

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

На правах рукописи



Качина Екатерина Викторовна

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

Специальность

1.4.4 - Физическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор
Захаров Юрий Александрович

Кемерово 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Суперконденсаторы.....	11
1.2. Углеродные материалы для НСК типа $Me_xO_y(Me(OH)_2)/Substrate$	13
1.3. Электрохимически активные наполнители суперконденсаторов.....	20
1.4. Методики получения НСК и их свойства.....	23
Глава 2. Методика исследования.....	39
2.1. Нанотрубки, используемые в качестве матрицы	39
2.2. Методика функционализации углеродных нанотрубок.....	39
2.3. Методика синтеза НСК.....	40
2.3.1. Методика синтеза НСК ИГ и СГ $Co_xNi_{(1-x)}(OH)_2/МУНТ$	40
2.3.2. Методика синтеза НСК $Mn_xO_y/МУНТ$	42
2.4. Методы исследования НСК	43
2.4.1. Рентгенографические методы исследования	43
2.4.2. Оптическая атомно-эмиссионная спектроскопия.....	45
2.4.3. Термический анализ. Дифференциальный термический анализ	46
2.4.4. Определение пористой структуры методом сорбции-десорбции азота	47
2.4.5. Электронная микроскопия	48
2.4.6. Циклическая вольтамперометрия.....	49
Глава 3. Влияние функционализации МУНТ на их характеристики.....	52
3.1. Влияние функционализации на морфологию МУНТ	52
3.2. Влияние функционализации на электрохимию МУНТ	57
3.3. Выводы по главе 3.....	59
Глава 4. НСК на основе МУНТ, наполненных ИГ и СГ $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$	60
4.1. НСК, наполненные ИГ $Co(OH)_2/МУНТ$, $Ni(OH)_2/МУНТ$	62
4.2. НСК, наполненные $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ с соотношением СГ 1:1	64
4.3. НСК, наполненные $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ с различным соотношением СГ	79
4.4. Выводы по главе 4.....	87

Глава 5. НСК на основе МУНТ, наполненных Mn_xO_y.....	89
5.1. Определение оптимальных условий синтеза НСК, наполненных Mn_xO_y ..	89
5.2. Сравнение электрохимических свойств полученных НСК	101
5.3. Выводы по главе 5.....	103
Заключение.....	104
Список сокращений и условных обозначений	106
Список литературы.....	107

Введение

Актуальность исследования. В последние годы ведутся активные исследовательские работы по созданию прототипов устройств низковольтной электроники и электротехники с использованием наноструктурированных материалов. По некоторым оценкам, в скором будущем в области электроэнергетики будет потребляться свыше десяти процентов, производимых в мире нанопродуктов [1]. Одно из ключевых направлений их использования базируется на создании аккумулирующих электроэнергию устройств нового поколения с низкой продолжительностью полциклов зарядки и (при необходимости) разрядки на внешнюю цепь, повышенной стабильностью работы в режиме многократного циклирования при, естественно, высоких электроемкостных характеристиках и приемлемой для рынка стоимостью в расчете на единицу емкости. Большое внимание исследователей и разработчиков привлекают суперконденсаторы (СК), совмещающие высокие электрохимические характеристики и экологическую безопасность. В отличие от аккумуляторов, вырабатывающих электроэнергию за счет протекания химических реакций на электродах, СК запасают и отдают электрический заряд в «готовом виде» [2, 3], в результате формирования на электродах двойного электрического слоя (ДЭС).

Основные трудности расширения области и масштабов использования СК вызваны остающейся высокой «стоимостью фарады», что определяется дороговизной электродных материалов (углеродные наноструктуры с максимально развитой удельной поверхностью, RuO_2 и др.), в сочетании с практическим исчерпанием электроемкостных возможностей классических СК, накапливающих заряд в ДЭС.

Главным направлением преодоления этого и одновременно сутью следующего этапа исследований и разработок СК с использованием наноструктурированных материалов является создание гибридных СК с электродами в виде наноструктурированных композитов (НСК), наполненных наночастицами (НЧ) электрохимически активных соединений переходных

металлополимерных запасующих электрический заряд как за счет формирования ДЭС на свободных участках поверхности матриц, так и вследствие осуществления редокс-реакций с участием НЧ наполнителя. Реализация этого перспективного подхода требует решения новых встающих задач: тщательного изучения и оптимизации морфологии НСК с целью минимизации блокировки частицами наполнителей мезо- и микропор матриц и вызванного этим уменьшения удельной поверхности, оптимизации содержания и составов наполнителей так, чтобы удельная поверхностная электрическая емкость их превышала часть «теряемой» емкости ДЭС, оптимизации составов, форморазмерных характеристик самих НЧ наполнителей и топологии осаждения на поверхности матриц с целью достижения максимальных скоростей электродных реакций с их участием и др. В настоящей диссертации эти задачи решаются в рамках вида НСК, выбранного из соображений стоимости, доступности и относительной простоты морфологии матрицы, что определяет ее актуальность.

Степень разработанности темы исследования. Анализ состояния исследований и полученных результатов, проведенный в первой главе настоящей работы, показал, что в отличие от «двуслойных» СК, где накопление заряда происходит только за счет формирования ДЭС чаще всего на высокопористых углеродных материалах (ВПУМ) с высокой площадью поверхности, гибридные СК накапливают электрический заряд также за счет протекания быстрых, обратимых Red-Ox-процессов на поверхности активных материалов, что известно, как псевдоемкость. Псевдоемкостная составляющая электроемкости реализуется в наиболее чистом виде при осуществлении Red/Ox-реакций с участием осажденных на матрице НЧ соединений переходных металлов, заряд катионов (как правило) которых изменяется часто неоднократно в заданном потенциальном окне [4-6]. Соединения никеля, марганца обладают высокой электроемкостью, сравнительно низкой стоимостью и широко распространены в природе [7-9]. Однако их применение в качестве электродных материалов СК до сих пор было ограничено относительно медленными скоростями электрохимических редокс-превращений, что связано с их низкой электронной проводимостью в

компактных слоях. Комбинация же их с углеродным материалом повышает функциональные характеристики электродов. В связи с этим важной задачей является оптимизация совмещения и распределения компонент, приводящая к наибольшему синергетическому эффекту [3]. Существующие методики получения подобных материалов как правило трудоемки, требуют экзотических реактивов, дорогостоящи, либо занимают много времени, а многостадийность синтеза затрудняет его масштабирование.

Поэтому до сих пор актуальны задачи получения с использованием простых методов синтеза новых углеродных наноструктур и тестирование их свойств как матричных материалов для осаждения соединений переходных металлов и формирования в итоге НСК. В литературе представлены исследования композитов, наполненных гидроксидом никеля, на высокопористых углеродных матрицах Carbonizat, Kemerit [10], а также НСК на основе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [11, 12]. Однако НСК, полученные на обладающей привлекательными свойствами матрице МУНТ, в сочетании с электрохимически активными наполнителями, исследованы далеко в неполной мере. Невыясненными остаются относящиеся к важнейшим вопросы морфологии НСК, наполненных НЧ наиболее электрохимически активными соединениями, роль в накоплении заряда частиц, осажденных на различных по доступности электролиту участках поверхности НСК, эффекты при наполнении смешанными (двухкомпонентными) гидроксидами, и в целом – реально достижимые максимальные эффекты при создании НСК.

В настоящей работе представлены 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.

Целью работы является 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 практически актуальные электроемкостные характеристики.

Задачи исследования:

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 приемлимыми для эффективного накопления заряда при поляризации характеристиками пористой структуры.

2. Выполнить характеризацию матрицы, определить фазовые составы, форморазмерные характеристики частиц наполнителей и влияние на них процессов функционализации матрицы.

3. Изучить изменение параметров пористой структуры матрицы и распределение частиц наполнителей при формировании НСК.

4. Изучить влияние функционализации матрицы, содержания, состава (для смешанных гидроксидов) и распределений в матрице частиц наполнителей на электроемкость, показать возможность и оценить предел ее повышения относительно электроемкости МУНТ.

Научная новизна работы:

1. Получены НСК на основе МУНТ, наполненных НЧ Mn_xO_y , индивидуальных и смешанных гидроксидов Co-Ni , 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 гидроксидного наполнителя на поверхности МУНТ при функционализации матрицы.

3. Впервые выделены 4 вида поверхности в НСК по степени доступности электролита. Поверхность МУНТ позволяет накапливать заряд по ДЭС-механизму при высоких скоростях потенциала, тогда как при низких скоростях сканирования повышается вклад псевдоемкостной составляющей на менее доступных участках НСК: поверхности частиц наполнителя, расположенных в каналах МУНТ, внешней поверхности гидроксидных агрегатов, расположенных 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 работы. Результаты диссертационной работы расширяют знания в области создания электродных материалов для СК и позволяют оценить влияние НЧ оксидов и гидроксидов переходных металлов на их структуру и физико-химические свойства.

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

Проведенные исследования процессов накопления заряда дают 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:

Разработана методика получения НСК на основе матрицы МУНТ, наполненной НЧ Mn_xO_y , индивидуальных и смешанных $Ni(OH)_2$ и $Co(OH)_2$. Установлены оптимальные содержания наполнителей, обеспечивающие максимальные значения электрической емкости НСК (область 5-10 масс. %). Достигнут максимальный эффект увеличения электроемкости МУНТ в 2,7 раза путем модификации при установленных оптимальных условиях синтеза функционализированных МУНТ наночастицами Mn_xO_y .

Методология и методы диссертационного исследования. В работе рассмотрен практически полный комплекс вопросов, слагающих исследование материаловедческого характера: - синтез НСК на матричной основе МУНТ, наполненных ИГ и СГ $Co(OH)_2-Ni(OH)_2$, а также Mn_xO_y при варьировании условий получения и содержания наполнителей; - характеристика С-матрицы; - изучение морфологии НСК, включая форморазмерные характеристики и топологию осаждения НЧ наполнителей на поверхности матрицы; - рассмотрение функциональных (электроемкостных) свойств НСК. Использован достаточный

для решения поставленных вопросов комплекс физико-химических методов исследования: рентгенодифракционный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, оптическая атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, дифференциальный термический анализ с массспектрометрией, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, просвечивающая и растровая электронная микроскопия и циклическая вольтамперометрия.

Апробация работы. Результаты данной работы были представлены на Инновационном конвенте «Кузбасс: образование, наука, инновации – на встречу 75-летию Кемеровской области» (Кемерово, 2017 г.); на Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Образование, наука, инновации – вклад молодых исследователей» (Кемерово, 2017 г.); на VII и VIII Международном Российско-Казахстанском симпозиуме (в 2018 и 2019 году); на ежегодной конференции молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН «РАЗВИТИЕ» (Кемерово, 2017, 2018, 2019 г); на конференции «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, 2019 г.).

Диссертационная работа выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН (АААА -А17-117041910146 - 5 проект V - 46.3.5) и гранта РФФИ (20-43-420017/20).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 работ, из них 7 статей в изданиях, индексируемых РИНЦ, 7 статей в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также 10 тезисов и материалов конференций.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 118 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, пяти глав, заключения и списка литературы, состоящего из 109 наименований. Работа содержит: 38 рисунков, 14 таблиц.

Личный вклад автора состоит в принятии участия в постановке цели и задач исследования, написании литературного обзора, проведении синтеза НСК, а также проведение, либо участие в проведении экспериментов по их исследованию с последующей систематизацией, обсуждением и представлением полученных результатов в виде публикаций, тезисов, статей по теме диссертационной работы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные условия получения (температура, состав и концентрация прекурсоров) 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 $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$.

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

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

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).

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

Автор выражает искреннюю **благодарность** научному руководителю член-корр. РАН, д.х.н., профессору Ю.А.Захарову за неоценимую помощь при планировании работ, консультирование по их результатам, а также за обсуждение и корректировку публикуемых материалов.

Научному консультанту к.х.н., н.с. Г.Ю. Сименюк, которая являлась фактически научным консультантом при выполнении электрохимической части диссертации и при написании 5 главы.

