

На правах рукописи



Качина Екатерина Викторовна

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА
ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК, НАПОЛНЕННЫХ ОКСИДАМИ И
ГИДРОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Кемерово – 2022

Работа выполнена в Институте углехимии и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель:

Захаров Юрий Александрович

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией неорганических наноматериалов, Институт углехимии и химического материаловедения, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово

Официальные оппоненты:

Лернер Марат Израильевич

доктор технических наук, заведующий лабораторией физикохимии высокодисперсных материалов, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Саркисов Юрий Сергеевич

доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики, Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск

Защита диссертации состоится «21» апреля 2022 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 при ФГАОУ ВО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 43а, ауд. 211.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, д. 55 и на сайте: dis.tpu.ru.

Автореферат разослан ____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС.ТПУ.30, к.ф.-м.н.

Федор Александрович Губарев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние годы возрастает активность исследований по созданию прототипов устройств низковольтной электроники и электротехники с использованием наноструктурированных материалов. В области электронакопительных устройств внимание привлекают экологически безопасные и обладающие высокими характеристиками суперконденсаторы (СК). Однако увеличение масштабов их использования встречает трудности, вызванные относительно высокой «стоимостью одной фарады» из-за дороговизны электродных материалов, и практическим исчерпанием электроемкостных возможностей классических СК, накапливающих заряд в двойном электрическом слое (ДЭС). Одним из основных путей решения этих проблем является создание гибридных СК с электродами в виде наноструктурированных композитов (НСК), наполненных наночастицами (НЧ) электрохимически активных соединений и запаасающих электрический заряд как за счет формирования ДЭС, так и вследствие осуществления Red/Ox-реакций с участием НЧ наполнителей. Реализация этого перспективного подхода требует решения новых встающих задач: изучения и оптимизации морфологии НСК с целью минимизации блокировки НЧ наполнителей мезо- и микропор матриц, оптимизации содержания и составов наполнителей, а также форморазмерных характеристик НЧ с целью достижения максимальных скоростей электродных реакций с их участием и др. В диссертации эти задачи решаются в рамках выбранного вида НСК, что определяет ее актуальность.

Степень разработанности темы исследования

Анализ состояния исследований синтеза и свойств НСК показал, что при соблюдении ряда условий комбинация углеродных материалов с развитой поверхностью и высокой электропроводностью с соединениями переходных металлов повышает характеристики электродов. Однако объём работ в этой области весьма ограничен, существующие методики получения таких материалов дорогостоящи, а многостадийность синтеза затрудняет масштабирование их производства. Поэтому актуально получение НСК с использованием простых методов синтеза и тестирование их свойств как электродного материала СК. В работе приведены характеристики НСК, полученных как на высокопористых матрицах, так и на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с различными наполнителями. Отмечено, что НСК на матрице МУНТ, имеющей простую морфологию, в сочетании с наиболее электрохимически активными наполнителями, исследованы в неполной мере. Невыясненными остаются морфология НСК, роль в накоплении заряда НЧ, осажденных на различных по доступности электролиту участках поверхности, эффекты при наполнении индивидуальными (ИГ) или смешанными гидроксидами (СГ), и в целом – реально достижимые эффекты увеличения электроемкости при создании НСК.

В настоящей работе представлены выполненные впервые исследования НСК на основе МУНТ с НЧ оксидов и гидроксидов переходных металлов, перспективных для применения при создании СК, и выполнено обобщение всего комплекса результатов по НСК этого вида.

Объекты исследования: многостенные углеродные нанотрубки и НСК на их основе, наполненные наночастицами ИГ и СГ $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и Mn_xO_y .

Предмет исследования: морфологические и электрохимические свойства многостенных углеродных нанотрубок и НСК на их основе, наполненных наночастицами ИГ и СГ $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и Mn_xO_y .

Цель работы: определение оптимальных условий синтеза НСК на основе МУНТ, наполненных НЧ $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$, Mn_xO_y , и изучение их физико-химических свойств с акцентом на актуальные практически электроемкостные характеристики.

Для достижения поставленной цели в рамках диссертационной работы необходимо решить следующие **задачи**:

1. На основе изучения влияния функционализации матрицы, условий синтеза разработать методики получения рентгенографически чистых НСК $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ и $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$ с приемлемыми для эффективного накопления заряда характеристиками пористой структуры.
2. Выполнить характеризацию матрицы, определить фазовые составы, форморазмерные характеристики НЧ наполнителей и влияние на них функционализации матрицы.
3. Изучить изменение параметров пористой структуры матрицы и распределения НЧ наполнителей при формировании НСК.
4. Изучить влияние функционализации матрицы, содержания, состава (для СГ) и распределение в матрице НЧ наполнителей на электроемкость, показать возможность и оценить предел ее повышения относительно емкости МУНТ.

Научная новизна диссертационного исследования:

1. Получены НСК на основе МУНТ, наполненных НЧ Mn_xO_y , ИГ и СГ Co-Ni (при варьировании их содержания и состава), впервые рассмотрено влияние условий синтеза на морфологию НСК и фазовый состав $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$.
2. Впервые установлено формирование анизометричных кристаллитов СГ-наполнителя на поверхности МУНТ при функционализации матрицы.
3. Выделены 4 вида поверхности в НСК по степени доступности электролиту. Поверхность МУНТ позволяет накапливать заряд по ДЭС-механизму, в том числе при высоких скоростях сканирования, а при низких скоростях повышается вклад псевдоемкостной составляющей на менее доступных участках НСК: поверхности НЧ наполнителя в каналах МУНТ, внешней поверхности гидроксидных агрегатов

на поверхности МУНТ и поверхности пор в агрегатах гидроксидов.

4. Установлены оптимальные содержания наполнителей, обеспечивающие максимальные значения электроемкости электродов на основе НСК. При превышении оптимальной концентрации наблюдается блокировка доступа электролита к поверхности МУНТ, снижающая электроемкость.

Теоретическая значимость:

1. Результаты диссертационной работы расширяют знания в области создания электродных материалов для СК и влияния НЧ оксидов и гидроксидов переходных металлов на их структуру и физико-химические свойства.

2. Полученная информация о доступности электролиту разных участков поверхности НСК совместно с результатами о влиянии содержания наполнителей позволяет установить условия реализации максимальных величин электроемкости.

3. Проведенное исследование процессов накопления заряда дает возможность выделить оксид марганца в качестве наиболее эффективного наполнителя МУНТ, а анализ имеющегося массива данных – установить максимальный реализуемый эффект увеличения электроемкости при формировании НСК на основе МУНТ.

Практическая значимость работы:

1. Разработана методика получения НСК на основе матрицы МУНТ, наполненной НЧ Mn_xO_y , ИГ и СГ $Ni(OH)_2$ и $Co(OH)_2$.

2. Установлены оптимальные содержания наполнителей, обеспечивающие максимальные значения электроемкости НСК (область 5-10 масс. %).

3. Достигнут максимальный эффект увеличения электроемкости МУНТ в 2,7 раза при установленных оптимальных условиях синтеза Mn_xO_y /МУНТ-f.

Методология и методы диссертационного исследования:

В работе рассмотрен комплекс вопросов, слагающих исследование материаловедческого характера: - синтез НСК на основе МУНТ, наполненных ИГ и СГ $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ и Mn_xO_y при варьировании условий получения и содержания наполнителей; - характеристика матрицы; - изучение морфологии НСК; - рассмотрение свойств НСК. Использован достаточный для решения этих вопросов комплекс методов: рентгенодифракционный и рентгенофлуоресцентный анализы, атомно-эмиссионная спектроскопия, дифференциальный термический анализ с масспектрометрией, малоугловое рентгеновское рассеяние, электронная микроскопия и циклическая вольтамперометрия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные условия получения (температура, состав и концентрация прекурсоров) рентгенографически чистых НСК $Co(OH)_2$ /МУНТ, $Ni(OH)_2$ /МУНТ, $Co_xNi_{(1-x)}(OH)_2$ /МУНТ и Mn_xO_y /МУНТ.

