalai J. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: design, fabrication and applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – V. 101. – P. 123 – 145.
11. Xu X., Tang J, Qian H., Hou S., Bando Y., Hossain S., Pan L., Yamauchi Y. Three-dimensional networked metal-organic frameworks with conductive polypyrrole tubes for flexible supercapacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – V. 9. – P. 38737 – 38744.
12. Tafete G., Abera M., Thothadri G. Review on nanocellulose-based materials for supercapacitors applications // *Journal of Energy Storage*. – 2022. – V. 48. – P. 103938.
13. Zhang L., Zhao X. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – N. 9. – P. 2520–2531.
14. Wu S., Zhu Y. Highly densified carbon electrode materials towards practical supercapacitor devices // *Sci. China Mater.* – 2017. – V. 60. – N. 1. – P. 25–38.
15. Li K., Zhang J. Recent advances in flexible supercapacitors based on carbon nanotubes and graphene // *Sci. China Mater.* – 2018. – V. 61. – N. 2. – P. 210–232.
16. Horiba T., Maeshima T., Matsumura T., Koseki M., Arai J., Muranaka Y. Applications of high power density lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2005. – V. 146. – P. 107 – 110.
17. Zhang Q., Zhang D., Miao Z., Zhang X., Chou S. Research progress in MnO₂-carbon based supercapacitor electrode materials // *Small*. – 2018. – V. 14. – N. 24. – P. 1702883.
18. Pandolfo A., Hollenkamp A. Carbon properties and their role in supercapacitors // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 157. – P. 11 – 27.
19. Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. – 2000. – V. 45. – P. 2483 – 2498.
20. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors // *Nat. Mater.* – 2008. – V. 7. – N. 11. – P. 845–854.

21. Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – N. 1. – P. 72–88.
22. Stoller M., Ruoff R. Best Practice Methods for Determining an Electrode Material's Performance for Ultracapacitors // *Energy & Environmental Science*. – 2010. – V. 3. – P. 1294 – 1301.
23. Zhang S., Pan N. Supercapacitors Performance Evaluation // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – V. 5. – P. 1401401.
24. Baptista J, Sagu J., Wijayantha U., Lobato K. State-of-the-art materials for high power and high energy supercapacitors: Performance metrics and obstacles for the transition from lab to industrial scale—A critical approach // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 374. – P. 1153 – 1179.
25. Chang Z., Li C., Wang Y., Chen B., Fu L., Zhu Y., Zhang L., Wu Y., Huang W. A lithium ion battery using an aqueous electrolyte solution // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 2–7.
26. Wang X., Wang F., Wang L., Li M., Wang Y., Chen B., Zhu Y., Fu L., Zha L., Zhang L., Wu Y., Huang W. An aqueous rechargeable Zn//Co₃O₄ battery with high energy density and good cycling behavior // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – N. 24. – P. 4904–4911.
27. Koh A., Hwang B., Roh K., Kim K. The effect of the ionic size of small quaternary ammonium BF₄ salts on electrochemical double layer capacitors // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 15146–15151.
28. Pohlmann S., Lobato B., Centeno T., Balducci A. The influence of pore size and surface area of activated carbons on the performance of ionic liquid based supercapacitors // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 17287–17294.
29. Manjuladevi R., Shilpa R., Saratha R., Selvasekarapandian S., Mangalam R. Conductive bio-polymer electrolyte with lithium salt for application in electrochemical device // *AIP Conf. Proc.* – 2019. – V. 2162. – P. 020020.
30. Porcarelli L., Gerbaldi C., Bella F., Nair J. Super soft all-ethylene oxide polymer electrolyte for safe all-solid lithium batteries // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. –P. 1–14.