Академику РАН, профессору, д.х.н. З.Р.Исмагилову, к.х.н. Е.С. Михайловой, и к.т.н. А.С. Чичкань за предоставление образцов МУНТ, используемых в качестве матрицы НСК, к.х.н. В.М. Пугачеву, к.х.н. Р.П. Колмыкову за помощь в выполнении и обсуждение экспериментальных исследований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Суперконденсаторы

В настоящее время, в связи с ростом в мире промышленного производства и, как следствие этого, загрязнением окружающей среды, все более актуален вопрос поиска альтернативных источников возобновляемой энергии. Неустойчивая природа таких источников энергии как Солнца, ветра, воды и т. д. требует создания устройств для ее аккумуляции и хранения, отсутствие которых значительно затрудняет их использование [13]. В связи с этим, одной из актуальных задач перед электрохимической энергетикой является создание высокоэффективных перезаряжаемых накопителей электрической энергии. Как известно из литературных данных, такие устройства разделяют на 2 типа: энергетические и мощностные источники тока [14-17]. Наиболее часто встречающимся примером энергетических устройств являются литий-ионные аккумуляторы с удельными энергиями, достигающими 200 Вт·ч/кг, но они обладают длительным временем заряда (4–8 ч) и относительно низким ресурсом (около 1000 циклов) [18]. К мощностным источникам тока относятся электрохимические конденсаторы – суперконденсаторы (СК). СК обладают долговечностью (эффективной зарядкой/разрядкой, высокой продолжительностью жизненного цикла), низкими потерями тока, высокой допустимой мощностью, большими значениями удельной мощности, которая в расчете на единицу объема в 20–200 раз выше, чем у традиционных конденсаторов и батарей [19–26]. При этом они имеют на порядок меньшие габариты. Интерес к СК, в первую очередь, вызван возможностью замены ими батарей, а также создания новых источников питания большой мощности. СК классифицируют на несколько типов: 1) двойнослойные конденсаторы (ДСК); 2) псевдоконденсаторы (ПСК); 3) гибридные конденсаторы (ГК).

ДСК представляет собой два пористых электрода, выполненных из электропроводящих материалов, и разделенных заполненным электролитом сепаратором. Процесс запасания энергии происходит за счет разделения заряда на

электродах с большой разностью потенциалов (работой выхода электрода) между ними. Электрический заряд ДСК определяет емкость ДЭС, то есть отдельного конденсатора на поверхности каждого электрода [27]. Между собой они соединяются последовательно посредством электролита, который является проводником с ионной проводимостью.

ПсК имеют преимущества относительно СК (высокая скорость заряда-разряда) и аккумуляторов (высокая удельная емкость). Их отличие от ДСК в том, что запасание энергии происходит не только за счет электростатического взаимодействия ДЭС, но и за счет фарадеевских процессов, подобных процессам в батареях и аккумуляторах. Это отображено в названии ДСК: приставка «псевдо» означает, что их емкость зависит не только от электростатических процессов, но и от быстрых фарадеевских реакций с переносом заряда. Псевдоемкостная составляющая в ПсК может реализовываться за счет нескольких типов фарадеевских процессов: обратимые процессы (например, осаждение H_2 на поверхности Pt или Au); обратимые процессы электрохимического допирования-дедопирования в электродах на основе проводящих полимеров; за счет изменения степени окисления переходного металла в оксидах (гидроксидах) и их смесях, входящих в состав ПсК. Физическая модель, описывающая СК с фарадеевскими процессами и ДЭС представлена в статье [28], где конденсатор состоит из двух $RuO_2 \cdot H_2O$ электродов, разделенных электропроводящим сепаратором. В электродном материале специфика фарадеевского процесса обуславливается тем, что время разряда только для фарадеевского процесса больше, чем для двойнослойного процесса. СК, на электродах которого происходят как фарадеевские процессы, так и двойнослойные, как правило, имеют большую удельную энергию, нежели СК только с одним из них.

Гибридные конденсаторы являются промежуточным вариантом между конденсатором и аккумулятором. Название определяется использованием различных материалов для создания электродов и накопление заряда происходит по разным механизмам. Катодом, как правило, является материал с псевдоемкостью и аккумулярование заряда на катоде осуществляется вследствие

ОВР, что увеличивает удельную емкость конденсатора и расширяет область рабочих напряжений. Так, перспективными могут стать композиционные материалы, состоящие из оксидов (гидроксидов) металлов, осажденных на углеродных поверхностях [29].

Принцип действия СК

СК производят накопление энергии электростатическим способом вследствие поляризации раствора электролита. При накоплении энергии в СК химические реакции не задействуются, хотя СК, строго говоря, являются электрохимическим устройством. В силу высокой обратимости механизма накопления энергии, конденсаторы могут тысячи раз заряжаться и разряжаться. Принцип действия СК основан на накоплении заряда в материале поляризуемых электродов.

Выбор электродного материала является важнейшим для СК, определяющим его электроёмкостные свойства. Одним из наиболее перспективных материалов, применяемых в электрохимических конденсаторах, являются композиты на основе НЧ соединений металлов, помещенных в инертную матрицу (субстрат). Взаимоусиливающий эффект сопряжения активного вещества и субстрата, повышающего функциональные свойства первого, как правило превышает целевые характеристики индивидуальных металлов и их соединений.

Одним из наиболее перспективных примеров таких материалов являются НСК из углеродных материалов и оксидов и гидроксидов переходных металлов [30]. В сочетании с высокой площадью поверхности и пористостью углеродных материалов композиционные материалы такого типа имеют уникальную структуру, высокоразвитую поверхность, обладают редокс-активностью.

1.2. Углеродные материалы для НСК типа $Me_xO_y(Me(OH)_2)/Substrate$

Исследования по созданию электрохимических СК, использующих процессы перезарядки ДЭС на поляризуемых электродах с высокой удельной поверхностью, являются основным из направлений в области разработки

накопителей энергии. Электроемкостные свойства электродного материала зависят как от наполнителя, обеспечивающего псевдоемкостную составляющую за счет фарадеевских процессов, так и от выбора подложки (матрицы) для осаждения электрохимически активных соединений. Электродные материалы для СК должны обладать высокой электропроводностью, развитой удельной поверхностью, коррозионной и термической стойкостью и т.д. В основном для таких электродов применяют электропроводящие материалы с развитой поверхностью: углерод и его различные аллотропные модификации и морфологические типы, приведенные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристика различных электродных материалов для электрохимических конденсаторов [30]

Электрод		Рабочее напряжение, В	Удельная электроемкость, Ф/г
С-материалы	Активированный уголь	1,5	40
	Графит	3,0	12
	Углеродные аэрогели	3,0	160
	Мезопористый углерод	0,9	180
	Мезо/макропористый углерод	0,8	130
	ОУНТ	2,3	50
	МУНТ	2,5	13
Оксиды переходных металлов	$\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0	650
	RuO_2/C	0,8	1000
	MnO_2	0,8	261
	MnO_2/AU	2,2	29
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0,8	578
	$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{AU}$	0,9	194

Электроды на основе углерода обладают уникальным сочетанием физико-химических характеристик: хорошо поляризуются, устойчивы в широком диапазоне температур, химически инертны, а амфотерный характер углерода позволяет ему выступать как катодом, так и анодом. Дополнительным преимуществом с конструкторской точки зрения обладают углеродные волокнистые материалы, не требующие добавления связующих компонентов при получении электродов [31-33]. Среди высокодисперсных углеродных наноматериалов можно выделить несколько видов его аллотропов, являющихся

наиболее перспективными на сегодняшний день: ВПУМ, графен, восстановленный оксид графена, углеродные нанотрубки и нановолокна, некоторые из которых приведены на рисунке 1.1.

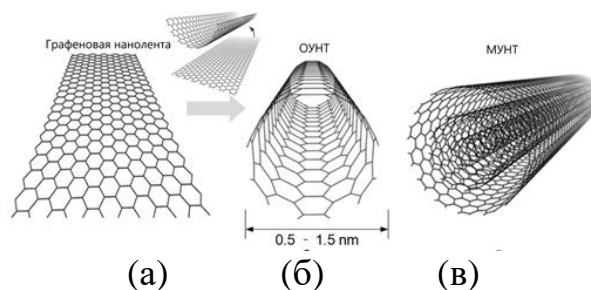


Рисунок 1.1 – Схематичные изображения: (а) однослойные графеновые наноленты, (б) одностенные и (в) многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ)

Они обладают высокими характеристиками: высокая $S_{уд}$, уникальная электрическая проводимость, теплопроводность и высокая механическая прочность (благодаря своей нанокристаллической структуре).

Активированные угли

В настоящее время для создания СК применяются ВПУМ с активными порами размером от 0,7 до 30 нм, разделяемые на следующие диапазоны: **ультрамикропоры** – меньше 0,7 нм, **микропоры** – 0,7–2,0 нм, **мезопоры** – 2–50 нм, **макропоры** – больше 50 нм [30]. Активированные угли (АУ) из природного сырья содержат поры всех этих типов, и, варьируя условия активации, позволяют приблизиться к желаемому распределению пор по размерам. Наиболее развитой удельной поверхностью обладают микропористые АУ, имеющие большой объем пор, более 90 % которого составляют микропоры.

СК на основе АУ являются экологичным и доступным материалом, но необходимо учитывать, что при его применении нужно работать в более узком диапазоне рабочих потенциалов для предотвращения разложения органического электролита на активной поверхности электрода. При работе электрохимического конденсатора поры электрода заполняются продуктами разложения электролита, что снижает электроемкость и повышает сопротивление электролита.

Графен. Восстановленный оксид графена

Как следует из литературных данных, одной из наиболее популярных подложек для осаждения различных гидроксидов и оксидов переходных металлов является графен. Этот материал обладает высокой теоретической площадью удельной поверхности (около $2600 \text{ м}^2/\text{г}$). Графен также может быть модифицирован для увеличения проводимости. Химический синтез графенов включает стадии получения оксида графена (ОГ) и его последующего восстановления с получением так называемого восстановленного оксида графена (ВОГ).

Оксид графена

Оксид графена (ОГ), одно из наиболее важных производных графена, характеризуется слоистой структурой с кислородно-функциональными группами. Главным отличием ОГ от графена является наличие пор и кислород-содержащих групп (гидрокси-, эпокси- и карбоксильные группы), присоединенных к атомам углерода на границах решетки, в связи с этим содержание кислорода в нем около 30-40 масс. %. Различие в морфологическом строении объясняет разное псевдоемкостное поведение ОГ и графена, несмотря на схожесть механических свойств. В работе [18] были использованы пленки на основе восстановленного оксида графена в качестве электродного материала СК. Такие пленки показали высокую пропускную способность молекул воды. В зависимости от степени восстановленности ОГ и содержания воды меняется как размер, так и тип электропроводности: от диэлектрика с высокой протонной проводимостью, осуществляющейся за счет сорбированной воды, до полуметалла, в связи с чем они могут быть использованы и как сепаратор, и как электролит. Авторы показали возможность использования ОГ пленок как самостоятельного электродного материала, спецификой которого является формирование электрода уже в ячейке СК. Значения емкостей такого электродного материала и мощностные характеристики схожи с величинами СК на основе активированных углей. Однако снижением толщины сепаратора можно повысить мощность и электрохимические

характеристики электрода. В целом, при использовании СК на основе графена и его производных, можно выделить ряд преимуществ. В первую очередь, это экологически чистый материал, обладающий высокой электропроводимостью при относительной легкости материала и низкой себестоимости. Также возможность комбинирования графена с другими высокопроводящими материалами. Однако графеновые СК требуют длительного времени полной зарядки, и обладают низкой стабильностью (материал теряет емкость с накоплением числа циклов заряда-разряда).