2. Морфология НСК $Co(OH)_2$ /МУНТ, $Ni(OH)_2$ /МУНТ, $Co_xNi_{(1-x)}(OH)_2$ /МУНТ и вытекающее из нее наличие в НСК по степени доступности электролиту 4-х видов поверхности. Влияние функционализации матрицы на форморазмерные характеристики $Co_xNi_{(1-x)}(OH)_2$ /МУНТ: размеры и степень анизотричности кристаллитов.

3. Установленные содержания в НСК оксидных и гидроксидных наполнителей (5-10 масс. %), позволяющие получить максимальные значения электроемкости СК с электродами из этих НСК.

4. Увеличение емкости СК с композитными электродами относительно чистых МУНТ за счет протекания Red/Ox-процессов с участием наполнителя – гидроксидов кобальта-никеля (в 1,5 раза) и оксида марганца (в 2,7 раз).

Достоверность результатов работы. Научные положения и выводы были сформулированы на основе результатов, достоверность которых обеспечивалась использованием современного высокоточного аттестованного оборудования, воспроизводимостью полученных результатов, с сохранением наблюдаемых закономерностей, интерпретацией результатов на основе известных теоретических подходов и сравнением их с литературными данными.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования, изучение литературного данных, проведении синтеза НСК, а также проведении, либо участии в проведении экспериментов по их исследованию, с последующей систематизацией, обсуждением и представлением полученных результатов в виде публикаций, тезисов, статей по теме диссертационной работы.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на Инновационном конвенте «Кузбасс: образование, наука, инновации», на Международной научной конференции «Образование, наука, инновации» (Кемерово, 2017 г.); на Международном Российско-Казахстанском симпозиуме (2018-2019 г.); на конференции молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН «Развитие» (Кемерово, 2017-2019 г.); на конференции «Горячие точки химии твердого тела» (Новосибирск, 2019 г.). Диссертационная работа выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН (AAAA -A17-117041910146 - 5 проект, V - 46.3.5) и гранта РФФИ (20-43-420017/20).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в изданиях, индексируемых РИНЦ (7 статей) и в базах данных Scopus и Web of Science (7 статей), а также в виде тезисов и материалов конференций (10 тезисов).

Структура и краткое содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части, описывающей методики исследования (Глава 2), результатов и их обсуждения (Главы 3-5), выводов, списка литературы. Объем диссертации составляет 118 страниц, включает 38 рисунков, 14 таблиц, 109 библиографических источников.

Благодарности. Автор диссертации выражает искреннюю благодарность научному руководителю член-корр. РАН, д.х.н., проф. Ю.А. Захарову за помощь при планировании работ и консультирование по их результатам; к.х.н., н.с. Г.Ю. Сименюк за рекомендации по проведению электрохимического анализа и всестороннюю поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи диссертации, описаны научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлены литературные данные по методам получения различных НСК, содержащих НЧ оксидов или гидроксидов металлов, распределенных в объеме углеродных матриц различных видов. Описаны свойства НСК на основе углеродных матриц, представленных в публикациях.

Во второй главе описаны разработанные методики и условия получения НСК $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ и $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ при разном составе СГ осаждением из растворов хлорида никеля (кобальта) на поверхности матрицы. Приведена методика получения НСК $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$ восстановлением KMnO_4 самой матрицей. В качестве матриц использовались МУНТ двух типов – функционализированные – обработанные озоном (МУНТ-f) и нефункционализированные, синтезированные в ИК СО РАН и ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН.

Для изучения характеристик НСК использовали комплекс физико-химических методов. Фазовый состав и размеры кристаллитов СГ-наполнителей и оксидных фаз марганца определяли рентген-дифракционным анализом, на дифрактометре Дифрей 401 (Россия) в железном характеристическом излучении ($\lambda=1,93728$ нм). Состав примесей устанавливали методом рентгенофлуоресцентного анализа на приставке с энергодисперсионным детектором к дифрактометру Дифрей 401 (Россия). Содержание и составы СГ-наполнителей определяли оптической атомно-эмиссионной спектроскопией (АЭС) с индуктивно связанной плазмой на приборе iCAP-6500 DUO (Великобритания). Дифференциальный термоанализ проводили на дериватографе NETZSCH STA 409 PC/PG (Германия) с квадрупольным масс-спектрометром (ДМС-анализ); параллельно фиксировали изменение массы (ТГ), тепловые эффекты процессов в образце, и масс-спектрометрически (МСА) были проанализированы выделяющиеся газообразные продукты. Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) фиксировалось на дифрактометре КРМ-1 (Россия). Микрофотографии получены электронным микроскопом JEOL JEM 2100 (Япония). Пористость структуры исследовали газовым анализатором ASAP 2020 «Micromeritics». Емкость измеряли методом циклической вольтамперометрии на потенциостате Parstat 4000A (Princeton Applied Research, USA) в интервале от -1 В до 1 В в растворе электролита 6 М КОН. МУНТ исследовали в симметричных ячейках, НСК – в асимметричных ячейках (рабочий электрод на основе НСК, противоэлектрод – исходная матрица). Емкость измеряли по площади, ограниченной кривыми ЦВА:

$$C_{\text{яч}} = \int I(U) dU / m v \Delta V, \quad (1)$$

$$C_{\text{эл}} = C_{\text{яч}} C_0 / (C_0 - C_{\text{яч}}), \quad (2)$$

$$C_{эл} = 2C_{яч}, \quad (3)$$

где $C_{яч}$ – емкость электродной ячейки; $C_{эл}$ – емкость НСК-электрода; C_o – емкость противозэлектрода, v – скорость развертки потенциала.

Третья глава описывает результаты исследований характеристик МУНТ и влияние на них функционализации методом озонирования. На рисунке 1 (а-г) видно, что МУНТ и МУНТ-f представляют собой пучки, составленные переплетениями трубок с разной толщиной стенок.

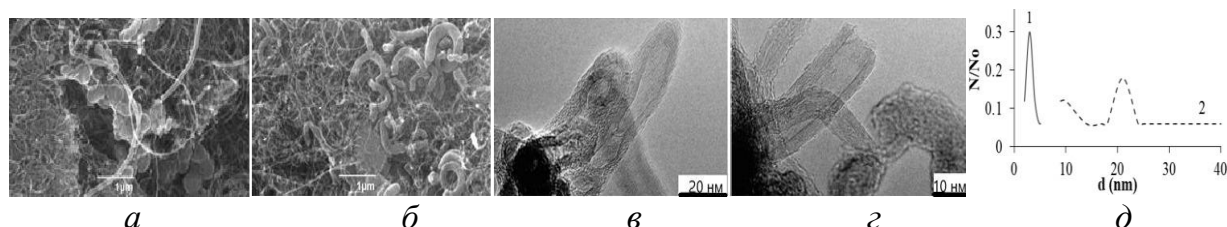


Рисунок 1 –РЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) МУНТ (а, в) и МУНТ-f (б, г); (д) распределение диаметров каналов (1), и внешних диаметров (2) МУНТ

Выполненные на основе анализа 55 изображений измерения параметров трубок позволили построить распределения по размерам внешних диаметров трубок и диаметров каналов (рисунок 1). Согласно этому толщина стенок нанотрубок составляет от 2-3 до 12 нм; стенки сформированы из 4-12 слоев.