31. Xia L., Yu L., Hu D., Chen G. Electrolytes for electrochemical energy storage // *Mater. Chem. Front.* – 2017. – V. 1. – P. 584–618.
32. Aurbach D., Talyosef Y., Markovsky B., Markevich E., Zinigrad E., Asraf L., Gnanaraj J., Kim H. Design of electrolyte solutions for li and li-ion batteries: a review // *Electrochimica Acta.* – 2004. – V. 50. – P. 247–254.
33. Conway B. *Electrochemical Supercapacitors* // Plenum Publishers, New York, – 1999.
34. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology // *Journal of Power Sources.* – 2000. – V. 91. – P. 37 – 50.
35. Frackowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors // *Carbon.* – 2001. – V. 39. – N. 6. – P. 937–950.
36. Qu D., Shi H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors // *J. Power Sources.* – 1998. – V. 74. – P. 99 – 107.
37. Gamby J., Taberna P., Simon P., Fauvarque J., Chesneau M. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors // *J. Power Sources.* – 2001. – V. 101. – P. 109 – 116.
38. Shi H. Activated carbons and double layer capacitance // *Electrochimica Acta.* – 1996. – V. 41. – N. 10. – P. 1633–1639.
39. Andrieu X. *Energy Storage Systems in Electronics* // *New Trends in Electrochemical Technology.* – 2000. – V. 1. – P. 521.
40. Sevilla M., Mokaya R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage // *Energy Environ Sci.* – 2014. – V. 7. – N. 4. – P. 1250–1280.
41. Long J., Belanger D., Brousse T., Sugimoto W., Sassin M., Crosnier O. Asymmetric electrochemical capacitors-Stretching the limits of aqueous electrolytes // *MRS Bull.* – 2011. – V. 36. – N. 7. – P. 513–522.
42. Wang Q., Jiao L., Du H., Wang Y., Yuan H. Fe₃O₄ nanoparticles grown on graphene as advanced electrode materials for supercapacitors // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 245. – N. 1. – P. 101–106.

43. Helmholtz H. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-electrischen Versuche // *Annalen der Physik und Chemie.* – 1853. – V. 165. – N. 6. – P. 211–233.
44. Helmholtz, H. Studien über electriche Grenzschichten // *Annalen Der Physik Und Chemie.* – 1879. – V. 243. – N. 7. – P. 337–382.
45. Guoy G. Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte // *J. Physique.* – 1910. – V. 9. – P. 457–467.
46. Chapman D. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity // London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. and J. Science.* – 1913. – V. 25. – N. 148. – P. 475–481.
47. Stern O. The theory of the electrolytic double-layer // *Z Electrochemistry.* – 1924. – V. 30. – N. 508. – P. 1014–1020.
48. Matsumoto M., *Electrocapillarity and double layer structure, Electrical Phenomena at Interfaces: Fundamentals, Measurements, and Applications* // Marcel Dekker, Inc., New York. – 1998. – V. 8799.
49. Grahame D. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity // *Chemical Reviews.* – 1947. – V. 41. – N. 3. – P. 441–501.
50. Sharma P., Bhatti T. A review on electrochemical doublelayer capacitors // *Energy Convers Manag.* – 2010. – V. 51. – N. 12. – P. 2901–2912.
51. Qu D. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors // *J. Power Sources.* – 2002. – V. 109. – N. 2. – P. 403–411.
52. Brahim S., Indra E., Zhang S., Sy R., Bonzato P., Maat S. Supercapacitors using binder-free & surfactant-free CNT electrodes // *ECS Trans.* – 2017. – V. 75. – P. 13–20.
53. Meng X., Chang P., Zhang J., Wang C., Chen M. Porous carbon nanospheres with moderately oriented domains for EDLC electrode // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2019. – P. 1–8.
54. Jiang X., Huang J., Zhao H., Sumpter B. Dynamics of electrical double layer formation in room-temperature ionic liquids under constant-current charging conditions // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2014. – V. 26. – P. 284109.

55. REN21, Renewables 2019: Global Status Report. – 2019.
56. Wang Y., Zhang L., Hou H., Xu W., Duan G., He S., Liu K., Jiang S. Recent progress in carbon- based materials for supercapacitor electrodes: a review // *J. Mater Sci.* – 2021. – V. 56. – N. 1. – P. 173–200.
57. Wang H., Cui Y. Nanodiamonds for energy // *Carbon Energy.* – 2019. – V. 1. – N. 1. – P. 13–18.
58. Seyedsalehi M., Goodarzi M., Barzanouni H. Use of carbon in increasing the quality of drinking water-Case study: The wells of Savejbolagh villages // *J. Biodivers Environ Sci.* – 2014. – V. 4. – P. 102 – 111.
59. Ma W., Chen S., Yang S., Chen W., Cheng Y., Guo Y., Peng S., Ramakrishna S., Zhu M. Hierarchical MnO₂ nanowire/graphene hybrid fibers with excellent electrochemical performance for flexible solid-state supercapacitors // *J. Power Sources.* – 2016. – V. 306. – N. 1. – P. 481–488.
60. Kumar S., Saeed G., Zhu L., Hui K., Kim N., Lee J. 0D to 3D carbon-based networks combined with pseudocapacitive electrode material for high energy density supercapacitor: a review.// *Chem. Eng J.* – 2021. – V. 403. – N. 8. – P. 126352.
61. Wei J., Ding C., Zhang P., Ding H., Niu X., Ma Y., Li C., Wang Y., Xiong H. Robust negative electrode materials derived from carbon dots and porous hydrogels for high-performance hybrid supercapacitors // *Adv. Mater.* – 2018. – V. 31. – P. 1806197.
62. Chen L., Lu Y., Yu L., Lou X. Designed formation of hollow particle-based nitrogen-doped carbon nanofibers for high-performance supercapacitors // *Energy Environ. Sci.* – 2017. – V. 10. – P. 1777 – 1783.
63. Gu Y., Wen W., Wu J. Simple air calcination affords commercial carbon cloth with high areal specific capacitance for symmetrical supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – V. 6. – P. 21078–21086.
64. Chavhan M., Ganguly S. Charge transport in activated carbon electrodes: the behaviour of three electrolytes vis-à-vis their specific conductance // *Ionics.* – 2017. – V. 23. – P. 2037 – 2044.