Углеродные нановолокна

Углеродные нановолокна (УНВ) представляют собой углеродные цилиндрические наноструктуры из сложенных стопкой слоев графена в виде конусов или пластин. Уникальность свойств УНВ позволило расширить научную базу и технологию производства композитных материалов [34-37]. Нановолокна относятся к классу материалов, в которых изогнутые графеновые слои или наноконусы сложены в форме квази-одномерной нити, чья внутренняя структура может быть охарактеризована углом α между слоями графена и осью волокна [38]. По причине ограниченности размеров их пористость сосредоточена на поверхности волокон, что позволяет обеспечить доступность активных центров. Электроды из УНВ, несмотря на высокую стоимость, имеют ряд преимуществ: развитая удельная поверхность, высокая электропроводность и легкость в изготовлении электродов т.к. диаметр и длину пор в УНВ легче контролировать, чем в других формах углерода, что позволяет достичь их высоких значений адсорбционной емкости и скорости [39-41].

Углеродные нанотрубки

По своей структуре одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) представляет собой свернутый в бесшовный цилиндр лист графена [42]. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) отличаются от ОУНТ наличием нескольких графеновых слоев, и, как следствие, большим разнообразием форм и

конфигураций в продольном и поперечном направлении. Свойства МУНТ зависят от их структуры, диаметра, длины и, самое главное, количества стенок. Различные виды поперечной структуры МУНТ, зависящие от условий синтеза изображены на рисунке 1.2.

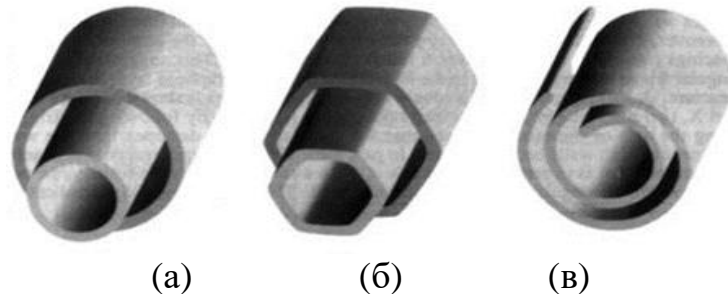


Рисунок 1.2 – Модели поперечных многослойных нанотрубок: (а) «русская матрешка», (б) шестигранная призма, (в) свиток

Наиболее часто среди МУНТ встречается структура типа «russian dolls», так называемая «русская матрешка» представленная на рисунке 1.2 (а). В нашей работе также использовались МУНТ с данной структурой. Она представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг друга однослойных цилиндрических трубок. Общим для всех структур МУНТ является расстояние между соседними графитовыми слоями $\approx 0,34$ нм, также равное расстоянию между соседними плоскостями в кристаллическом графите. Выделяют три основных метода синтеза нанотрубок: дуговой, лазерной абляции и пиролиз углеводородов (CVD-метод). УНТ находят широкое применение как электродные материалы СК и других приборов для хранения и запасаания, так как обладают наноразмерным трубчатым строением и комбинируют в себе высокую электропроводность и развитую удельную поверхность [43, 44]. ОУНТ и МУНТ были исследованы как электродные материалы в водных и неводных электролитах. Удельная емкость УНТ в большей степени зависит от их структуры и чистоты. Очищенные УНТ (без остаточного катализатора или аморфного углерода) обладают удельной емкостью 15-80 Ф/г при изменении удельной поверхности от 120 до 400 м²/г. Удельная поверхность УНТ в прежде всего определяется мезопорами и ассоциируется с внешней

поверхностью трубок, а также полостями, возникающими при сплетении нанотрубок.

Для повышения значений удельной электроемкости (до 130 Ф/г) УНТ подвергают процессу окислительной обработки (например, азотной или соляной кислотой), приводящей к модификации поверхности трубок и вносит дополнительные поверхностные группы, обеспечивающие псевдоемкость [30].

Также применяется газофазная функционализация, при которой в качестве окислителей применяют озон. Озонирование поверхности нанотрубок имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами: происходит при $t_{\text{комн}}$, нет токсичных продуктов реакции, а также отсутствует необходимость в дополнительной очистке обработанных УНТ. Однако, степень функционализации при озонировании УНТ невысока, для повышения окислительной активности озона вводятся пары воды в озонирующую смесь. В одной из работ [45] описан стадийный механизм окисления ОУНТ озоном: на поверхности трубок появляются группы ОН, доокисляющиеся параллельно до карбонильных (C=O) и карбоксильных групп (-COOH). На поверхности УНТ в статье [45] в основном образуются карбонильные группы. Формирование же гидроксильных групп является лимитирующей стадией процесса. В работе [46] при озонировании нанотрубок на поверхности образуются сначала озониды, которые постепенно превращающиеся в другие функциональные группы. Хорошие показатели конденсаторов с ДЭС, полученных с использованием УНТ, демонстрируют электроемкость по энергии выше 8 кВт/г, а их удельная энергия в значительной степени зависит от методики получения материала.

Поскольку в первом приближении электроемкость ДЭС пропорциональна удельной поверхности, то электроды электрохимических СК изготавливают из различных углеродных материалов с высокоразвитой поверхностью (от 300 до 2600 м²/г) [30]. В соответствии с данными US Research Nanomaterialsinc, удельная площадь поверхности порошкового материала с частицами <100 нм составляет >1300 м²/г [47]. Таким образом, перспективным является исследование влияния уменьшения размеров углеродных частиц на основные параметры СК.

1.3. Электрохимически активные наполнители суперконденсаторов

Так как электрохимическая (псевдоемкостная) составляющая может вносить значительный вклад в электроемкость СК, получение оксидов (гидроксидов) переходных металлов на поверхности углеродных проводящих подложек является актуальной задачей в области получения новых материалов для электрохимических источников тока, обладающих высокеемкостными характеристиками. Лучшими электрохимическими характеристиками и устойчивостью при эксплуатации среди оксидов имеет гидратированный **оксид рутения** удельная электроемкость композитов на основе которого составляет более 600 Ф/г [48]. Благодаря тому, что степень окисления RuO_2 плавно изменяется в пределах до 1,2 В, псевдоемкостное поведение его в кислых растворах представляет большой интерес [49, 50]. Степень окисления рутения меняется соответственно уравнениям (1.1) от (II) до (IV). Здесь «x» постоянно меняется от 0 до 2 в процессе заряд/разрядного цикла в окне напряжения от -1.2 до 1.2 В. Такое электроемкостное поведение электродного материала описывается изотермой Фрумкина.



Однако в связи с высокой стоимостью, оксид рутения применяют лишь в небольших электронных устройствах, и поэтому активно проводятся исследования по поиску более рентабельных, и вместе с тем эффективных электродных материалов, в качестве которых рассматриваются соединения переходных металлов (Mn, Ni, Co, V и др.); из литературных данных известно, что оксиды, гидроксиды никеля, кобальта и марганца в сочетании с ВПУМ являются перспективными для изготовления электродов СК.

Оксид марганца (MnO_2)

Превосходный электродный материал для замены RuO_2 в СК - электродах на основе оксида марганца – имеют отличительные свойства по сравнению с другими оксидами d-металлов благодаря своей высокоспецифичной активности, высокой теоретической удельной емкости (1370 Ф/г) [51, 52], низкой токсичности,

доступности и экономической эффективности. Благодаря отличным физическим и химическим свойствам, таким как богатый полиморфизм и структурная гибкость этих соединений они широко используются в различных областях, включая катализ, биосенсоры, устройства накопления энергии и т. д. Накопление заряда происходит за счет псевдоемкостных (фарадеевских) реакций, протекающих благодаря поверхностной адсорбции катионов Me^+ электролита, также процесс основан на включении протона (уравнение 1.2) [53].



Схема циклической вольтамперограммы MnO_2 -электрода в 0.1 М водном K_2SO_4 представлена на рисунке 1.3. На поверхности электрода протекают быстрые, обратимые последовательные редокс, определяющие поведение вольтамперограммы, форма которой близка к форме для ДЭС.

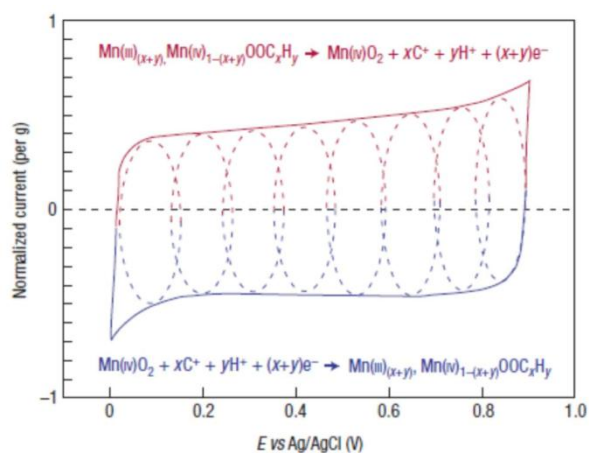


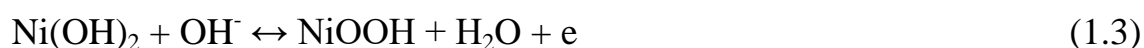
Рисунок 1.3 – CVs-кривая симметричной ячейки с MnO_2 -электродами в 0.1 М K_2SO_4 [53]

Верхняя ветвь циклической кривой, представленной на рисунке 1.3, относится к окислению Mn (III) до Mn (IV), а нижняя ветвь кривой связана с восстановлением из Mn (IV) до Mn (III). Степень проникновения в твердую фазу фронта Red/Ox-процессов MnO_2 зависит от сопротивления материала и определяется структурными характеристиками слоев оксида. В механизмах накопления заряда важна реакция восстановления ионами Mn^{4+} и Mn^{3+} ; гидратированные оксиды имеют высокую удельную электроемкость в растворах электролитов. Однако на практике плохая электронная проводимость MnO_2 , составляющая $\sim 10^{-6}$ См/см, высокая удельная плотность и недостаточная

циклическая стабильность, обусловленная эффектом Яна-Теллера [10], делает сложноисполнимой реализацию его теоретически возможной емкости. Это ухудшает характеристики электродного материала, так как ограничивает скоростные возможности для высокой производительной мощности, что в свою очередь препятствует широкому применению MnO_2 в системах хранения энергии. Так, большое количество исследований направлены на решение проблем электропроводности данного материала и реализацию его высоких емкостных характеристик. Одной из тенденций таких исследований является сочетание MnO_2 с наноструктурированными ВПУМ, т.к. соединения переходного металла в общей емкости электрода обеспечивают фарадеевскую составляющую, а углеродный материал отвечает за формирование ДЭС и за общую электрическую проводимость электродного материала. Для улучшения функциональных характеристик СК стремятся к уменьшению размеров частиц Mn_xO_y и осаждению их в виде нанослоя на развитых поверхностях различных ВПУМ (АУ, нанотрубок и др.). Такая конфигурация наноструктурированных композитных электродов Mn_xO_y/C обеспечивает высокую псевдоемкость благодаря фарадеевским окислительно-восстановительным процессам, протекающим на поверхности большой площади, а углеродная подложка обеспечивает высокую электропроводность, высокие циклические характеристики и прочность электродного материала [54].

Оксид и гидроксид никеля (NiO , $Ni(OH)_2$)

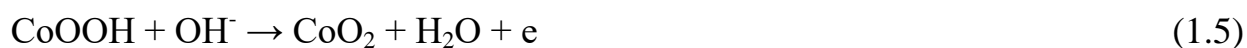
Композиты, содержащие гидроксид никеля на сегодняшний день представляют большой интерес благодаря возможности получения частиц $Ni(OH)_2$ нанометровых размеров. Переход к наноразмерности позволил синтезировать нанокompозитный материал для СК с высокой скоростью заряд/разряда. Протекающие на гидроксидно-никелевом электроде при заряд/разряде процессы можно представить, как электрохимическую реакцию, описываемую уравнением (1.3) [53].



Оксид и гидроксид кобальта (CoO, Co(OH)₂)

Проведенные ранее электрохимические исследования электродов на основе гидроксида или оксида кобальта были обусловлены химическим сходством между кобальтом и никелем. Получение кристаллитов гидроксида кобальта на графене [55] позволило достичь емкости 973 Ф/г при соотношении Co(OH)₂:графен 30:1. Также немаловажную роль играет соотношение графена и гидроксида в композите. Изменение его относительно содержания 30:1 (гидроксид кобальта:графен) как в большую, так и меньшую сторону снижает емкостные характеристики композитного электродного материала.