CNHO-анализ показал наличие в МУНТ сорбированного кислорода 0,8 масс. %; а при озонировании содержание O_2 возрастает до 1,4 масс. %. Исследование методом ТГ также показали уменьшение массы при нагреве образца МУНТ-f, превышающее потерю массы МУНТ ~ на 0,4 масс. % (рисунок 2 а), что сопоставимо с данными CNHO-анализа по количеству введенного O_2 .

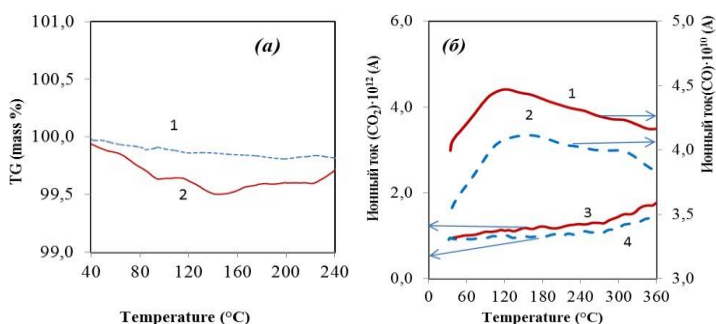


Рисунок 2 – Кривые ТГ (а) и МСА (б) МУНТ (1 а, 2, 4 б), МУНТ-f (2 а, 1, 3 б)

Выделяющимися при этом продуктами, согласно МСА, являются CO_2 и CO (рисунок 2 б), при этом процесс десорбции протекает при 100-200 °С. Следовательно, как естественно сорбированный, так и введенный при озонировании O_2

хемосорбирован на поверхности МУНТ и, будучи химически связанным с углеродом,

удаляется при термодесорбции в виде оксидов углерода.

Форма ЦВА-кривых для симметричных ячеек с электродами из МУНТ близка к прямоугольной, что говорит о накоплении заряда в основном в ДЭС на границе раздела электрод/электролит, а для ячеек с МУНТ-f в области потенциалов ($\pm 0,7-0,9$) в анодном и катодном полуциклах видны псевдоемкостные пики, указывающие на накопление заряда при протекании Red/Ox-процессов с участием кислородосодержащих групп на поверхности МУНТ (рисунок 3).

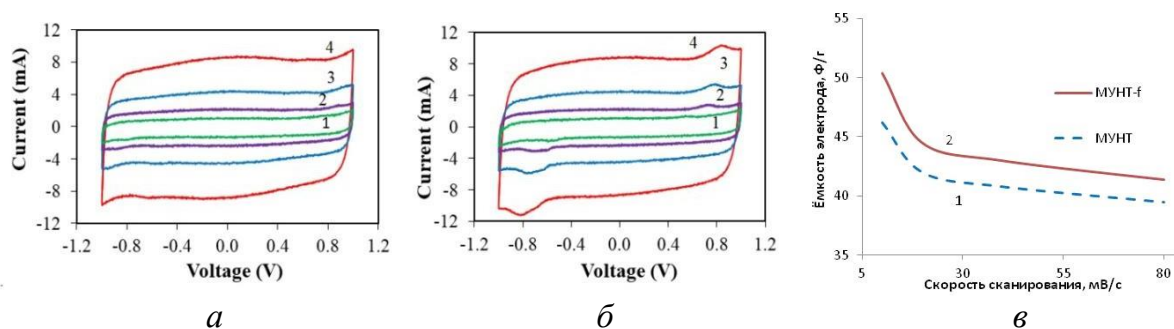


Рисунок 3 –ЦВА-кривые симметричных ячеек с электродами из МУНТ (а) и МУНТ-f (б) при скоростях сканирования 1 – 10 мВ/с, 2 – 20 мВ/с, 3 – 40 мВ/с, 4 – 80 мВ/с; (в) – зависимости C от v для МУНТ (1) и МУНТ-f (2)

При анализе зависимости C от v (рисунок 3 в) были отмечены 2 области. При v выше 20 мВ/с отмечается пологий участок кривой, указывающий на слабую зависимость C - v . Это связано с безынерционностью накопления в этих условиях электрического заряда в ДЭС, протекающего на границе раздела электрод/электролит и не требующего длительного времени поляризации. При v до 20 мВ/с значения C и зависимость C - v превышают значения, получаемые при высоких скоростях, что вызвано определяющим вкладом псевдоемкостной составляющей, вызванной Red/Ox-процессами, не успевающими пройти при высоких скоростях развертки. Функционализация увеличивает C на 10 масс. %, что не столь значительно, но усложняет синтез.

В четвертой главе представлены результаты исследования НСК на основе МУНТ, наполненных НЧ ИГ и СГ $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Выбор наполнителей для МУНТ был сделан на основе опубликованных научных работ. Так, в кандидатской диссертации Воропай А.Н. введение гидроксида никеля в высокопористую матрицу Carbonizat, привело к снижению электроемкостных характеристик на ~15- 17 Ф/г. Наша матрица не столь высокопористая, в связи с чем и была выбрана нами в качестве модельной для рассмотрения ее в качестве подложки. Введение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ во всех введенных количествах гидроксида (10, 20, 40 масс. %) снижает электроемкостные свойства матрицы Carbonizat. Однако блокировка пор матрицы наиболее сильно проявляется при содержании 40 масс. %. В связи с этим, представляло интерес провести анализ возможности увеличения ресурса матрицы, имеющей более простую морфологию (МУНТ и МУНТ-f), и содержащую меньшие количества ИГ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 1, 5, 10 и 20 масс. %. Также нами были рассмотрены НСК, содержащие ИГ $\text{Co}(\text{OH})_2$ в тех же количествах. Представляло интерес увеличение электроемкости НСК за счет введения в СГ т.к. в литературе представлены электродные материалы на аэрогеле со смешанными оксидами кобальта и никеля, дающие совместно NiCo_2O_4 , повышающий электроемкостные свойства за счет псевдоемкости. Было рассмотрено влияние содержания и состава СГ на подложке из МУНТ, чтобы отследить возможность проявления синергетического эффекта в гибридном материале.

Сравнение микрофотографий МУНТ и НСК на их основе (рисунок 4) показало, что введение СГ-наполнителя, не влияет на форму и размер трубок.

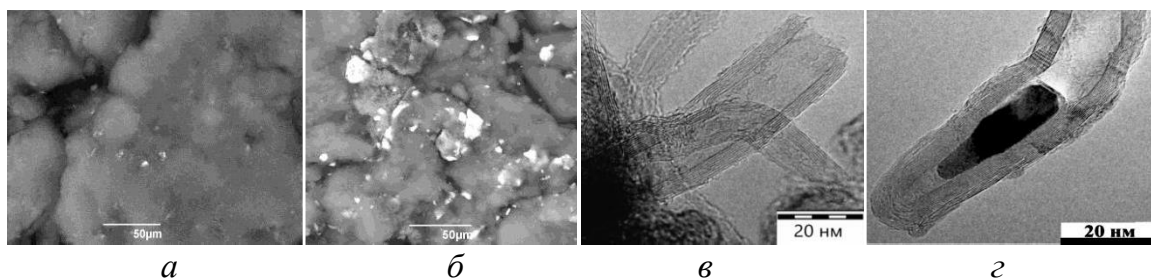


Рисунок 4 – РЭМ (а, б) и ПЭМ (в, з) МУНТ (а, в) и НСК с 5 масс. % СГ $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ (б, з)

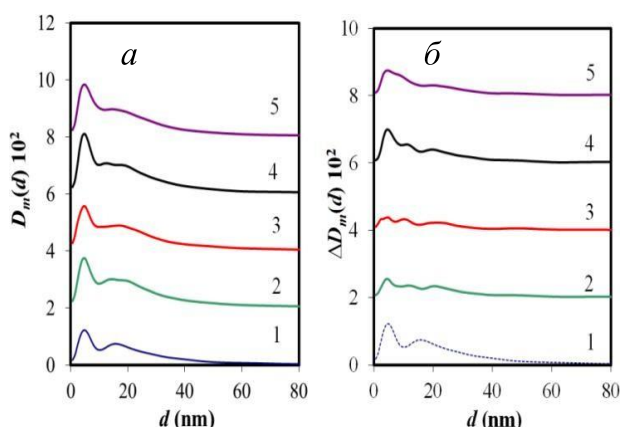


Рисунок 5 – Массовые ФРНР для МУНТ(1) и НСК (2, 3, 4, 5) с 1, 5, 10, 20 масс. % СГ: простая (а) и разностная функции (б)

Усиливаются интенсивности 2-х основных мод, в области больших размеров появляются еще 2-3 моды, что естественно отнести к рассеянию излучения на СГ-агрегатах на внешней поверхности МУНТ. Заметно декорирование пор размером 3-8 нм, относящееся к каналам МУНТ.