65. Lu Z., Raad R., Safaei F., Xi J., Liu Z., Foroughi J. Carbon nanotube based fiber supercapacitor as wearable energy storage // *Front. Mater.* – 2019. – V. 6. – P. 138.
66. Dubey R., Guruviah V. Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage // *Ionics.* – 2019. – V. 25. – N. 2. – P. 1419.
67. Fujiwara A., Ishii K., Suematsu H., Kataura H., Maniwa Y., Suzuki S., Achiba Y. Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 336. – P. 205–211.
68. Xie, S., Si, L., Cheng, F., Lu, X. Recent advances for achieving highperformance carbon fiber materials for supercapacitors // *Chem. Electro. Chem.* – 2017. – V. 5. – P. 571–582.
69. Xu Y., Zhang Y., Zhang D., Ma J., Yi W., Zhang J., Shi H. Synthesis of multi-wall carbon nanotubes via an inert atmosphere absent autogenetic-pressure method for supercapacitor // *J. Energy Storage.* – 2019. – V. 26. – P. 100995.
70. Zhang H., Cao G., Yang Y. Electrochemical properties of ultra-long, aligned, carbon nanotube array electrode in organic electrolyte // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 172. – N. 1. – P. 476–480.
71. Kyotani T. Control of pore structure in carbon // *Carbon.* – 2000. – V. 38. – P. 269 – 286.
72. Noked M., Soffer A., Aurbach D. The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future // *J. Solid State Electrochem.* – 2011. – V. 15. – P. 1563.
73. Lee J., Kim J., Hyeon T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 2073 – 2094.
74. Lee K.; Park M.; Ko J., Kim J. Electrochemical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes Treated with Nitric Acid for a Supercapacitor Electrode // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* – 2016. – V. 506. – P. 664–669.
75. Wepasnick K., Smith B., Schrote K., Wilson H., Diegelmann S., Fairbrother D. Surface and Structural Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Following Different Oxidative Treatments // *Carbon.* – 2011. – V. 49. – P. 24 –36.

76. Bazhenov A., Fursova T., Grazhulene S., Red'kin A., Telegin G. Sorption of Metal Ions on Multi-Walled Carbon Nanotubes // *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostructures*. – 2010. – V. 18. – P. 564–568.
77. Frackowiak E., Delpeux S., Jurewicz K., Szostak K., Cazorla-Amoros D., Beguin F. Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 361. – P. 35–41.
78. Zheng C., Qian W., Wie F. Integrating carbon nanotube into activated carbon matrix for improving the performance of supercapacitor // *Mat. Sci. Eng. B*. – 2012. – V. 177. – P. 1138–1143.
79. Yoon B., Jeong S., Lee K., Kim H., Park C., Han J. Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotube electrodes // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – V. 388. – P. 170–174.
80. Gao L., Peng A., Wang Z., Zhang H., Shi Z., Gu Z., Cao G., Ding B. Growth of aligned carbon nanotube arrays on metallic substrate and its application to supercapacitors // *Solid State Commun.* – 2008. – V. 146. – N. 9. – P. 380–383.
81. Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Zhennan G. Electrochemical capacitive properties of carbon nanotube arrays directly grown on glassy carbon and tantalum foils // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 818–832.
82. Hussain S., Amade R., Moreno H., Bertran E. RF-PECVD growth and nitrogen plasma functionalization of CNTs on copper foil for electrochemical applications // *Diamond Relat. Mater.* – 2014. – V. 49. – P. 55–61.
83. Dogru I., Durukan M., Turel O., Unalan H. Flexible supercapacitor electrodes with vertically aligned carbon nanotubes grown on aluminum foils // *Prog. Nat. Sci. – Mater.* – 2016. – V. 26. – N. 3. – P. 232–236.
84. Reit R., Nguyen J., Ready W. Growth time performance dependence of vertically aligned carbon nanotube supercapacitors grown on aluminum substrates // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 91. – P. 96–100.
85. Vicentini R., Nunes W., Costa L., Da Silva L., Pascon A., Jackson P., Doubek G., Zanin H. Highly stable nickel-aluminum alloy current collectors and highly de-