Наблюдаемые в эксперименте сдвоенные пики характерны для процесса перехода гидроксид кобальта → гидрооксид кобальта → оксид кобальта, определяющиеся уравнениями (1.4) и (1.5).



Таким образом, на сегодняшний день имеются различные решения для создания новых нанокompозитных электродных материалов. Однако технология изготовления и условия получения нанокompозитов еще недостаточно изучена, и существует необходимость исследования и подбора оптимальных условий синтеза, выбор рентабельного (например, из отходов угледобычи) и легкого (с низкой плотностью) носителя с высокими функциональными характеристиками, и установление на основе исследований энергоемкостных характеристик изготовленных образцов СК оптимального концентрационного соотношения компонент: носитель для электродного материала. Создание НСК на основе экспериментально подобранных характеристик может стать новым шагом для получения электродных материалов следующего поколения.

1.4. Методики получения НСК и их свойства

Создание НСК с высокими электродными характеристиками и длительным ресурсом заряд-разрядных циклов является актуальным направлением в

электрохимической энергетике. Наиболее остро в этой области стоит вопрос создания перезаряжаемых материалов. На сегодняшний день продолжается поиск комбинаций различных субстратов и их наполнителей с целью достижения высоких емкостных характеристик электродных материалов и их стабильного поведения. Как упоминалось выше, оксиды и гидроксиды переходных металлов, такие как $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и MnO_2 являются перспективными материалами в электронике, но имеют некоторые особенности, ухудшающие их функциональные характеристики. Важным, например, является уменьшение их высокочастотного сопротивления и повышение площади поверхности.

В связи с этим важной задачей является разработка методов синтеза и исследование различных сочетаний пористых углеродных материалов и соединений переходных металлов в НСК, которые бы изменяли структуру их оксидов (гидроксидов) и улучшали функциональные характеристики.

Бинарные оксиды. NiCo_2O_4 /УНТ

Ряд исследований на сегодняшний день сосредоточен на бинарных оксидах металлов. Зачастую их высокая электроемкость и электропроводность лучше, чем у однокомпонентных оксидов, благодаря получаемым степеням окисления для различных редокс-реакций. В последние годы исследования показали, что бинарные оксиды металлов, такие как кобальтит никеля NiCo_2O_4 являются перспективными с точки зрения запасания энергии благодаря их поверхностно-активным центрам, высокой электропроводности и достижимым степеням окисления. Кобальтит никеля имеет структуру, аналогичную Co_3O_4 (структура шпинели). Электропроводность NiCo_2O_4 более чем в два превышает электропроводность оксидов Co или Ni по отдельности, поскольку замена Co на Ni приводит к появлению дополнительных электронов на 3d-орбитали, что изменяет плотность электронов в кристаллической структуре.

С использованием кобальтита никеля был получен гибридный СК на основе УНТ (в качестве анода и катода, соответственно) и геля поливинилового спирта (КОН – электролит). Его удельная электроемкость составила $212,47 \text{ Ф г}^{-1}$ [56].

Также была достигнута высокая плотность энергии ($42,25 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$).

В литературе [57] описан золь-гель метод получения на основе эпоксида для получения NiCo_2O_4 в виде аэрогеля. После прокаливании аэрогелей при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдалось увеличение объемов и размеров пор, что связано с удалением сорбированной влаги и растворителя. Однако при увеличении температуры прокаливании до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ кобальтит никеля переходит в Co_3O_4 с увеличением размера частиц с 6 до 22,4 нм. В целом, проведение последующего отжига кобальтита никеля при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ позволило получить оптимальные значения кристалличности, удельной площади поверхности, объемов и размеров пор и удельной электроемкости $719 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$, при циклировании (2000 циклов) удельная электроемкость достигала 91 масс. % от максимального значения.

Также было проведено исследование различных соотношений Co/Ni . Эксперимент показал, что при увеличении содержания Co концентрации оксидная фаза изменилась от кристаллов NiO к доминирующей структуры Co_3O_4 .

В ЦВА-кривых трех оксидов $\text{Ni} - \text{Co}$ с соотношением Ni/Co 1:1, 1:2 и 1:4 пики окислительно-восстановительного потенциала уширились с увеличением Co , и как анодный, так и катодный пики были смещены в отрицательном направлении. Удельные емкости составили 1289, 1410, 1539, 1060 и 361 $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ для $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiO}$, оксид Ni/Co (1:1), Ni/Co оксид (1:2), оксид Ni/Co (1:4) и Co_3O_4 соответственно. Оксид Ni/Co (1:2) имеет наибольшую диаметр пориобщий объем пор, что облегчает диффузию ионов и улучшает взаимодействие с активным материалом. Однако стабильность электрода существенно ниже – после 2000 циклов электроемкость составила 47 масс. % по причине отслаивания активного материала от токоприемника.

НСК на основе активированного угля состава $(\text{Ni,Cu})\text{O/AU}$

Гибридные устройства для накопления энергии на основе AU и оксида/гидроксида никеля в качестве отрицательного и положительного электродов в щелочном электролите были получены научными группами из России в конце 1990-х годов. Данные устройства представляли собой

электроёмкостной углеродный электрод и Фарадеевский Ni-оксидный электрод, аналогично используемому в Ni-Cd или Ni-металлогидридной батареях. В последующем, по причине быстрого развития нанотехнологий комплексные электрохимические свойства были значительно улучшены по сравнению с первым гибридным СК.

Оксиды Cu Ni

Оксиды переходных металлов представляют собой типичные псевдоемкостные материалы с высокой удельной электроёмкостью. Среди них оксид меди (CuO) обладает такими достоинствами как обилие сырьевых ресурсов, нетоксичность и простота приготовления в разнообразных формах наносфер, наночастиц, наностержней и нанотрубок [58]. Также CuO может обеспечить высокую теоретическую псевдоемкость $1800 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$, что близко к уровню современного $\text{RuO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\sim 2200 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$) [59], но экспериментально достигнутая электроёмкость CuO была далека от теоретических значений, что можно связать с низкой обратимой редокс-активностью по сравнению с MnO_2 и Co_3O_4 . Оксид никеля (NiO) же считается перспективным наполнителем электродов для СК, что обусловлено его электрохимической активностью, высокой обратимостью и стабильностью в щелочных электролитах, высокой теоретической электроёмкостью и рентабельностью его использования. Таким образом, введение NiO в электродный материал на основе CuO улучшает его электрохимические характеристики.

Для уменьшения «мертвой поверхности» имеющейся в традиционных электродах и обеспечения более эффективного переноса заряда и массы [58], а также тесного контакта электрод-электролит, ускоряющего диффузию ионов и эффективности редокс-реакций, выращенные НЧ активных материалов содержат большое количество мезопор.

Асимметричные СК являются перспективными емкостными устройствами из-за их более высокого выходного напряжения и плотности энергии относительно симметричных. Для их создания требуются высокоэффективные

электроды, работа которых основана на Фарадеевских реакциях. Отдельные нанопроволоки состоят из частиц NiO и CuO, связанных на наноразмерном уровне; объединение этих активных частиц в одну наноструктуру снижает импеданс и повышает удельную емкость по сравнению с компонентами в отдельности. Электрохимические характеристики зависят от молярного соотношения Cu:Ni. При оптимизации концентраций происходит сильное синергетическое взаимодействие между оксидами, приводящее к значительному увеличению электропроводности и электрохимической активности материала. Данный синергетический эффект в сочетании с преимуществами строения мезопористых решеток без связующего (прямой транспорт электронов, поверхностная ионная диффузия и надежный электрический контакт с токосъемником) обеспечивает высокую скорость, энергию, плотность мощности и циклическую стабильность. При применении взаимоусиливающего взаимодействия между NiO и CuO на наноуровне в статье [58] был получен интегрированный катод из мезопористой матрицы нанопроволок из оксида меди (никеля (Cu, Ni) O), в которой нанокристаллы CuO и NiO гибридизуются на подложке в однородную структуру нанопроволок.

Интегрированная (Cu,Ni)O мезопористая нанопроволочная матрица была изготовлена простым гидротермальным методом с последующим отжигом, который в оптимизированном отношении Cu:Ni 1:1 обеспечивает высокую удельную емкость (1710 Ф/г). Асимметричный СК (Cu,Ni)O/AУ имеет высокую плотность энергии, мощности и длительность службы. Электрическая проводимость и электроактивность этого гибридного электрода могут легко регулироваться путем изменения отношения Cu:Ni, и оптимизированный электрод достиг высокой ёмкости $260 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Гибридный щелочной СК (Cu,Ni)O/АС имеет высокие характеристики с точки зрения высокой плотности энергии ($50,3 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$), высокой плотности мощности ($5313,4 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$) и стабильности при циклировании (100 % сохранение электроёмкости после 6000 циклов).

НСК на основе восстановленного оксида графена

В работе [60] показано, что образовавшиеся комплексы оксида графена с ионами металлов находят применение в качестве композиционного материала, позволяющего сохранить свойства компонентов, участвующих в его образовании. Данное исследование показывает дополнительные возможности в исследовании таких 3D-структур, которые возможно в будущем найдут применение.

MnO_2/GO

Двуокись марганца (MnO_2) является одним из наиболее стабильных оксидов марганца. Из литературных данных известно [61] улучшение электроемкостных характеристик кислородсодержащих поверхностных групп, как центров «захвата» ионов Mn^{2+} из раствора хлорида марганца. Этот механизм в основном характерен для благородных металлов (рутений). Однако из-за формирования зародышей оксида марганца в местах расположения оксидных групп, удалось получить 1D структуры на поверхности окисленного графена в растворе вода/изопропиловый спирт при температуре 83 °С. Электрохимическая стабильность НСК на основе оксида графена, наполненного НЧ оксида марганца выше, чем у самого наполнителя. Установлено, что электрод GO-MnO_2 сохранил около 84,1 масс. % ($165,9 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) начальной электроемкости после 1000 циклов, в то время как у нано- MnO_2 сохранилось только около 69,0 масс. % ($145,7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), приведенное в таблице 1.2.

В [62] был изучен композит состава $\text{MnO}_2/\text{Al-MУНТ}$ и его электрохимические свойства в макетном аккумуляторе. Окно электрохимической устойчивости на электроде в рабочей области потенциалов для электролитов составило 2,0–4,1 В. Из-за высокого контактного сопротивления между частицами тонкослойного композитного электрода его электроемкость составила лишь 110–120 мАч/г, однако она показала высокую стабильность на протяжении 180 циклов.

Также был получен НСК на основе графита, наполненного оксидом марганца методом механической активации химических веществ в вибрационной мельнице СПЕКС-8000 на воздухе (таблица 1.2). Для получения прочных таблеток в шихту

вносили 10 масс. % полиэтилена. Прессование таблеток снижает удельную поверхность в несколько раз и его удельная поверхность составляет MnO_2/C 91 $\text{m}^2/\text{г}$. Электроёмкость таблетированных НСК MnO_2/C зависит как от соотношения компонентов наполнитель:матрица (оксид:графит), так и от количества связующего полимера. Оптимальные значения концентрации связующего компонента составили 10 масс. %. При этой концентрации достигается прочность таблеток с небольшим снижением проводимости. При соотношении компонентов 1:5 были получены значения электроёмкости 100 мкФ. Таким образом НСК имеет высокие электроёмкостные характеристики, электроёмкость $C \approx 100$ мкФ. При первых экспериментах в электрохимической ячейке СК была достигнута электроёмкость 18 мкФ/см.