На рисунке 6, представляющем распределения пор по размерам, заметно уменьшение объема микропор введенным СГ, и частичная блокировка каналов МУНТ. Введение СГ также приводит к частичной блокировке мезопор в сплетениях трубок и вместе с тем к формированию новых пор в агрегатах СГ.

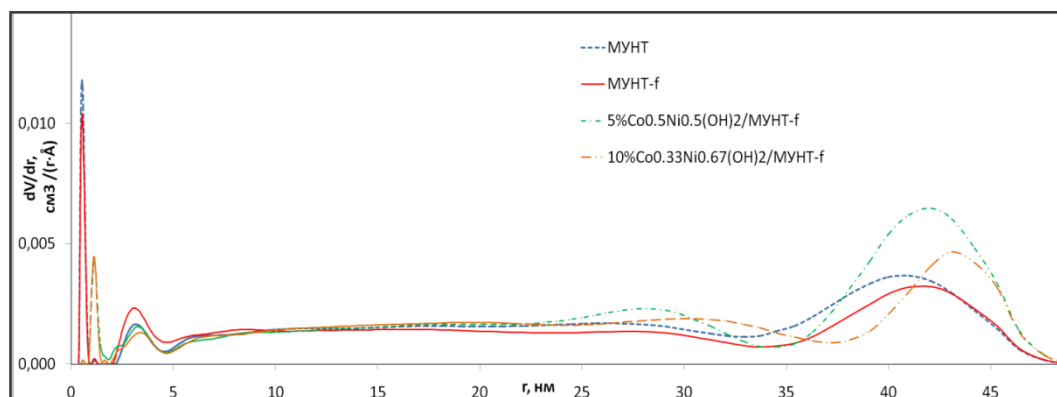


Рисунок 6 – Распределения пор по размерам для МУНТ, МУНТ-f, НСК 5 масс. % $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$ и 5 масс. % $\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$

Сопоставление результатов ПЭМ, МУРР и сорбометрии дает основание отнести неоднородности в области 4-8 нм к НЧ в каналах, а в области 12-18 нм и более – к НЧ на наружной поверхности трубок и их агрегатам.

Результаты РФЛА (рисунок 7) показывают присутствие в НСК Cl, Ca, Cr в незначительных количествах, соответствующих МУНТ.

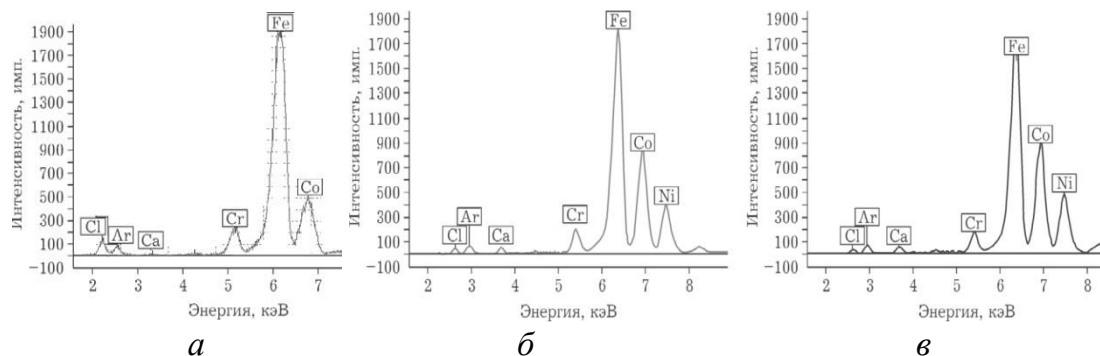


Рисунок 7 – РФЛА спектры МУНТ (а), НСК $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2$ /МУНТ 1 (б) и 5 масс. % (в)

Побочный продукт осаждения СГ (NaCl) практически удаляется на стадиях промывки. Результаты АЭС (таблица 1) показали соответствие во всех рассмотренных НСК соотношений Ni и Co с заложенными при синтезе и некоторое общее занижение их содержания в НСК.

Таблица 1 – АЭС анализ МУНТ и НСК

Образец	Co, масс. %	Ni, масс. %	Fe, масс. %	Mo, масс. %
МУНТ-f	$0,12 \pm 0,06$	—	$0,15 \pm 0,01$	$0,060 \pm 0,004$
1 % $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2$ /МУНТ-f	$0,61 \pm 0,06$	$0,53 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$	Концентрация ниже предела определения
5 % $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2$ /МУНТ-f	$1,69 \pm 0,03$	$1,48 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,02$	
10 % $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2$ /МУНТ-f	$1,70 \pm 0,04$	$1,32 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,01$	

Результаты РФА (рисунок 8) показывают, что наблюдаемые в РЭМ НЧ СГ на поверхности МУНТ являются агрегатами, состоящими из нанокристаллитов, размеры которых, оцененные по уширению рефлексов в области $40-50^\circ$, не превышают 10 нм, что лежит в области размеров каналов трубок.

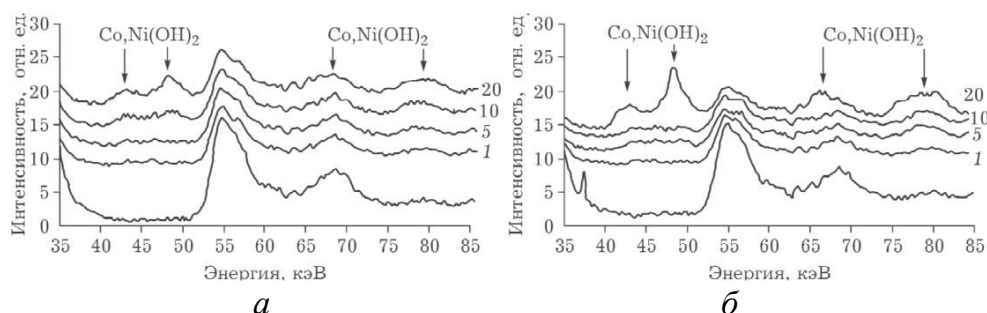


Рисунок 8 – Дифрактограммы МУНТ (а) и МУНТ-f (б) и НСК $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2$ /МУНТ (а) и $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ /МУНТ-f (б) с указанными содержаниями СГ-наполнителя

Наблюдается нетривиальный эффект влияния функционализации С-матриц – укрупнение кристаллитов СГ и их анизотричность. Данные о морфологии НСК позволяют выделить по степени доступности электролиту четыре вида поверхности: 1) каналы и внешние стенки МУНТ, позволяющие накапливать емкость по ДЭС-механизму, 2) поверхность НЧ наполнителя, расположенных в каналах трубок, 3) внешняя поверхность гидроксидных агрегатов, сформированных на МУНТ, 4) поверхность пор в агрегатах СГ.