- fective multi-walled carbon nanotubes active material for neutral aqueous-based electrochemical capacitors // *J. Energy Storage*. – 2019. – V. 23. – P. 116–127.
86. Khavrus V., Weiser M., Fritsch M., Ummethala R., Salvaggio M., Schneider M., Kusnezoff M., Leonhardt A. Application of Carbon Nanotubes Directly Grown on Aluminum Foils as Electric Double Layer Capacitor Electrodes // *Chem. Vap. Deposition*. – 2012. – V. 18. – N. 1. – P. 53–60.
87. Carlsson J., Martin P. Chemical vapor deposition, in: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* // 3rd edition, Elsevier Ltd. – 2010.
88. Greenwood D., Lim K., Patsios C., Lyons P., Lim Y., Taylor P. Frequency response services designed for energy storage // *Appl. Energy*. – 2017. – V. 203. – P. 115–127.
89. Qu Z., Shi M., Wu H., Liu Y., Jiang J., Yan C. An efficient binder-free electrode with multiple carbonized channels wrapped by NiCo₂O₄ nanosheets for high-performance capacitive energy storage // *J. Power Sources*. – 2019. – V. 410. – P. 179–187.
90. Kavian R., Vincenzo A., Bestetti M. Growth of carbon nanotubes on aluminium foil for supercapacitors electrodes // *J. Mater. Sci*. – 2011. – V. 46. – N. 5. – P. 1487–1493.
91. Dorfler S., Felhosi I., Kek I., Marek T., Althues H., Kaskel S., Nyikos L. Tailoring structural and electrochemical properties of vertical aligned carbon nanotubes on metal foil using scalable wet-chemical catalyst deposition // *J. Power Sour.* – 2012. – V. 208. – P. 426–433.
92. Zhao F., Vincenzo A., Hashempour M., Bestetti M. Supercapacitor electrodes by direct growth of multi-walled carbon nanotubes on Al: a study of performance versus layer growth evolution // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 150. – P. 35–45.
93. Dorfler S., Felhosi I., Marek T., Thieme S., Althues H., Nyikos L., Kaskel S. High power supercap electrodes based on vertical aligned carbon nanotubes on aluminum // *J. Power Sources*. – 2013. – V. 227. – P. 218–228.

94. Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M. Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 360. – P. 229–234.
95. Wang G., Wang H., Tang Z., Li W., Bai J. Simultaneous Production of Hydrogen and Multi-Walled Carbon Nanotubes by Ethanol Decomposition over Ni/Al₂O₃ Catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2009. – V. 88. – P. 142 – 151.
96. Red'kin A., Kipin V. Vapor Phase Synthesis of Nanofibrous Carbon Materials from Water–Ethanol Mixtures // *Inorg. Mater.* – 2009. – V. 45. – P. 982–987.
97. Kumar U., Yadav B. Synthesis of Carbon Nanotubes by Direct Liquid Injection Chemical Vapor Deposition Method and Its Relevance for Developing an Ultra-Sensitive Room Temperature Based CO₂ Sensor // *J. Taiwan Inst. Chem. E.* – 2019. – V. 96. – P. 652–663.
98. Yue T., Shen B., Gao P. Carbon material/MnO₂ as conductive skeleton for supercapacitor electrode material: A review / *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2022. – V. 158. – P. 112131.
99. Jabeen N., Xia Q., Savilov S., Aldoshin S., Yu Y., Xia H. Enhanced pseudo-capacitive performance of α -MnO₂ by cation preinsertion // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 8. – P. 33732–33740.
100. Lang X., Hirata A., Fujita T., Chen M. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors // *Nat. Nanotechnol.* – 2011. – V. 6. – P. 232.
101. Xu J., Wang X., Xiang Q., Liang B., Chen D., Shen G. Flexible asymmetric supercapacitors based upon Co₉S₈ nanorod//Co₃O₄/RuO₂ nanosheet arrays on carbon cloth // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7. – P. 5453–5462.
102. Fereydoon G., Masoud F. Electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/TiO₂ nanotubes/Ti for high-performance supercapacitors // *Ionics.* – 2015. – V. 21. – P. 525–531.
103. Xie Z., Yang J., Wang J., Bai J., Yin H., Yuan B., Lu J., Zhang Y., Zhou L., Duan C. Deposition of chemically modified α -Al₂O₃ particles for high performance ZIF-8 membrane on a macroporous tube // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 5977–5979.