$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{RGO}$

Композитный электродный материал для СК на основе графена - $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{графеновый}$ катод и пористый графеновый анод был получен простым и недорогим микроволновым методом [60]. Благодаря уникальной структуре катода и анода эти материалы демонстрируют высокую электрохимическую активность. Оптимизированный асимметричный СК может обратимо работать в области напряжений 0–1,6 В с удельной электроёмкостью 218,4 Ф/г и высокой энергетической плотностью 77,8 $\text{Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. А также электродный материал на его основе имеет длительный срок службы: удельная электроёмкость сохраняется на 94,3 масс. % после 3000 циклов (таблица 1.2). На основе восстановленного СВЧ-облучением оксида графена (RGO) и гидроксида никеля ($\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-RGO}$) были изготовлены НСК переменного состава двумя способами: осаждением $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на RGO *in situ*, и смешением суспензий RGO и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Полученные НСК $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{RGO}$ обладают высокой удельной электроёмкостью при использовании их в качестве электродов СК в 1 М KOH (от 150 до 330 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$). Исследования показали, что RGO имеет высокой стабильностью при циклировании в режиме заряд-разряд, но низкими показателями электроёмкости ($\sim 25 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) (таблица 1.2). Чистый $\text{Ni}(\text{OH})_2$, наоборот, имеет высокую удельную электроёмкость в пределах

450-500 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, но недостаточную устойчивость при циклировании. Значения электроемкости и стабильность НСК $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{RGO}$ при гальваностатических испытаниях занимают средние значения по сравнению с составляющими их компонентами. После первых 100 циклов заряда/разряда видно, что введение RGO повышает устойчивость электродной массы при циклировании, и может использоваться как стабилизирующая добавка, повышающая срок службы и расширяющая диапазон рабочего тока СК на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (таблица 1.2).

НСК на основе углеродных нановолокон

$\text{MnO}_2/\text{УНВ}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{УНВ}$, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{УНВ}$

Были исследованы свойства композитов на основе УНВ и кислородсодержащих соединений переходных металлов (MnO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$), полученных электрофорезом из коллоидных растворов [63]. Исследования показали, что все НСК имели бóльшую удельную электроемкость, чем исходные компоненты в отдельности. Так, например, наибольшая удельная ёмкость ($380 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), полученная у $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{УНВ}$ в 7 раз превышает электроемкость исходного УНВ, несмотря на то, что значения удельной электроемкости чистого $\text{Ni}(\text{OH})_2$ имеет наименьшее значение из всех исследованных кислородсодержащих соединений. Наиболее низкие электроемкостные характеристики были отмечены у НСК $\text{MnO}_2/\text{УНВ}$ ($176\text{--}42 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), приведенные в таблице 1.2. Это можно объяснить тем, что удельная электроемкость НСК определяется как свойствами материалов, формирующих композит, так и методикой его получения, а также размером частиц, распределением осадка по объему материала и волокну, и другими показателями, зависящими от связи углеродной матрицы и кислородсодержащего соединения, возникшей после электрофореза. Удельная электроемкость УНВ и композитов на его основе также изменяется в зависимости от количества вольтамперных циклов, а также от времени нахождения в электролите и скорости развёртки потенциала. Удельная электроемкость всех электродных материалов увеличивалась в процессе циклирования и снижалась с

ростом скорости развёртки потенциала т.к. она оказывает влияние на скорость формирования ДЭС [64]: из-за омического сопротивления и диффузионных ограничений скорость формирования ДЭС на поверхности волокна и в порах будет различна. В начале формирования ДЭС, формирующие ионы его сорбируются на наиболее выступающую часть поверхности электродного материала, затем, после заполнения, ионы поглощаются волокном, попадая в его макро- и микропоры. Так, при низких скоростях сканирования (увеличение времени поляризации) увеличивается площадь ДЭС за счет формирования его на поверхности пор, и, как следствие, возрастает удельная электроемкость электрода.

На основе электронных микрофотографий была проведена оценка структуры, количества и толщины осадка, размеров кристаллов наносимых соединений. На тыльной и фронтальной сторонах НСК наблюдались отличия в форме, структуре и размерах кристаллов осадка. Это, возможно, свидетельствует о различии в процессах, протекающих на противоположных сторонах электрода и различных механизмах формирования зародышей кристаллов на поверхности трубок и роста кристаллов.

НСК на основе многостенных углеродных нанотрубок

На сегодняшний день существует два основных способа изменения поверхности УНТ для улучшения их характеристик: 1) ковалентное присоединение функциональных групп; 2) нековалентное удерживание химических соединений поверхностью УНТ за счет Ван-дер-Ваальсовых сил, электростатического или π -электронного взаимодействия. Ковалентное модифицирование происходит за счет образования привитых поверхностных соединений открытием закрытых нанотрубок частичным окислением и первичной функционализацией МУНТ, заключающейся в присоединении функциональных групп к поверхности МУНТ [65]. Нековалентное модифицирование представляет собой нахождение у поверхности или формирование вокруг МУНТ химических соединений, связанных со структурой МУНТ Ван-дер-Ваальсовыми, электростатическими и др. силами. Нековалентное модифицирование происходит

вследствие физической сорбции газов; допирования атомов углерода, с последующим замещением на атомы других химических элементов; декорирования наружных поверхностей на МУНТ другими веществами и использования их в качестве матриц. Данный вид модифицирования оказывает влияние на геометрические особенности структуры МУНТ, образование дефектов, функциональных групп, интеркаллированных структур. Инкапсулирование (заполнение полостей нанотрубок различными веществами) является матричным методом синтеза наноматериалов с определенными формой и размером, а также влияет на электронные свойства МУНТ и позволяет увеличить сферы применения НСК.

NiO/МУНТ

В статье [66] гидроксид никеля был переведен в оксид методом отжига гидроксида никеля при температуре 280-320 °С. Форма CVs кривой для композита NiO/МУНТ-10 % (90 % оксида никеля и 10 % углеродных нанотрубок по массе) схожа с кривой для ДЭС. Как в случае MnO₂ или RuO₂, оксид никеля плавно окисляется до гидроксида. Наличие электропроводящих МУНТ в НСК, наполненном NiO, значительно увеличило как электрическую проводимость материала, так и площадь активных участков для ОВР за счет увеличения удельной поверхности. Это привело к повышению удельной емкости на 34 % по сравнению с исходным веществом при NiO/МУНТ 10 мас. % (90 масс. % оксида никеля и 10 масс. % МУНТ). Кроме того, была увеличена стабильность электрода при циклировании.

Ni(OH)₂/МУНТ

В статье [67] был получен наноструктурированный композитный материал на основе многостенных углеродных нанотрубок, наполненных гидроксидом никеля. В электродном материале содержится слой нанохлопьев Ni(OH)₂ на пучках УНТ, выращенных на пеноникеле (ПН(NF)), с очень высокой загрузкой, которая по площади составляла 4.85 мг/см² для Ni(OH)₂. Электрод Ni(OH)₂/УНТ/ПН имеет

высокие значения удельной электроёмкости (3300 Ф/г) и электроёмкости на единицу площади (16 Ф/см²). Применение асимметричного СК с Ni(OH)₂/УНТ/ПН в качестве положительного электрода в сборке с отрицательным электродом из АУ позволяет достичь напряжения элемента 1,8 В и плотности энергии до 50.6 Вт·кг⁻¹. Эти значения более чем в 10 раз выше, чем для традиционных электрохимических двухслойных конденсаторов (таблица 1.2).

CoOOH/Co(OH)₂/МУНТ

В статье [68] описан быстрый способ получения нанокompозита состава CoOOH/Co(OH)₂/МУНТодностадийным методом с помощью микроволнового излучения. Электрохимические характеристики анализировали методом ЦВА в 6 М КОН электролите. ЦВА-кривые нанокompозитов при всех скоростях сканирования имели симметричные формы из-за обратимости Фарадеевских реакций, приводящих к возникновению псевдоёмкости. Электроёмкость композитного материала составила 768 Ф·г⁻¹ и увеличивалась с увеличением количества циклов до 1004 Ф·г⁻¹. Также была отмечена высокая стабильность при циклировании электрода - 77,5 масс. %.

«Пряжа» MnO₂/МУНТ

Интерес ученых привлекает также «пряжа», полученная путем многократного скручивания МУНТ. Они используются в качестве электродных материалов СК из пряжи из-за их большой площади поверхности, механической прочности, гибкости и электропроводности. Однако для улучшения их удельной ёмкости более перспективным является применение гибридных СК на их основе, содержащих и псевдоёмкостную составляющую. В статье [69] на внешнюю поверхность «пряжи» наносили путем электроосаждения MnO₂ на МУНТ при различных температурах. Наноструктуры MnO₂ облегчают перенос электрического тока в электроде на основе НСК из «пряжи», что улучшает электрохимические характеристики и увеличивает стабильность при циклировании. Введение оксида марганца позволило достичь более высоких

характеристик, чем соединения на основе никеля и кобальт-никеля [70, 71]. Однако еще большей эффективностью обладает введение двухфазного оксида марганца, так как данное решение позволяет преодолеть недостатки фазовой формы каждого из них и получить максимальный синергетический эффект. Представленные в таблице 1.2 полученные характеристики превосходят ранее описанные в литературе электроды из «пряжи» и MnO_2 -высокая поверхностная емкость $3,54 \text{ Ф/см}^2$ при 1 мА/см^2 в гелевом электролите, стабильность 1000 циклов заряда/разряда, высокая поверхностная плотность энергии $93,8 \text{ мкВтч/см}^2$ при плотности мощности 193 мкВт/см^2 .

MnO_2/N -МУНТ

В статье [72] были получены методом мокрой химии композиты на основе N-МУНТ, наполненных оксидом марганца. Трубки были получены с использованием ацетонитрила. Электроды, использованные для электрохимических исследований были получены из суспензии из смеси N-МУНТ или НСК MnO_x/N -МУНТ (90 масс. %) и поливинилденфторида (10 масс. %) с органическим растворителем, электролит – 1 М H_2SO_4 . По РФЭС-спектру НСК было определено, что марганец в составе композита присутствует преимущественно в виде оксида MnO_2 . По форме ЦВА-кривых НСК, представленных на рисунке 1.4, можно сделать вывод о большом псевдоемкостном вкладе в значение удельной емкости.

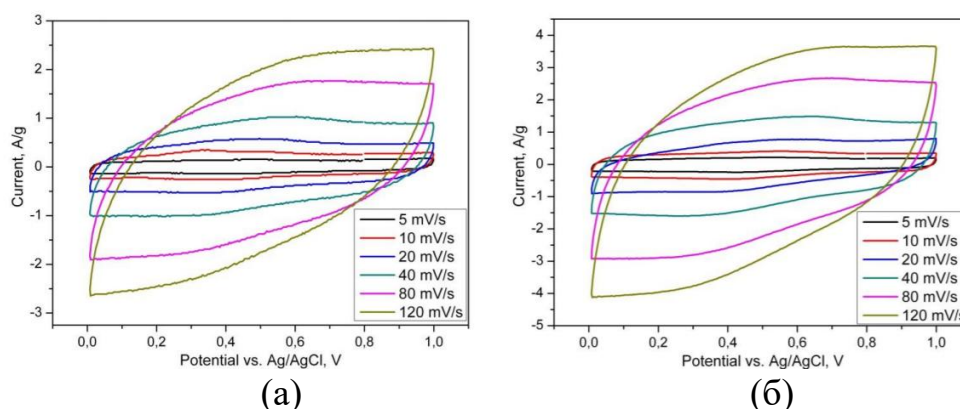


Рисунок 1.4 – ЦВА-кривые для различных скоростей развертки: (а) – для электрода на основе N-МУНТ; (б) – для электрода на основе MnO_x/N -МУНТ

На рисунке 1.4 а, в случае электрода на основе N-МУНТ ОВР-процессы происходят из-за наличия дефектов функциональных групп на поверхности МУНТ, а также каталитических частиц нанотрубок (N). Значения удельной емкости электродов при скорости сканирования потенциала $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ для электрода, основанного на N-МУНТ составила $26 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$, а для электрода, основанного на НСК – $34 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

При увеличении скорости сканирования потенциала ($120 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) емкость электродов снижается примерно в два раза. Это указывает на то, что при высокой скорости сканирования времени для диффузии ионов электролита в объем пористого электрода недостаточно. Таким образом, можно сделать вывод, что общая электрическая емкость композитного электродного материала при высокой скорости сканирования потенциала зависит, в первую очередь, от удельной площади поверхности то есть образованием ДЭС и практически не зависит от редокс-процессов. Однако при низких скоростях сканирования потенциала электрическая емкость выше на ~ 50 масс. %, что говорит о весомом вкладе фарадеевских процессов в удельную емкость. Несмотря на небольшие значения емкости, трехэлектродная ячейка, благодаря содержанию МУНТ в составе НСК и, вероятно, полимерной добавки, обладает высокой механической стабильностью.