На ЦВА-кривых НСК со СГ (рисунок 9 а) отмечаются псевдоемкостные пики в области потенциала $\pm 0,6-0,9$ В, обусловленные Red/Ox-реакциями (4-6).

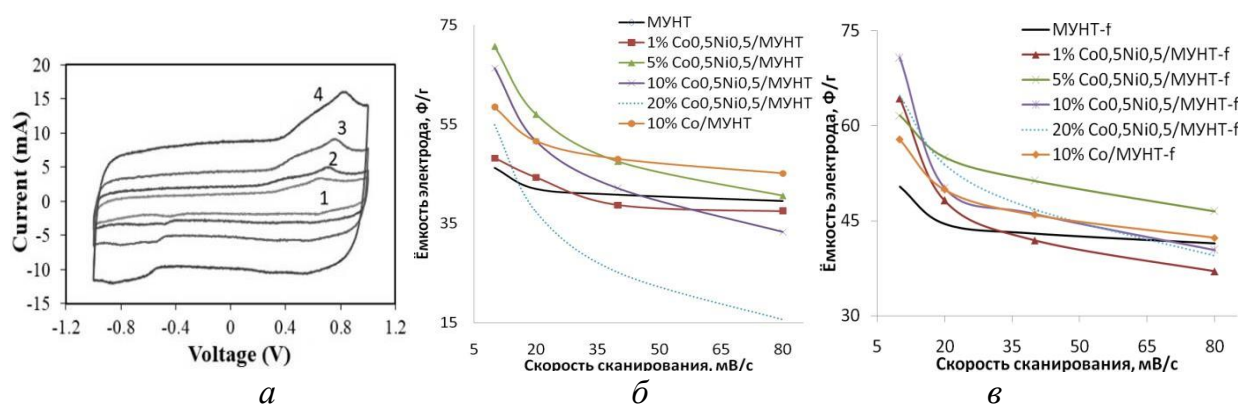
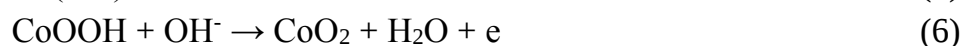
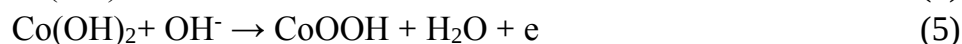
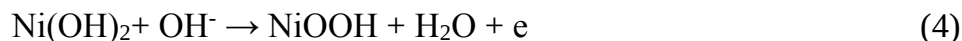


Рисунок 9 – ЦВА-кривые асимметричных ячеек с электродами из МУНТ и НСК 5 масс. % Co_{0.5}Ni_{0.5}(OH)₂/МУНТ (а). Зависимости C-v для МУНТ (б), МУНТ-f (в) и НСК

Потенциалы данных реакций были найдены в литературе и переведены в значения, соответствующие нашему расположению кислородной ветки. В связи с этим, при рассмотрении ЦВА-кривых для НСК (рисунок 9) окислительно-восстановительные пики реакции (4) для гидроксида никеля должны наблюдаться в областях 0,837 В и 0,745 В. А реакция 5, окислительно-восстановительный пик для которой лежит в области -0,054 В относительно ртутно-оксиднортутного электрода для наших условий должен находиться в области $\sim 0,396$ В. Реакция 7, окислительно-восстановительный пик для которой находится в области 0,254 В, в наших условиях, при необходимом смещении на 0,45 В, должен находиться в области 0,704 В. Эти значения близки с потенциалами реакций для гидроксида никеля 0,837 В и 0,745 В. Таким образом т.к. эти пики находятся приблизительно в одной области то они являются слаборазрешенными.

Зависимость C-v для НСК (рисунок 9 б, в) наблюдается во всей области скоростей, т. к. реализуются Red/Ox-реакции с набором скоростей, протекающих на разных по доступности электролиту участках поверхности и при этом накопление заряда лимитируется диффузией OH⁻ в электролите. При высоких v заряд накапливается за счет ДЭС на непокрытых СГ участках поверхности МУНТ и электрохимической составляющей Red/Ox-реакций на внешней поверхности агрегатов СГ. При низких v все более заметен вклад диффузионно-контролируемых Red/Ox-процессов на менее доступных поверхностях. Анизотричность, вызванная

функционализацией МУНТ, приводит к формированию анизометричных кристаллитов СГ, размеры которых растут с увеличением содержания наполнителя. Осаждение пластинчатых кристаллитов развитой гранью на поверхности МУНТ-*f* улучшает контакт и емкость НСК. При малых содержаниях СГ в НСК (1 масс. %) вклад pseudocapacitive составляющей при низких скоростях сканирования незначителен и возрастает лишь с увеличением содержания СГ. В области высоких скоростей *C-v* зависимость выражена слабо, уменьшение емкости связано с частичной блокировкой пор МУНТ (рисунок 10). Оптимальными являются НСК с 5-10 масс. % СГ, их емкость 70,7 Ф/г, что выше МУНТ на 40 масс. %.

Исследование НСК $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ со СГ 1:2, 1:4, 2:1, 4:1

На НСК с оптимальным содержанием СГ (10 масс. %) было рассмотрено влияние варьирования состава СГ. Согласно литературным данным при получении СГ в аналогичных условиях при содержании $\text{Ni}(\text{OH})_2$ более 50 масс. % образуется твердый раствор (ТР), а при меньшем – двухфазная гетерогенная система.

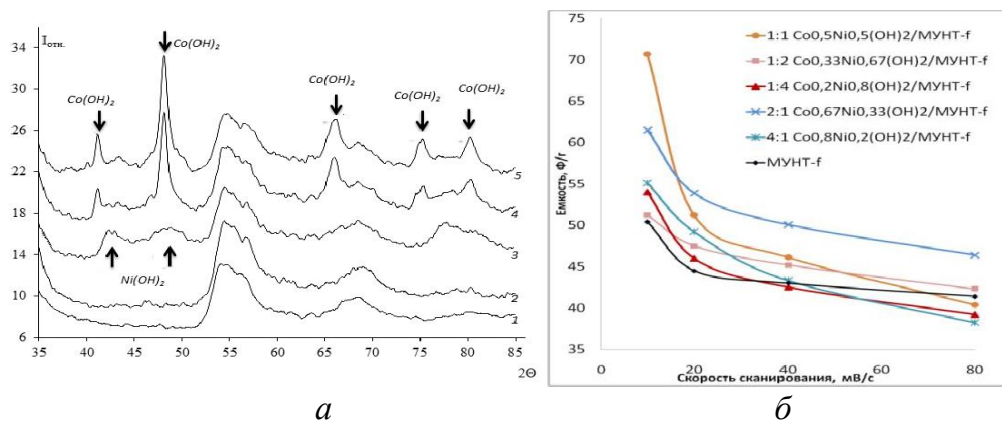


Рисунок 11– (а) Дифрактограммы МУНТ-*f* (1) и $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-}f$ со СГ: 2 – 1:4, 3 – 1:2, 4 – 2:1, 5 – 4:1; (б) – зависимости *C* от *v* для МУНТ-*f* и НСК при 10 масс. % СГ

При высоких содержаниях $\text{Co}(\text{OH})_2$ рефлексы соответствуют двухфазной системе – интенсивные, узкие пики, отвечающие кристаллам, богатым $\text{Co}(\text{OH})_2$ размерами десятки нанометров и большей рассеивающей способностью, и менее интенсивные пики, соответствующие ТР, богатым $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Характер влияния состава СГ на *C* зависит от скорости сканирования (рисунок 11 б). При высоких скоростях, для области формирования гидроксидов в виде ТР, *C* возрастает

симбатно содержанию $\text{Co}(\text{OH})_2$. При малых скоростях, для области ТР зависимость имеет тот же вид, а в области двухфазности гидроксидов электроемкость возрастает симбатно доле ТР с предельным содержанием $\text{Co}(\text{OH})_2$.