104. Bi W., Huang J., Wang M., Jahrman E., Seidler G., Wang J., Wu Y., Gao G., Wu G., Cao G. V₂O₅-Conductive polymer nanocables with built-in local electric field derived from interfacial oxygen vacancies for high energy density supercapacitors // *J Mater Chem. A.* – 2019. – V. 7. – P. 17966–17973.
105. Hou L., Yuan C., Yang L., Shen L., Zhang F., Zhang X. Urchin-like Co₃O₄ microspherical hierarchical superstructures constructed by one-dimension nanowires toward electrochemical capacitors // *RSC Adv.* – 2011. – V. 1. – P. 1521–1526.
106. Brezesinski T., Wang J., Tolbert S., Dunn B. Ordered mesoporous α -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors // *Nat Mater.* – 2010. – V. 9. – P. 146–151.
107. Perner A., Holl K., Ilic D., Wohlfahrt-Mehrens M. A new MnO_x cathode material for rechargeable lithium batteries // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 2002. – P. 1108–1114.
108. Zhang Y., Sun C., Lu P., Li K., Song S., Xue D. Crystallization design of MnO₂ towards better supercapacitance // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – V. 14. – P. 5892–5897.
109. Li Y., Li Q., Cao L., Cui X., Yang Y., Xiao P., Zhang Y. The impact of morphologies and electrolyte solutions on the supercapacitive behavior for Fe₂O₃ and the charge storage mechanism // *Electrochimica Acta.* – 2015. – V. 178. – P. 171 – 178.
110. Vangari M., Pryor T., Jiang L. Supercapacitors: review of materials and fabrication methods // *J. Energy Eng.* – 2013. – V. 139. – N. 2. – P. 72–79.
111. Choudhary N., Li C., Moore J., Nagaiah N., Zhai L., Jung Y., Thomas J. Asymmetric supercapacitor electrodes and devices // *Adv. Mater.* – 2017. – V. 29. – N. 21. – P. 1605336.
112. Hui N., Chai F., Lin P., Song Z., Sun X., Li Y., Niu S., Luo X. Electrodeposited conducting polyaniline nanowire arrays aligned on carbon nanotubes network for high performance supercapacitors and sensors // *Electrochimica Acta.* – 2016. – V. 199. – N. 1. – P. 234–241.

113. Devaraj S., Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties // *J Phys Chem. C.* – 2008. – V. 112. – N. 11. – P. 4406–4417.
114. Thackeray M. Manganese oxides for lithium batteries // *Progress in Solid State Chemistry.* – 1997. – V. 25. – N. 1. – P 1 – 71.
115. Lee H., Goodenough J. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 144. – N. 1. – P. 220.
116. Wu M. Electrochemical capacitance from manganese oxide nanowire structure synthesized by cyclic voltammetric electrodeposition // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87. – P. 153102.
117. Ghodbane O., Pascal J., Favier F. Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2009. – V. 1. – P. 1130–1139.
118. Wang P., Zhao Y., Wen L., Chen J., Lei Z. Ultrasound–Microwave-Assisted Synthesis of MnO₂ Supercapacitor Electrode Materials // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – V. 53. – P. 20116–20123.
119. Chen Y., Lin Y., Hsu Y., Yen S., Chen K., Chen L. Novel Iron Oxyhydroxide Lepidocrocite Nanosheet as Ultrahigh Power Density Anode Material for Asymmetric Supercapacitors // *Small.* – 2014. – V. 10. – P. 3803.
120. Danno T., Nakatsuka D., Kusano Y., Asaoka Y., Nakanishi M., Fujii T., Ikeda Y., Takada J. Crystal structure of β -Fe₂O₃ and topotactic phase transformation to α -Fe₂O₃ // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V. 13. – P. 770.
121. Chen L., Yu Z., Wang J., Li Q., Tan Z., Zhu Y., Yu S. Metal-like fluorine-doped β -FeOOH nanorods grown on carbon cloth for scalable high-performance supercapacitors // *Nano Energy.* – 2015. – V. 11. – P. 119 – 128.
122. Sakurai S., Namai A., Hashimoto K., Ohkoshi S. First Observation of Phase Transformation of All Four Fe₂O₃ Phases ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Phase) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 18299 – 18303.