Таблица 1.2 – Характеристики различных НСК для электрохимических СК

Композит	Характеристики
Ni(OH)₂/УНТ	<p>Способ получения Асимметричный СК с использованием электрода Ni(OH)₂/УНТ/ПН в качестве положительного электрода в сборке с отрицательным электродом из АУ.</p> <p>Физико-химические свойства Электрод состоит из массивного слоя НЧ Ni(OH)₂ на пучках УНТ, непосредственно выращенных на Ni-пенопластах (NF), с очень высокой плотностью по площади 4,85 мг/см² для Ni(OH)₂. Наивысшая удельная ёмкость 3300 Ф/г и максимальная ёмкость на единицу площади, которая составляет 16 Ф/см².</p> <p>Выводы Напряжения элемента и плотности энергии более чем в 10 раз выше, чем у традиционных двухслойных конденсаторов.</p>
Ni(OH)₂/RGO	<p>Способ получения Осаждение Ni(OH)₂ на RGOinsitu. а также смешением суспензий RGO и Ni(OH)₂.</p> <p>Физико-химические свойства Удельная электроёмкость: от 150 до 330 F/g. Высокая стабильность при циклировании в режиме заряд-разряд, но низкие показатели электроёмкости ~25 F/g. Электроёмкостные показатели и стабильность композитов Ni-RGO при гальваностатических испытаниях занимают промежуточные значения по сравнению с составляющими их компонентами, в зависимости от процентного содержания Ni(OH)₂. Введение RGO усиливает устойчивость электродной массы при циклировании.</p> <p>Выводы RGO может служить стабилизирующей добавкой, которая увеличивает срок службы и расширяет диапазон рабочего тока СК на основе Ni(OH)₂</p>
MnO₂/УНВ, Co(OH)₂/УНВ, Ni(OH)₂/УНВ	<p>Способ получения Анафорез из коллоидных растворов, содержащих соответствующие соединения.</p> <p>Физико-химические свойства Распределение осадков по волокну значительно отличается на тыльной и фронтальной сторонах композитов. Удельная электроёмкость MnO₂/УНВ~176–420 Ф/г; Co(OH)₂/УНВ~322 Ф/г; Ni(OH)₂/УНВ ~ 370–380 Ф/г.</p> <p>Выводы Композиты, полученные золь-гель методом, смешиванием и катафорезом уступают по величине удельной ёмкости материалам, полученным анафорезом.</p>
MnO₂/Graphene Oxide	<p>Способ получения Синтез в растворе изопропилового спирта в воде при температуре 83 °С</p> <p>Физико-химические свойства Расстояние между слоями (0,87 нм) было намного больше, чем у чистого графита (0,34 нм) из-за введения кислородсодержащих функциональных групп на графитовых листах. Установлено, что CMG15-электрод сохранил около 84,1 % (165,9 F·g⁻¹) начальной ёмкости после 1000 циклов, в то время как у nano-MnO₂ сохранилось только около 69,0 % (145,7 F·g⁻¹).</p> <p>Выводы Композит обладает большей электрохимической стабильностью, чем исходные компоненты</p>
MnO₂/С (графит)	<p>Способ получения 1. Метод механической активации химических веществ в вибрационной мельнице СПЕКС-8000, на воздухе. 2. Для получения прочных таблеток в шихту добавляли 10 % полиэтилена.</p> <p>Физико-химические свойства Прессование таблеток снижает удельную поверхность всего в несколько раз. Удельная поверхность MnO₂/С 91 м²/г. Электрическая проводимость и электроёмкость</p>

	<p>таблетированных композитов MnO_2/C сильно зависит как от соотношения оксид: графит, так и от количества связующего полимера. Оптимальная концентрация связующего оказалась равной 10 % –при этом удается получить прочные таблетки с умеренным снижением проводимости. При соотношении компонентов 1:5 были получены значения емкости 100 мкФ (на мосте переменного тока E7-8 L,R,C).</p> <p>Выводы Механохимический композит показал высокую емкость $C \approx 100$ мкФ. В отдельных первых опытах в электрохимической ячейке удалось достичь емкость 18 мкФ/см. Разрабатываемый метод имеет перспективы развития.</p>
(Cu, Ni)O/АУ	<p>Способ получения Простой гидротермальный метод с последующим отжигом.</p> <p>Физико-химические свойства Отдельные нанопроволоки состоят из частиц NiO и CuO, равномерно связанных друг с другом на наноразмерном уровне. Удельная емкость 1710 $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Высокая стабильность при циклировании.</p> <p>Выводы Работа представляет новый способ настройки электрохимических характеристик электрода для применения в устройствах.</p>
Ni(OH) ₂ /Графен	<p>Способ получения Экономически эффективный микроволновый метод.</p> <p>Физико-химические свойства Электродный материал обратимо работает в области напряжений 0–1.6 В. Удельная ёмкость 218.4 $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Высокая энергетическая плотность 77,8 $\text{Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}$.</p> <p>Выводы Высокая стабильность: удельная ёмкость сохраняется на 94,3 % после 3000 циклов.</p>
MnO ₂ /МУНТ «пряжа»	<p>Способ получения Электроосаждение оксидов на МУНТ при $t=25, 40, 60, 80$ °С.</p> <p>Физико-химические свойства Поверхностная емкость 3,54 $\text{Ф}/\text{см}^2$ при 1 $\text{мА}/\text{см}^2$, стабильность 1000 циклов, поверхностная плотность энергии 93,8 $\text{мкВтч}/\text{см}^2$.</p> <p>Выводы Высокий синергетический эффект использования разных фаз $\alpha\text{-MnO}_2$ и $\gamma\text{-MnO}_2$.</p>
MnO ₂ /N-МУНТ	<p>Способ получения Метод мокрой химии (МУНТ выдерживали в растворе перманганата калия при н. у. в течение 24 часов с последующей промывкой).</p> <p>Физико-химические свойства Электрическая емкость электродов при скорости сканирования 5 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ составила 34 $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.</p> <p>Выводы Наличие в составе НСК МУНТ и полимерной добавки позволяет получить высокую механическую стабильность, однако, приводит к снижению значений электрической емкости.</p>

Исходя из анализа способов получения НСК, можно сделать вывод о высоком синергетическом эффекте, достигаемом при различных сочетаниях в НСК соединений переходных металлов (таких как марганец, кобальт и никель) и углеродных подложек различных типов. Данное направление материаловедения является перспективным, так как установление оптимальных соотношений наполнителя и подложки, а также выбор их, позволяет получить материал с

характеристиками, превосходящими электрохимически активные материалы, сочетанием которых он был получен.

На основании изученной литературы можно сделать вывод, что основное внимание исследователей направлено на получение наиболее высоких функциональных характеристик систем, построенных на высокопористых углеродных материалах. Однако большинство ВПУМ обладают сложным строением и изучение морфологии НСК на их основе прямыми методами (например, ПЭМ) для понимания физико-химических процессов накопления заряда (формо-размерные характеристики частиц наполнителей, расположение их на внешней поверхности и в порах матрицы, а также возможная блокировка пор, определяющие степень доступности электролита к участкам поверхности НСК) затруднительно. К тому же, такие НСК, как правило, получены на лабораторных образцах матриц, не имеющих промышленного производства и являющимися дорогостоящими, что делает затруднительным использование их на практике.

Используемые же нами МУНТ не обладают высокой пористостью, но имеют относительно несложную морфологию. Также они более просты в производстве и получаемы в промышленном масштабе, что позволяет изучить физико-химические процессы накопления заряда важные для понимания процессов накопления заряда в НСК.

В данной работе было впервые выполнено системное исследование (влияние функционализации матрицы, морфологии и текстуры на электроемкостные свойства) НСК на основе многостенных С-трубок позволило установить вклад различных факторов и физико-химические причины влияния на накопление электрического заряда при поляризации НСК.

Глава 2. Методика исследования

2.1. Нанотрубки, используемые в качестве матрицы

В качестве подложки для создания наноструктурированных композитов использовались синтезированные и охарактеризованные в ИК СО РАН и ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), которые были получены пиролизом пропан-бутановой смеси CVD-методом с использованием смеси катализаторов MoO_3 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 в интервале температур 700–725 °С [73, 74]. После чего катализатор удалялся смесью соляной и азотной кислот. Удельная поверхность МУНТ составляет 250 м²/г, внешний диаметр трубок приблизительно 10-20 нм, внутренний 6-10 нм. Толщина стенок трубок составляет 2-5 нм и состоит из 6-14 графеновых слоев; длина нитей достигает 100 нм.

2.2. Методика функционализации углеродных нанотрубок

Для модификации поверхности углеродной МУНТ-матрицы трубки были функционализированы методом озонирования на установке с использованием озонатора ОГВК-02К фирмы МЭЛП, Санкт-Петербург. Смесь озона и кислорода подавали в реактор с пробой многостенных нанотрубок (1 г). Озонирование проводилось при комнатной температуре, скорость потока смеси газов - 15 л/ч, концентрацией O_3 в озон-кислородной смеси – 30 мг/л в течении 35 минут. Количество озона на входе и выходе из реактора мерили измерителем концентрации (ИКО). Образовавшиеся при газофазных процессах продукты промежуточного взаимодействия озона с фрагментами углеродных нанотрубок (озониды) разрушались при выдерживании МУНТ-f при температуре 105° °С на протяжении часа.

2.3. Методика синтеза НСК

2.3.1. Методика синтеза НСК ИГ и СГ $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$

При получении НСК на первом этапе синтеза варьировались следующие параметры:

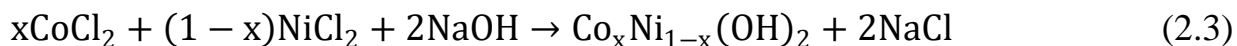
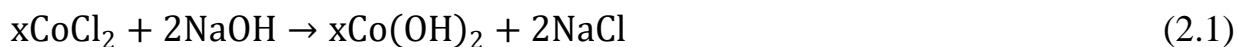
- реализуемые при синтезе НСК соотношения гидроксидной и матричной части МУНТ и МУНТ-f (1, 5, 10, 20 масс. % вводимого гидроксида);
- использование при синтезе НСК как индивидуальных (НСК $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}(\text{МУНТ-f})$), так и смешанных гидроксидов кобальта и никеля в соотношении 1:1 (НСК $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}(\text{МУНТ-f})$).

Таким образом было получено 3 типа НСК – ИГ $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ и СГ $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ с соотношениями 1, 5, 10 и 20 масс. % вводимых гидроксидов – всего 24 образца. На основе сопоставления исследованных их емкостных характеристик были сделаны выводы о том, что наиболее перспективными являются НСК $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$ при соотношении гидроксидов 1 к 1, с задаваемым при синтезе 10 масс. % содержания гидроксидной части относительно матрицы [75]. В связи, с чем было решено продолжить исследование такого вида НСК при различных соотношениях гидроксидов между собой. Поэтому целью **2 этапа синтеза НСК** было получение НСК СГ $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ с соотношением гидроксидов 1:2, 1:4, 2:1,4:1.

Условия синтеза

1 этап Для приготовления растворов реагентов при получении НСК использовались $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и NaOH квалификации «ч.д.а.». НСК готовился исходя из расчетного содержания металлов в материале 1, 5, 10, 20 масс. %. При получении СГ-наполнителя задаваемое соотношение гидроксидов $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ во всех случаях составляло 1:1 (в случае НСК, наполненных ИГ использовали только один гидроксид). Навеску матрицы помещали в бюкс, добавляли водные растворы хлоридов кобальта (II) и/или никеля (II) заданной концентрации и выдерживали смесь в течение 1 часа при комнатной температуре.