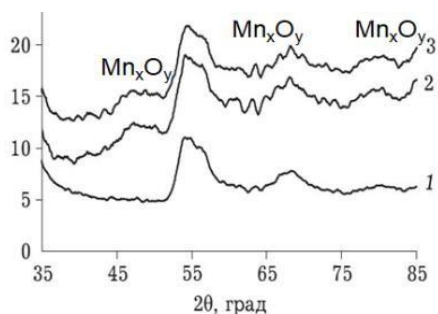


Рисунок 12 – дифрактограммы:
1 – МУНТ-f; 2 – НСК с Mn_xO_y 5
%, 60 °С; 3 – при 80 °С

В пятой главе рассмотрены НСК, полученные восстановлением МУНТ-f матрицей водных растворов KMnO_4 при температурах 60 и 80 °С с содержащим Mn_xO_y 2, 5 и 10 масс. %.

На дифрактограммах НСК (рисунок 12) наблюдаются широкие рефлексы в области 44–53°, около 60° и 63°. Интенсивность рефлекса матрицы при 53–57° уменьшается, при этом наблюдается увеличение интенсивности широкого рефлекса матрицы при 65–70°, с проявлением пиков Mn_xO_y .

Результаты элементного анализа (таблица 2) показали, что содержание марганца в НСК соответствует соотношению, заданному при синтезе. Количество примесей как в МУНТ, так и в НСК на ее основе, не превышает 0,2 масс. %.

Таблица 2 – Результаты элементного анализа МУНТ и НСК

Элемент	МУНТ-f	$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-f}$ 2 %, 60°С	$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-f}$ 10%, 60°С
Mn	–	2,2±0,2%	11,7±0,2%
Co	0,12±0,1 %	0,07±0,01%	0,12±0,01%
Fe	0,15±0,1 %	0,12±0,01%	0,19±0,01%
Mo	0,06±0,01%	0,04±0,01%	0,04±0,01%

Результаты сорбционной порометрии (рисунок 13) показали, что введение оксида марганца приводит к блокировке микропор, пропорциональной введенному количеству оксида, и уменьшению объема мезопор-каналов трубок ввиду частичной блокировки их оксидным наполнителем.

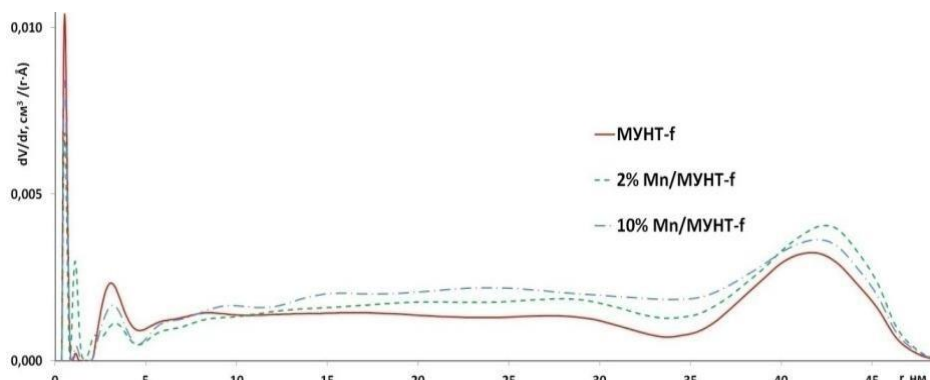


Рисунок 13 – Распределения пор по размерам в области микро- и мезопор для МУНТ-f и НСК 2 масс.% $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-f}$ и 10 масс. % $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-f}$

Происходит увеличение объема более крупных пор в возросших по размерам, согласно МУРР, агрегатах наполнителя и наблюдается увеличение общего объема мезопор и их среднего размера, сопоставимое с результатами МУРР. Профили рассеяния излучения НСК схожи с профилями МУНТ, но их интенсивность выше

(рисунок 14), что свидетельствует о заполнении внутриканальной области трубок НЧ оксида и о покрытии внешней поверхности слоем НЧ.

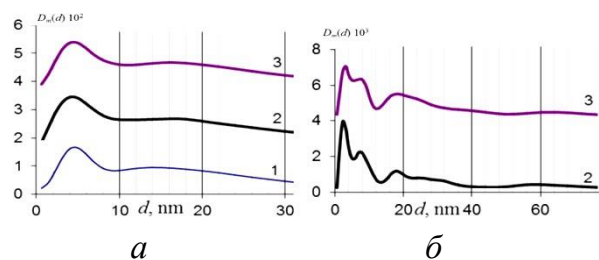


Рисунок 14 – ФРНР (а) и разностные функции (б). Кривая 1 – МУНТ-*f*; НСК 5% Mn_xO_y /МУНТ-*f*, полученные при 60 °С и 80°С (кривые 2 и 3)

Анализ ФРНР показал два пика. Первый, узкий, с максимумом около 5 нм, соответствует среднему значению диаметра канала трубок, второй, широкий – от 10 до 30 нм, с максимумом около 15 нм – диаметру самих трубок. Усиление интенсивностей экстремумов на ФРНР для НСК сопровождается появлением новой структуры.

Предположительно на поверхности каналов МУНТ при введении оксидов формируется наноразмерные квази пленки. А максимумы в области 20 нм связаны с формированием слоев Mn_xO_y на внешних стенках МУНТ и проявлением подобной структуры на ФРНР. Сорбометрией и МУРР установлено, что введение Mn_xO_y приводит к блокировке микропор (пропорционально его количеству), уменьшению объема отвечающих каналам трубок мезопор – ввиду формирования в каналах квази пленок – и образованию агрегатов наполнителя на поверхности МУНТ.

На ЦВА-кривых НСК просматриваются не менее 2-х псевдоемкостных участков рисунок 15 а, б, вызванных протекающими электродными реакциями.

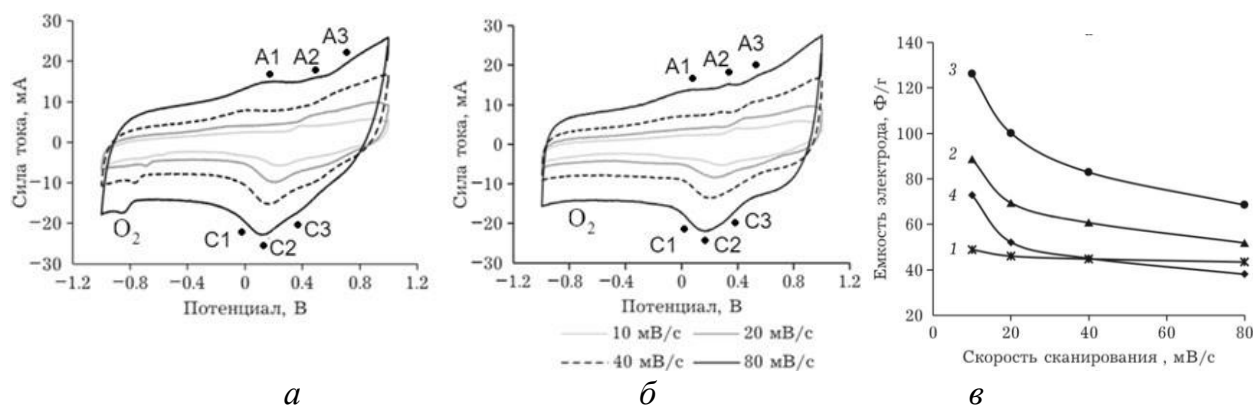
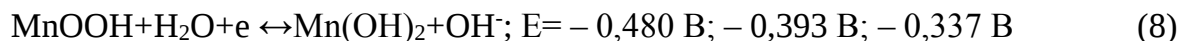
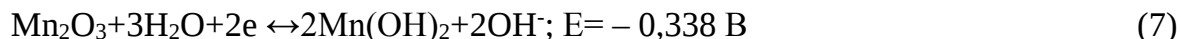