123. Zboril R., Mashlan M., Barcova K., Vujtek M. Thermally Induced Solid-State Syntheses of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles and Their Transformation to α -Fe₂O₃ via ε -Fe₂O₃ // *Hyperfine Interact.* – 2002. – V. 139. – P. 597.
124. Ning J., Shi P., Jiang M., Liu C., Jia Z. Ce-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by hydrothermal method used in corrosion-resistant field: effects of pH on the structure, morphology and chemical stability // *Applied Physics A.* – 2021. – V. 127. – N. 8. – P. 1 – 12.
125. Lorkit P., Panapoy M., Ksapabutr B. Iron oxide-based supercapacitor from ferratrane precursor via sol–gel-hydrothermal process // *Energy Procedia.* – 2014. – V. 56. – P. 466.
126. Maruyama T., Shinyashiki Y. Iron–iron oxide composite thin films prepared by chemical vapor deposition from iron pentacarbonyl // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 333. – P. 203 – 206.
127. Nagarajan N., Zhitomirsky I. Cathodic Electrosynthesis of Iron Oxide Films for Electrochemical Supercapacitors // *J. Appl. Electrochem.* – 2006. – V. 36. – P. 1399.
128. Zeng Y., Han Y., Zhao Y., Zeng Y., Yu M., Liu Y., Tang H., Tong Y., Lu X. Advanced Ti-Doped Fe₂O₃/PEDOT Core/Shell Anode for High-Energy Asymmetric Supercapacitors // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – V. 5. – P. 1402176.
129. Zhu M., Wang Y., Meng D., Qin X., Diao G. Hydrothermal Synthesis of Hematite Nanoparticles and Their Electrochemical Properties // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 16276.
130. Yang P., Ding Y., Lin Z., Chen Z., Li Y., Qiang P., Ebrahimi M., Mai W., Wong C., Wang Z. Low-cost high-performance solid-state asymmetric supercapacitors based on MnO₂ nanowires and Fe₂O₃ nanotubes // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14. – P. 731.
131. Liu T., Ling Y., Yang Y., Finn L., Collazo E., Zhai T., Tong Y., Li Y. Investigation of hematite nanorod–nanoflake morphological transformation and the application of ultrathin nanoflakes for electrochemical devices // *Nano Energy.* – 2015. – V. 12. – P. 169.

132. Lu X., Zeng Y., Yu M., Zhai T., Liang C., Xie S., Balogun M., Tong Y. Oxygen-deficient hematite nanorods as high-performance and novel negative electrodes for flexible asymmetric supercapacitors // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 3148.
133. Wu Q., Chen M., Chen K., Wang S., Wang C., Diao G. Fe₃O₄-based core/shell nanocomposites for high-performance electrochemical supercapacitors // *J. Mater. Sci.* – 2015. – V. 51. – P. 1572 – 1580.
134. Sarno M., Ponticorvo E., Cirillo C. High surface area monodispersed Fe₃O₄ nanoparticles alone and on physical exfoliated graphite for improved supercapacitors // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2016. – V. 99. – P. 138–147.
135. Chen J., Huang K., Liu S., Hydrothermal preparation of octadecahedron Fe₃O₄ thin film for use in an electrochemical supercapacitor // *Electrochimica Acta.* – 2009. – V. 55. – P. 1 – 5.
136. Mitchell E., Gupta R., Mensah-Darkwa K., Kumar D., Ramasamy K., Gupta B., Kahol P. Facile synthesis and morphogenesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for high-performance supercapacitor applications // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38. – P. 4344.
137. Wang L., Ji H., Wang S., Kong L., Jiang X., Yang G. Preparation of Fe₃O₄ with high specific surface area and improved capacitance as a supercapacitor // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – P. 3793.
138. Li R., Liu J. Mechanistic investigation of the charge storage process of pseudocapacitive Fe₃O₄ nanorod film // *Electrochimica Acta.* – 2014. – V. 120. – P. 52.
139. Long J., Fischer A., Rolison D. Electroless deposition of nanoscale manganese oxide on ultraporous carbon nanoarchitectures // *Patent cooperation treaty application.* – 2008.
140. Frackowiak E., Khomenko V., Jurewicz K., Lota K., Beguin F. Supercapacitors Based on Conducting Polymers/Nanotubes Composites // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 153. – P. 413.
141. Bai Y., Wang W., Wang R., Sun J., Gao L. Controllable synthesis of 3D binary nickel-cobalt hydroxide/graphene/nickel foam as a binder-free electrode for high-