Затем добавляли водный раствор гидроксида натрия заданной концентрации и выдерживали еще в течение 20 минут при $t=98^{\circ}\text{C}$. Формирование ИГ или СГ кобальта-никеля происходило по обменным реакциям:



После этого НСК переносили на бумажный фильтр и промывали дистиллированной водой. После промывки НСК сушили на фильтрах при стандартных условиях до постоянного веса. Таким образом, было синтезировано по 4 типа образцов ИГ и СГ на МУНТ и МУНТ-f, с различными концентрациями (1, 5, 10, 20 масс. %) наполнителей, представленными в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Условия получения и составы композитов

$C_{\text{Co,Ni}}$, %масс	$C_{\text{Co,Ni}(\text{OH})_2}$, масс. %	$M_{\text{МУНТ}}$, мг	$m_{\text{Co,Ni}(\text{OH})_2}$, мг	$C_{\text{Co}^{2+},\text{Ni}^{2+}}$, М	$V_{\text{Co}^{2+},\text{Ni}^{2+}}$, мл	m_{NaOH} , мг	V_{NaOH} 0.6М, мл
1	1,6	250	0,004	0,5	0,09	23	0,9
5	7,4	250	0,02	0,5	0,44	119	4,8
10	14	250	0,04	1	0,47	253	10
20	28	250	0,095	1	1,06	569	22

2 этап Так как исходя из полученных результатов, было сделан вывод о том, что при концентрации 10 масс. % СГ кобальта - никеля (соотношение гидроксидов 1:1) в композите на МУНТ-f величина удельной емкости НСК максимальна, поэтому при дальнейшей работе было решено исследовать влияние варьирования состава (1:2, 2:1, 1:4 и 4:1) в смешанном гидроксида при его постоянном содержании (матрица МУНТ-f с концентрацией наполнителя 10 масс. %). Для получения композиционного материала приготовили 4 навески матриц МУНТ-f $m=250$ мг. Затем навески поместили в специально приготовленные бюксы. Изначально МУНТ пропитывали растворами хлорида кобальта и хлорида никеля в указанных выше соотношениях 1:2, 2:1, 1:4 и 4:1. Чтобы обеспечить пропитку матриц одинаковыми объемами раствора $\text{Co/Ni}(\text{Cl})_2$, при необходимости добавляли дистиллированную воду до общего объема 1 мл (таблица 2.2). После окончания процесса пропитки вбюкс добавляли раствор

NaOH (1 г - NaOH на 38, 5 мл - H₂O). Получение композитного материала проводили при t=98 °С 20 минут на водяной бане. Таким образом было получено 4 образца составов Co_xNi_(x-1)(OH)₂ на матрице МУНТ-f в различных соотношениях 1:2, 2:1, 1:4 и 4:1 [76].

Таблица 2.2 – Расчетная таблица для синтеза НСК Co_xNi_(x-1)(OH)₂/МУНТ-f

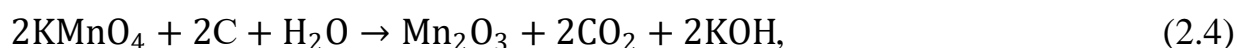
C _{Co,Ni} , масс. %	C _{Co,Ni(OH)2} , масс. %	M _{МУНТ} , мг	m _{Co,Ni(OH)2} , мг	C _{Co2+,Ni2+} , М	V _{Co2+,Ni2+} , мл	m _{NaOH} , мг	V _{NaOH} 0.6М, мл
1	1,6	250	0,004	0,5	0,09	23	0,9
5	7,4	250	0,02	0,5	0,44	119	4,8
10	14	250	0,04	1	0,47	253	10
20	28	250	0,095	1	1,06	569	22

2.3.2. Методика синтеза НСК Mn_xO_y/МУНТ

Композиты были получены восстановлением перманганата калия из водных растворов на поверхности многостенных углеродных нанотрубок без введения дополнительных восстановителей. При варьировании содержания оксидов марганца в НСК и температуры восстановления получены образцы на основе МУНТ и МУНТ-f, наполненные оксидами марганца (содержание марганца в композитах 2, 5 и 10 масс. %), при температурах процесса 60, 80 °С.

Для приготовления растворов реагентов при получении НСК использовали KMnO₄ квалификации «ч.д.а.».

Навеску МУНТ-матрицы переносили в стакан, добавляли водные растворы перманганата калия, выдерживали смесь в течение часа при заданной температуре. На окончание реакции указывало обесцвечивание раствора перманганата калия. Получение оксидов марганца происходит по соответствующим ОВР:



Полученный НСК переносили на фильтр, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали при стандартных условиях до постоянного веса.

2.4. Методы исследования НСК

Для исследования физико-химических свойств НСК применяли следующие методы анализа:

- растровая и просвечивающая электронная микроскопия – морфология трубок;
- рентгенфлуоресцентный, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы – элементный, и химический и структурный состав;
- оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой – элементный состав;
- малоугловое рентгеновское рассеяние – размерные характеристики частиц;
- БЭТ метод или метод низкотемпературной сорбции азота – площадь удельной поверхности и пористость;
- дифференциальный термический анализ с масспектрометрией – поведение образцов при нагревании;
- методом циклической вольтамперометрии - электродные характеристики матриц и НСК.

2.4.1. Рентгенографические методы исследования

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы

Рентгеновское излучение для проведения РФА-анализа получали в рентгеновской трубке, состоящей из источника излучения электронов–катода (вольфрамовая спираль) и источника рентгеновских лучей – анода, размещенных в вакуумированном баллоне. Анод представляет собой цилиндр на который нанесен металл, дающий излучение. При бомбардировке электронами анода возникает характеристическое излучение с линейчатым спектром. Твердые тела обладают коэффициентом преломления рентгеновских лучей приблизительно равным единице, этим объясняется невозможность фиксирования их как видимого света – призмой или линзой. Для образования и детекции рентгеновских пучков применяли дифрактометры.

Анализ при высоких температурах и в высоком вакууме проводили в центре коллективного пользования КемНЦ СО РАН.

При регистрации рентгенограмм НСК, наполненных гидроксидами кобальта и никеля и оксидами марганца (5 масс. %) в нашей работе использовался дифрактометр Дифрей-401 (Россия, Санкт-Петербург) **в железном излучении** ($\lambda=1,93728$ нм), полученном рентгеновской трубкой с анодом из железа.

Рентгеновские дифрактограммы для фазового анализа, измерения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) и оценки состава фаз НСК, наполненных оксидами марганца 2 и 10 масс. % регистрировали на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия) с медной анодной трубкой в интервале углов $20-140^\circ$ с шагом сканирования $0.02-0.04^\circ$. Трансформации фаз исследовали при температурах $30-800^\circ\text{C}$ в высоком вакууме (около 10^{-8} мбар) *in situ* в высокотемпературной камере «Anton Paar» НТК 1200N (Австрия). Измерения проводили при фиксированных температурах с предварительной выдержкой 10 минут. Воздействие высоких температур в изотермическом режиме фиксировали повторными измерениями с интервалом в 1–2 часа. Сбор данных и обработку дифрактограмм проводили с использованием пакета программ «DiffraSuite.Eva (V3.1)».

Для анализа проба наноструктурированного композита равномерно наносилась в стеклянной лунке с диаметром 20 и глубиной 2 мм. Дифракционные профили пиков, соответствующих оксидам и гидроксидам металлов, были аппроксимированы функцией Коши, и с использованием уравнения Шеррера-Селякова [77] определяли средний размер кристаллита вдоль соответствующего кристаллографического направления.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа

Метод основан на облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки. При этом возникает характеристическое для каждого атома флуоресцентное излучение, что позволяет проводить качественный анализ.

Число фотонов рентгеновского излучения элемента пропорционально его концентрации, что обеспечивает возможность количественного анализа.

В нашей работе элементный состав примесей определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приставке с энергодисперсионным детектором АМРТЕК (США) к дифрактометру Дифрей 401 (Россия) с железной анодной трубкой.

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения

Подробное описание метода приводится в работах [78-81]. Спектры МУРР были получены на приборе КРМ-1 при пропускании железного характеристического излучения ($\lambda_{Fe}=1,89 \text{ \AA}$), полученного на железном аноде с подсчетом импульсов в точках в интервале углов $0,05^\circ$ - 6° по 2θ ($0,002$ - $0,35 \text{ \AA}^{-1}$), через образец. Для измерения малоуглового рассеяния навеску МУНТ-матрицы и НСК на ее основе приклеивали слоем ~ 100 мкм к лавсановому окошку кюветы с толщиной пленки из лавсана 20 мкм. Далее камеру с пробой образца вакуумировали для устранения рассеяния рентгеновских лучей в атмосфере воздуха. Режим работы рентгеновской трубки: $U = 30$ кВ, $I = 20$ мА. Полученные экспериментальные данные нормировались на интенсивность падающего пучка и обрабатывались с применением программ, разработанных в лаборатории рентгенографии КемГУ к.ф.-м.н. В.Г. Додоновым [82].

Массовые функции распределения неоднородностей по размерам (ФРНР) были построены по полученным экспериментальным кривым, а разностные функции ФРНР получали путем вычитания сигнала для МУНТ.

2.4.2. Оптическая атомно-эмиссионная спектроскопия

Количественное содержание элементов примесей в МУНТ-матрице и композитах на ее основе было определено методом оптической атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). Одним из наиболее чувствительных методов оптической АЭС является метод атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной (ИСП). В данном методе измеряют излучение, испускаемое элементами

в образце, помещенном в ИСП. Для идентификации элементов полученные данные (интенсивности) сравнивают с интенсивностями стандартов известной концентрации. Информация о содержании примесей получали измерением интенсивности излучения света, испускаемого на определенных длинах волн атомами, возбужденными индуктивно-связанной аргонной плазмой (подробное описание теоретического обоснования метода представлено в литературе [83]). Общая компоновка спектрометра, используемого в нашей работе, представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – АЭС-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP-6500 DUO

Элементный состав образцов определялся методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой при помощи спектрометра iCAP 6500 DUO (Великобритания). Навески предварительно подготовленных образцов НСК (10 мг) заливались 5 мл смеси соляной и азотной кислоты в соотношении 3 к 1. Герметично закрытые полимерные пробирки высокого давления со смесью реагентов помещались в термоблок, нагревались до 80 °С и выдерживались при этих условиях 2 часа, после чего остывали до $t_{\text{комн}}$ в течение 60 минут. Смеси разводили до заданного методикой объема, центрифугировали для отделения осадка. Анализировался фильтрат. Полученные результаты соотносили с массой навески, взвешенной на аналитических весах. Образец помещался с помощью насоса в распылитель и в виде аэрозольных частиц переносится потоком инертного газа Ar в высокотемпературную зону ИСП.

2.4.3. Термический анализ. Дифференциальный термический анализ

В нашей работе дифференциальные термические исследования проводились на дериватографе NETZSCH STA 409 PC/PG, при совмещении ДТА с

квадрупольным масс-спектрометром, для оценивания изменений массы (ТГ) и в то же время количественного измерения тепловых эффектов процессов, протекающих в пробе (ДТА) и масс-спектрометрического анализа (МСА) образующихся газообразных веществ при заданной температурной программе.

Анализ НСК был проведен в проточной атмосфере газа-носителя (He) и в интервале температур от 25 до 750 °С. Навеска образца НСК составляла ≈ 20 мг.

2.4.4. Определение пористой структуры методом сорбции-десорбции азота

Физическая сорбция описывается согласно теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), предполагающей полислоистую модель адсорбции газа на адсорбенте а изотерма сорбции описывается уравнением (2.6). При расчетах в экспериментах его преобразуют в уравнение (2.7):

$$a = a_m C n / [(1-n)(1+(C-1)n)], \quad (2.6)$$

$$1/(an-1) = 1/a_m C + (C-1)n/a_m C, \quad (2.7)$$

где a – масса газа; a_m – максимальная масса газа в монослое; C – константа равновесия полимолекулярной адсорбции.

Общий $V_{\text{пор}}$ считают равным объему жидкого азота при $P_{\text{отн}} \sim 1$, что нельзя полностью считать справедливым при большом количестве макропор. По формуле 2.8 можно установить количество жидкого азота, находящегося в порах. А их d_{cp} (предполагая их цилиндрическую форму) по формуле 2.9.

$$V_{\text{liq}} = V_{\text{ads}} V_m P_a / RT, \quad (2.8)$$

$$d = 4V_{\text{liq}} / S, \quad (2.9)$$

где V_{liq} – получено из объем жидкого азота в порах адсорбента; S – площадь поверхности по БЭТ; V_m – молярный объем жидкого адсорбата (для азота $V_m = 34.7 \text{ см}^3/\text{моль}$); P_a и T – давление и температура в эксперименте; d – средний диаметр пор.