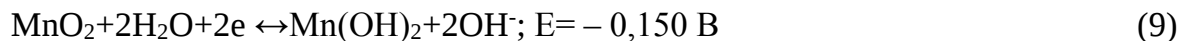
Рисунок 15 – ЦВА-кривые ассиметричных ячеек с рабочими электродами из 5 масс.% Mn_xO_y /МУНТ, полученных при 60 °С (а) и 80 °С (б) и МУНТ; (в) – зависимость *C* от *v*. Кривая 1 – электроемкость электродов на основе МУНТ-*f*; 2-4 – электроемкость НСК-электродов в ячейках с НСК с Mn_xO_y 2, 5 и 10 масс. % (кривые 2, 3 и 4) 60 °С

Пики, отмеченные символом (●) обозначают Red/Ox-реакции соединений марганца, а обозначения С и А указывают окислительно-восстановительные ветки (С – catode, А – anode). Несмотря на различность в условиях проведения анализа, расположение окислительно-восстановительных пиков относительно друг друга остаются неизменными. Согласно диаграммам Пурбе, при использовании водного электролита в положительной области потенциала будет выделяться O_2 , а в отрицательной H_2 . В соответствии со справочными данными, судя по положению O_2 -ветви потенциалы в реально наблюдаемых условиях должны быть смещены на

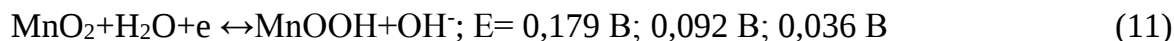
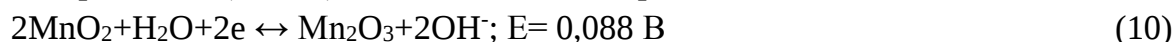
0,4 В относительно табличных данных. Базируясь на литературных данных два первых пика на анодной ветке (А1 и А2) вызваны переходом в $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Т. о. пик А1/С1 (~0,2 В) должен быть обусловлен переходом через реакции 7 или 8.



А второй пик А2 переходом переходом в $\text{Mn}(\text{IV})$ через реакцию 9.



Редокс пара А3/С3 (~0,6 В) может объясняться реакциями 10 и 11.



Несмотря на то, что в НСК содержится в первую очередь оксид марганца (IV), т.к. является наиболее стабильным его оксидом, он успевает перейти в соединения $\text{Mn}(\text{III})$. Группа пиков С1-С3 слабо разрешенная и сливается в один большой пик.

На кривых зависимостей $C-v$ (рисунок 15 б, в) наблюдается увеличение емкости НСК, обусловленное псевдоемкостной составляющей, вызванной реакциями 7-9. Зависимость C от v наблюдается на протяжении всего интервала скоростей, что вызвано либо изменением вклада электродных реакций при варьировании скорости, либо наличием в НСК участков с различной доступностью для электролита. Результаты МУРР и сорбометрии указывают на существование таких участков. Оптимальная концентрация оксида в НСК – 5 масс. %. (температура синтеза 60 °С). Уменьшение C при больших концентрациях при высоких скоростях (рисунок 15 в, кривая 4) вызвано блокировкой поверхности трубок и мезопор в пучках МУНТ наполнителем, а в области малых скоростей (рисунок 15 в, кривая 2) – уменьшением объема пор в агрегатах наполнителя.

Сравнение электрохимических свойств НСК на основе МУНТ

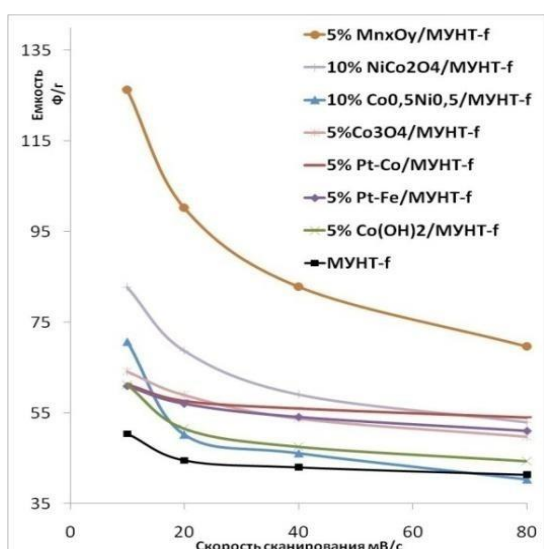


Рисунок 16 – Зависимости $C-v$ для НСК

Проведено сравнение установленных в настоящей работе электрохимических характеристик НСК на основе МУНТ, наполненных Mn_xO_y , ИГ $\text{Co}(\text{OH})_2$, СГ $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$, и характеристик НСК на основе МУНТ, полученных ранее в других работах (рисунок 16) в рамках общего исследования. Результаты позволяют рассмотреть особенности морфологии НСК при варьировании типов наполнителей МУНТ и установить предельную (максимальную) возможность увеличения ее электроемкости.

Наибольшее увеличение емкости наблюдается при введении Mn_xO_y 5 масс. %.

Различная зависимость $C-v$, что объясняется различным вкладом Red/Ox-реакций с участием наполнителей и морфологическими особенностями НСК.

Заключение

В результате выполнения диссертационной работы были сформированы следующие выводы:

1. Проведена характеристика МУНТ, разработаны методики получения и установлены условия формирования на основе МУНТ рентгенографически чистых НСК, наполненных $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ и Mn_xO_y , с наиболее высокими параметрами пористой структуры.

2. Изучена морфология НСК $\text{Co}_x(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ и $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ и на основе полученных данных и результатов электрохимических экспериментов установлены по степени доступности электролита 4 вида поверхности НСК: поверхность МУНТ (внешняя и каналов трубок), поверхность НЧ наполнителя, расположенных в каналах трубок, внешняя поверхность гидроксидных агрегатов, поверхность пор в агрегатах. Установлено блокирование части пор матрицы, наиболее ярко выраженное при высоких (более 10%) концентрациях СГ наполнителя.

3. Установлено, что накопление электрического заряда электродами на основе МУНТ происходит при скоростях сканирования потенциала выше 20-22 мВ/с в основном в ДЭС; при меньших скоростях – на МУНТ-электродах вследствие осуществления электрохимических реакций с участием поверхностных групп; (функционализация поверхности МУНТ озоном увеличивает электроемкость в последнем случае). На НСК электродах электроемкость накапливается при малых скоростях за счет Red/Ox-реакций, а при высоких скоростях за счет ДЭС и быстро протекающих Red/Ox-реакций на легкодоступных участках НЧ наполнителя.

4. Изучение зависимостей электроемкости электродов на основе НСК $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ и $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ от скорости сканирования потенциала, содержания гидроксидов в НСК, состава СГ и функционализации поверхности матрицы позволило установить: оптимальные содержания увеличивающих емкость СГ-наполнителей 5-10 масс.%, при превышении которых наблюдается уменьшение емкости, в том числе ниже емкости МУНТ; характер влияния состава СГ в оптимизированных по содержанию наполнителей НСК зависит от скорости развертки потенциала и при высоких скоростях для области формирования гидроксидов в виде ТР электроемкость возрастает симбатно содержанию $\text{Co}(\text{OH})_2$, при малых скоростях для области ТР имеет тот же вид, а в области двухфазности гидроксидов возрастает симбатно доле ТР с предельным содержанием $\text{Co}(\text{OH})_2$ (около 50%). Максимально достигнутые эффекты увеличения емкости НСК относительно МУНТ: 16-19% в области высоких скоростей (5 масс. % наполнителя $\text{Co}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$), 40 масс. % в области малых скоростей (10 масс. % $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$).