- performance supercapacitors // *J. Mater. Chem. A* – 2015. – V. 3. – P. 12530–12538.
142. Wang J., Li C., Yang Z., Chen D. Chemical vapor deposition-assisted fabrication of a graphene-wrapped MnO/carbon nanofibers membrane as a high-rate and long-life anode for lithium ion batteries // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 50973–50980.
143. Mariappan V, Krishnamoorthy K., Pazhamalai P., Sahoo S., Kim S. Electrodeposited molybdenum selenide sheets on nickel foam as a binder-free electrode for supercapacitor application // *Electrochimica Acta.* – 2018. – V. 265. – P. 514–522.
144. Subramanian V., Zhu H., Wei B. Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials // *Electrochem. Commun.* – 2006. – V. 8. – P. 827–832.
145. Li L., Chen L., Qian W., Xie F., Dong C. Directly grown multiwall carbon nanotube and hydrothermal MnO₂ composite for high-performance supercapacitor electrodes // *Nanomaterials.* – 2019. – V. 9. – P. 703.
146. Jia H., Cai Y., Zheng X., Lin J., Liang H., Qi J., Cao J., Feng J., Fei W. Mesoporous carbon nanotube- on-MnO₂ nanosheet composite for high-performance supercapacitors // *ACS Appl. Mater Interfaces.* – 2018. – V. 10. – N. 45. – P. 38963.
147. Kong S., Cheng K., Ouyang T., Ye K., Wang G., Cao D. Freestanding MnO₂ nanoflakes on carbon nanotube covered nickel foam as a 3D binder-free supercapacitor electrode with high performance // *J. Electroanal. Chem.* – 2017. – V. 786. – P. 35–42.
148. Sun P., Yi H., Peng T., Jing Y., Wang R., Wang H., Wang X. Ultrathin MnO₂ nanoflakes deposited on carbon nanotube networks for symmetrical supercapacitors with enhanced performance // *J. Power Sources.* – 2017. – V. 341. – P. 27 – 35.

149. Lei R., Zhang H., Lei W., Li D., Fang Q., Ni H., Gu H. MnO₂ nanowires electro-deposited on freestanding graphenated carbon nanotubes as binder-free electrodes with enhanced supercapacitor performance // *Mater. Lett.* – 2019. – V. 249. – P. 140–142.
150. Qi W., Li X., Wu Y., Zeng H., Kuang C., Zhou S., Huang S., Yang Z. Flexible electrodes of MnO₂/CNTs composite for enhanced performance on supercapacitors // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – V. 320. – P. 624–629.
151. Sun J., Zan P., Yang X., Ye L., Zhao L. Room-temperature synthesis of Fe₃O₄/Fe-carbon nanocomposites with Fe-carbon double conductive network as supercapacitor // *Electrochimica Acta.* – 2016. – V. 215. – P. 483–491.
152. Li M., He H. Study on electrochemical performance of multi-wall carbon nanotubes coated by iron oxide nanoparticles as advanced electrode materials for supercapacitors // *Vacuum.* – 2017. – V. 143. – P. 371 – 379.
153. Guan D., Gao Z., Yang W., Wang J., Yuan Y., Wang B., Zhang M., Liu L. Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cubic Fe₃O₄ nanocomposite for enhanced performance supercapacitor electrode material // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2013. – V. 178. – P. 736.
154. Cheng X., Gui X., Lin Z., Zheng Y., Liu M., Zhan R., Zhu Y., Tang Z. Three-dimensional α -Fe₂O₃/carbon nanotube sponges as flexible supercapacitor electrodes // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3. – P. 20927 – 20934.
155. Alexandreli M., Brocchi C., Soares D., Nunes W., Freitas B., de Oliveira F., Zanin H. Pseudocapacitive behaviour of iron oxides supported on carbon nanofibers as a composite electrode material for aqueous-based supercapacitors // *Journal of Energy Storage.* – 2021. – V. 42. – P. 103052.
156. Morgenstern D., Fornango J. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: A new route to sustainable hydrogen for transportation // *Energy & fuels.* – 2005. – V. 19. – N. 4. – P. 1708–1716.
157. Li W., Zhang H., Wang C., Zhang Y., Xu L., Zhu K., Xie S. Raman Characterization of Aligned Carbon Nanotubes Produced by Thermal Decomposition of Hydrocarbon Vapor // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 70. – P. 2684.