5. Электроемкость НСК $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$ зависит от скорости сканирования потенциала во всем рассмотренном интервале скоростей, что характерно для фарадеевских процессов, с практическим совмещением кривых $C-v$ для НСК различных составов при трансляции по оси ординат, что объясняется слабой

блокировкой мезопор МУНТ НЧ агрегатами оксида марганца (согласно данным сорбометрии), и в целом, равнодоступностью поверхности НСК для электролита. Для НСК, содержащих оксид марганца зависимость $C-v$ проявляется во всем диапазоне скоростей.

6. Формирование НЧ Mn_xO_y при восстановлении раствора $KMnO_4$ на поверхности МУНТ приводит к повышению емкости НСК за счет электрохимических реакций во всем интервале скоростей сканирования. Оптимальным является состав 5 масс. % $Mn_xO_y/МУНТ$, полученный при 60 °С, емкость которого выше в 2,7 раз относительно МУНТ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, индексируемых международными базами данных Scopus или Web of Science

1. Larichev T.A. New Method for Preparation of Nanostructured Composites Based on Porous Carbon Materials to Use as Supercapacitor Electrodes / T.A. Larichev, N.M. Fedorova, Yu.A. Zakharov, G.Yu. Simenyuk, V.M. Pugachev, V.G. Dodonov, **E.V. Kachina** // Chemistry for Sustainable Development. – 2017. – V. 25, № 6. – P. 581-586.

2. Larichev T.A. Synthesis of a Carbon/ $NiCo_2O_4$ Electrode Material for a Supercapacitor by Thermal Decomposition of Mixed Cobalt–Nickel Hydroxides / T.A. Larichev, N.M. Fedorova, Yu.A. Zakharov, G.Yu. Simenyuk, V.M. Pugachev, V.G. Dodonov, **E. V. Kachina**, E. S. Mihailova // Chemistry for Sustainable Development. – 2018. – V. 26, № 6. – P. 619-624.

3. Zakharov Yu.A. Nanostructured Composites Based on Highly Porous Carbon Matrixes Filled with Cobalt and Nickel Hydroxides / Yu.A. Zakharov, **E. V. Kachina**, N.M. Fedorova, T.A. Larichev, G.Yu. Simenyuk, V.M. Pugachev, V. G. Dodonov // Chemistry for Sustainable Development. – 2018. – V. 26, № 6. – P. 627-635.

4. Zakharov Yu.A. Morphology and Electrochemical Properties of Nanostructured Composite $Co_xNi_{(1-x)}(OH)_2/MCNT$ Based on Carbon Nanotubes / Yu.A. Zakharov, **E.V. Kachina**, N.M. Fedorova, T.A. Larichev, G.Yu. Simenyuk, V.M. Pugachev, V. G. Dodonov, E.Yu. Zaytseva, D.G. Yakubik, E.S. Mikhailova // Chemistry for Sustainable Development. – 2019. – V. 26, № 6. – P. 590-597.

5. Simenyuk G.Yu. Influence of the Conditions for Obtaining Nanocomposite Electrode Materials $Mn_xO_y/MCNT$ on their electrocapacity characteristics / G.Yu. Simenyuk, Yu.A. Zakharov, **E.V. Kachina**, V.M. Pugachev, V.G. Dodonov // Chemistry for Sustainable Development. – 2019. – V. 27, № 6. – P. 633-642.

6. Захаров Ю.А. Морфология и электроемкостные характеристики наноструктурированных композитов $Mn_xO_y/МУНТ$ / Ю.А. Захаров, Г.Ю. Сименюк, **Е.В. Качина** // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57, № 5. – С. 512-522.

7. Zakharov Y.A. Multiwalled Carbon Nanotubes: Matrix Nanostructured Composites as Electrode Materials for Supercapacitors / Y.A. Zakharov, G.Y. Simenyuk, **E.V. Kachina**, V.M. Pugachev, V.G. Dodonov, D.G. Yakubik, T.O. Trosnyanskaya, Z.R. Ismagilov // Energy Technology. – 2021. – Vol. 9, № 6. – P. 2100449.

Публикации в сборниках трудов конференций

8. Сименюк Г.Ю. Использование процессов разложения азидов в пористой углеродной матрицы для создания нанокompозитного электродного материала / Г.Ю. Сименюк, Ю.А. Захаров, Н.М. Федорова, **Е.В. Качина**, Т.А. Ларичев, В.М. Пугачев, В.Г. Додонов // Международный Российско-Казахстанский симпозиум: сб. тез. докл. – Кемерово: ФИЦ ИУХМ СО РАН, 2018. – С. 88.

9. **Качина Е.В.** Нанокompозитные электродные материалы для СК на основе пористых углеродных матриц, полученных из природных углей / Е.В. Качина, Ю.А. Захаров, Н.М. Федорова // Международный Российско-Казахстанский симпозиум: сб. тез. докл. – Кемерово: ФИЦ ИУХМ СО РАН, 2018. – С. 48.

10. Сименюк Г.Ю. Гибридные электродные материалы на основе Mn_xO_y и МУНТ / Г.Ю. Сименюк, **Е.В. Качина**, Ю.А. Захаров // Международный Российско-Казахстанский Симпозиум. – Кемерово: ФИЦ ИУХМ СО РАН, 2019. – С. 51.

11. Захаров Ю.А. Морфология и электрохимические свойства нанокompозитного электродного материала $xNi(OH)_2 \cdot yCo(OH)_2/CNT$ на основе углеродного волокна / Ю.А. Захаров, **Е.В. Качина**, Н.М. Федорова // Международный Российско-Казахстанский Симпозиум. – Кемерово: ФИЦ ИУХМ СО РАН, 2019. – С. 26.

12. **Качина Е. В.** Наноструктурированные композиты на основе углеродных материалов, наполненные $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ / Е. В. Качина // Развитие. – Кемерово: ФИЦ ИУХМ СО РАН, 2019. – С. 126-132.

13. Захаров Ю. А. Углеродматричные наноструктурированные композиты, наполненные продуктами термораспада азидов переходных металлов / Ю. А. Захаров, Н. М. Федорова, Т. А. Ларичев, **Е. В. Качина** // Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам: материалы III Всероссийской конференции с международным участием – Новосибирск: НГУ, 2019. – С. 118.

14. Захаров Ю. А. Углеродматричные наноструктурированные композиты, наполненные гидроксидами переходных металлов / Ю. А. Захаров, **Е. В. Качина**, Т. А. Ларичев // Горячие точки ХТТ: материалы III Всероссийской конференции с международным участием: тезисы докладов. – НГУ, 2019. – С. 117.

15. Захаров Ю.А. Наноструктурированные композиты на основе МУНТ, наполненные гидроксидами Co и Ni / Ю.А. Захаров, Н.М. Федорова, Т.А. Ларичев, **Е.В. Качина** // Проблемы и перспективы современной научной мысли: Сборник тезисов Международной конференции. – Кемерово: КемГУ, 2020. – С. 21.

16. Захаров Ю. А. Морфология и электроемкостные характеристики наноструктурированных композитов $Mn_xO_y/МУНТ$ / Ю.А. Захаров, **Е.В. Качина**, Т.А. Ларичев // Фундаментальные и прикладные науки в развитии общества и технологий: Сборник тезисов Международной конференции. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2020. – С. 16.