158. Bokobza L., Zhang J. Raman Spectroscopic Characterization of Multiwall Carbon Nanotubes and of Composites // *Exp. Polym. Lett.* – 2012. – V. 6. – P. 601–608.
159. Mikuli E., Migdał-Mikuli A., Chyzy R., Grad B., Dziembaj R. Melting and Thermal Decomposition of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$. // *Thermochim. Acta.* – 2001. – V. 370. – P. 65–71.
160. Yang X., Wan Y., Zheng Y., He F., Yu Z., Huang J., Wang H., Ok Y., Jiang Y., Gao B. Surface Functional Groups of Carbon-Based Adsorbents and Their Roles in the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions: A Critical Review // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 366. – P. 608–621.
161. Red'kin A., Kipin V., Sedlovets D., Knyazev M. Chemical vapor deposition of carbon nanotube layers on aluminum foil // *Inorg. Mater.* – 2017. – V. 53. – P. 148–153.
162. Grazhulene S., Red'kin A., Telegin G., Bazhenov A., Fursova T. Adsorption properties of carbon nanotubes depending on the temperature of their synthesis and subsequent treatment // *J. Anal. Chem.* – 2010. – V. 65. – P. 682–689.
163. Liu Y., Pan C., Wang J. Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39. – N. 3. – P. 1091–1094.
164. Moraitis G., Spitalsky Z., Ravani F., Siokou A., Galiotis C. Electrochemical oxidation of multi-wall carbon nanotubes // *Carbon.* – 2011. – V. 49. – P. 2702–2708.
165. Senokos E., Rana M., Santos C., Marcilla R., Vilatela J. Controlled electrochemical functionalization of CNT fibers: Structurechemistry relations and application in current collector-free all-solid supercapacitors // *Carbon.* – 2019. – V. 142. – P. 599–609.
166. Chen D., Adusei P., Chitranshi M., Fang Y., Johnson K., Schulz M., Shanov V. Electrochemical activation to enhance the volumetric performance of carbon nanotube electrodes // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – V. 541. – P. 148448.
167. Ito T., Sun L., Crooks R. Electrochemical Etching of Individual Multiwall Carbon Nanotubes. *Electrochem // Solid-State Lett.* – 2003. – V. 6. – P. 4–7.

168. Chen X., Paul R., Dai L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage // *Natl. Sci. Rev.* – 2017. – V. 4. – P. 453–489.
169. Taberna P., Simon P., Fauvarque F. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150. – P. 292–300.
170. Kang S., Yang H., Cho J., Kim J., Roh K., Han J. Structural control of highly oxidized carbon nanotube networks for high electrochemical performance // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2021. – V. 104. – P. 172–178.
171. Ye J., Liu X., Cui H., Zhang W., Sheu F., Lim T. Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors // *Electrochem. Commun.* – 2005. – V. 7. – P. 249–255.
172. Ganguly D., Pahari D., Das N., Howli P., Das B., Banerjee D., Chattopadhyay, K. All-amorphous CNT-MnO₂ nanoflaky hybrid for improved supercapacitor applications // *J. Electroanal. Chem.* – 2016. – P. 12–22.
173. Shi X., Li Y., Chen R., Ni H., Zhan W., Zhang B., Zheng F., Dong S. Defective carbon nanotube forest grown on stainless steel encapsulated in MnO₂ nanosheets for supercapacitors // *Electrochimica Acta.* – 2018. – V. 278. – P. 61 – 71.
174. Zhu J., Xu Y., Hu J., Wei L., Liu J., Zheng M. Facile synthesis of MnO₂ grown on nitrogen-doped carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors with enhanced electrochemical performance // *J. Power Sources.* – 2018. – V. 393. – P. 135–144.
175. Wang Y., Liu C., Yoon-Yul P., Hiroshi A., Hiroshi T., Wang W., Chen Z. Electrodeposition of CQDs/P-Fe₂O₃ on carbon cloth for flexible asymmetric supercapacitors // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2022. – V. 138. – P. 109226.