Исследование параметров пористой структуры композитов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на объёмной вакуумной статической установке ASAP-2020 «Micromeritics», использующейся для

определения удельной поверхности с применением физически и химически сорбирующихся газов для высокодисперсных пористых материалов.

1. Перед анализом НСК с целью удаления с поверхности образца поглощенных газов и паров проводилась термотренировка: ампула с навеской устанавливалась на порт предварительной подготовки и вакуумировалась при температуре 110°C 12 часов до остаточного давления не более $5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт. ст.

2. Ампула помещалась на измерительный порт, охлаждалась до $t_{\text{кип}}$ жидкого азота (77 К) и наполнялась сорбирующимся газом (N_2).

Таким образом, определяли интегральную и удельную площади поверхности, объем и размеры пор и распределение по их эффективным размерам при сорбции по стандартным методам исследований. Принцип работы анализатора основан на адсорбции и десорбции газов на внешней и внутренней поверхностях пористых веществ. Затем строили изотермы адсорбции и десорбции и по разработанным методам были определены текстурные характеристики НСК: **интегральная удельная поверхность** по методам БЭТ (Брунауэра-Эммета-Тейлора), Ленгмюра, **объем микропор** (сравнительный метод t-Plot), **объем мезопор** (метод Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН)), **средний диаметр пор** (по формуле $D_{cp} = 4V_{\text{адс}}/S$, по методу ВЕТ), **размер и распределение пор по размерам**. Ошибка измерений составила 5-7 масс. %. При анализе использовался азот газообразный высокой чистоты 99,999 % и жидкий ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435-73). При подборе параметров дегазации определялась температура дегазации путем варьирования температуры от 105 – 450°C с дискретностью 1°C. Интервал определяли на основании термогравиметрических исследований и по физико-химическим характеристикам НСК [84].

2.4.5. Электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии позволяет без разрушения образца исследовать размеры и формы наноструктурированных частиц [85, 86].

В нашей работе электронно-микроскопические исследования проводились на растровом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390, с приставкой JED 2300. Во время съемочного процесса РЭМ вакуумируется до давления $\sim 10^{-3}$ Па в рабочем объеме электронной пушки и электронно-оптической системе.

При подготовке образца к съемке использовалось небольшое количество (1-3 мг) образца НСК, переносившееся на подложку; затем добавляли каплю ацетона ($\text{CH}_3\text{—C(O)—CH}_3$) чтобы распределить вещество. Подложку с нанесенным веществом оставляли при н.у. на 60 минут с целью испарения сконденсированной воды.

Просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопическое изучение НСК, наполненных гидроксидами кобальта и никеля проводилось на электронном микроскопе JEOL JEM 2100 производства Япония в светлпольном режиме (контраст формировался из-за поглощения электронов). Композиты для исследования методом ПЭМ готовились следующим образом: 1) опытным путем выбранное количество образца помещалось в пробирку типа эппендорф объёмом 1.5 мл; 2) в пробирку с образцом пипеткой добавлялся изопропиловый спирт квалификации ОСЧ до риски 1 мл; 3) с помощью ультразвукового гомогенизатора производилась обработка образца в течение 5 минут; 4) препаративную сетку держа пинцетом окунали в полученный раствор в пробирке и высушивали сетку в течение нескольких часов.

2.4.6. Циклическая вольтамперометрия

Данные исследования были реализованы на приборе Parstat 4000 при различных режимах на двухэлектродных симметричных (при исследовании матрицы МУНТ) и ассиметричных (для НСК) ячейках. Измерение электродно-емкостных характеристик высокопористых наноструктурированных систем проводили с помощью 2-х электродной ячейки, схема которой представлена на рисунке 2.2.

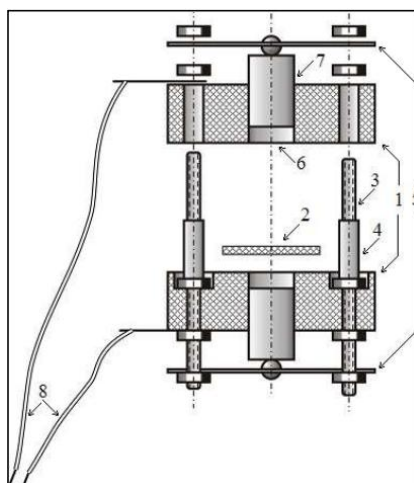


Рисунок 2.2 – Экспериментальная двухэлектродная ячейка СК для измерения удельной электроемкости НСК, где (1) – два цилиндра, выточенные из фторопласта, (2) – сепаратор, (3) – четыре шпильки, (4) – изолирующий клей, (5) – стягивающие пластины, (6) – отверстия для образца, (7) – графитовые цилиндры, (8) – провода для подачи заряжающего напряжения на электроды

Измерения электродных характеристик НСК проводились методом ЦВА в интервале значений потенциалов от -1 до 1 В. При исследовании НСК использовалась асимметричная ячейка: в качестве противоэлектрода использовались МУНТ с известными характеристиками. В нашей серии экспериментов скорость сканирования потенциала составляла 10, 20, 40 и 80 мВ/с [87]. Электроемкость ячеек в Фарадах рассчитывается по формуле $C' = q/U$, где q – заряд, накопленный ячейкой в Кулонах, U – разность потенциалов в Вольтах.

Электроемкости электродов СК рассчитываются из предположения, что противоэлектрод и рабочий электрод в ячейке СК представляют собой последовательно соединенные конденсаторы, по формулам (2.10 – 2.12)

Для асимметричной ячейки:

$$C'_{\text{раб.эл}}(\Phi) = \frac{C'_{\text{прот.эл}}(\Phi) \cdot C'_{\text{ячейки}}(\Phi)}{C'_{\text{прот.эл}}(\Phi) + C'_{\text{ячейки}}(\Phi)} \quad (2.10)$$

При анализе матрицы для симметричной ячейки с МУНТ в качестве материалов рабочего электрода и противоэлектрода:

$$\frac{1}{C'_{\text{ячейки}}(\Phi)} = \frac{1}{C'_{\text{эл}}(\Phi)} + \frac{1}{C'_{\text{эл}}(\Phi)} = \frac{2}{C'_{\text{эл}}(\Phi)}, \quad (2.11)$$

$$C'_{эл}(\Phi) = 2C'_{ячейки}(\Phi), \quad (2.12)$$

Где $C_{эл}$ – емкость электрода, $C_{ячейки}$ – емкость ячейки.

Удельные значения емкости ячеек СК рассчитывали делением емкости (в Фарадах) на массу двух электродных материалов (навески электродных материалов для рабочего электрода и противоэлектрода). Удельные значения емкости электродов рассчитывали на массу одного электрода:

$$C'_{ячейки}(\Phi/\Gamma) = C'_{ячейки}/(m_1 + m_2), \quad (2.13)$$

$$C'_{электрода}(\Phi/\Gamma) = C'_{электрода}/(m_1). \quad (2.14)$$

Глава 3. Влияние функционализации МУНТ на их характеристики

В качестве матрицы для полученных и изученных в нашей работе НСК были использованы МУНТ. Они, ввиду многостенности и невысокой склонности к агрегируемости, обладают относительно небольшой удельной поверхностью, включающей 2 функционирующие при накоплении электрического заряда основные составляющие: внешняя поверхность МУНТ и поверхность каналов внутри трубок (при доступности их для электролита). Относительно невысокие значения $S_{уд}$ и несложная морфология МУНТ облегчает исследование закономерностей формирования фаз оксидов и гидроксидов переходных металлов при индивидуальном и смешанном наполнении ими композитов в различных соотношениях как относительно субстрата, так и между собой. А также дает возможность изучить влияние условий синтеза НСК, таких как температура, концентрации и объём вводимых растворов, прекурсоров.

С целью изменения характеристик матрицы МУНТ были подвергнуты обработке озоном для функционализации углеродной поверхности. Измерение концентрации озона на входе и выходе из реактора, с помощью измерителя концентрации озона, показало, что при процессе озонирования количество введенного озона в систему составило 0,26 г, количество поглощённого озона образцом МУНТ - 0,11 г; (степень поглощения озона – 42 %), содержание кислорода в смеси «воздух+озон»- 4,15 масс. %.

3.1. Влияние функционализации на морфологию МУНТ

На рисунке 3.1 приведены электронные (ПЭМ и РЭМ) микрофотографии образцов МУНТ (а, в) и МУНТ-f (б, г). Образцы представляют собой пучки, составленные переплетениями трубок разной толщины стенок (от 2-3 до 12 нм). На ряде волокон прослеживается эффект «вскрытия» МУНТ (рисунок 1, г), происходящего, вероятнее всего, в ходе озонирования.

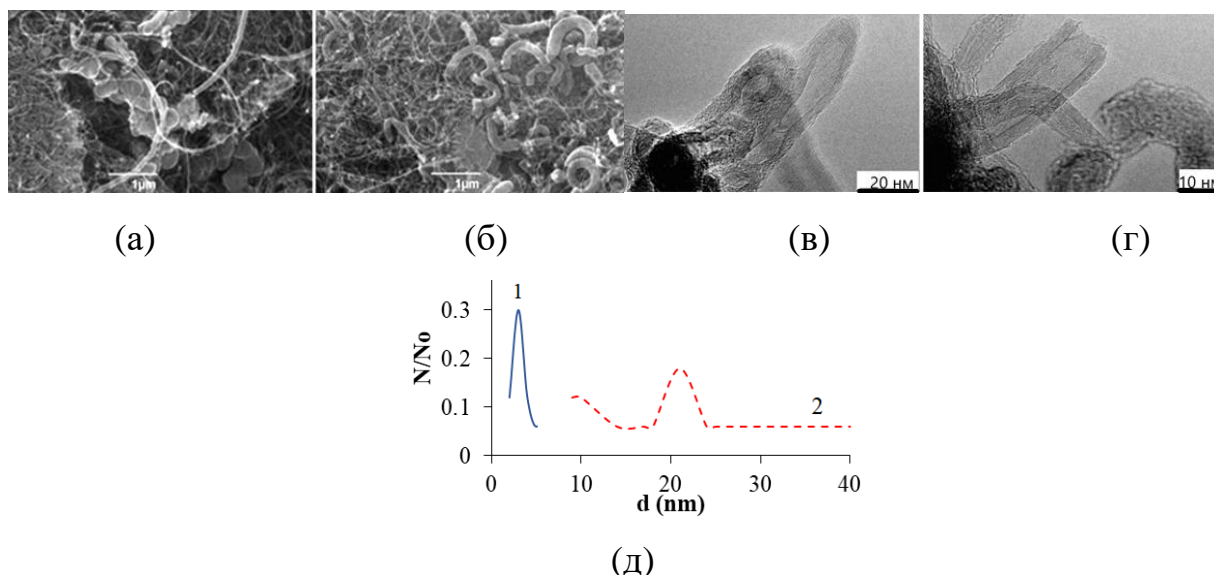


Рисунок 3.1 – Типичные электронные микрофотографии РЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) исходной углеродной матрицы МУНТ (а, в) и озонированной МУНТ-f (б, г); (д) распределение величин диаметров внутренних каналов (кривая 1), и внешних диаметров (кривая 2) МУНТ

Трубки, в общем, многостенные; обработка 50 микрофотографий позволила установить распределения по размерам внешних диаметров и диаметров каналов трубок (рисунок 3.1 д) и оценить количество слоев, слагающих стенки МУНТ: материал состоит из пучков, образованных переплетением многослойных трубок с толщиной стенок от 2-3 до 12 нм, внешний диаметр трубок составляет 10-20 нм, а диаметр внутреннего канала 6-10 нм. Стенки трубок состоят из 6-14 графеновых слоев; длина нитей достигает 100 нм.

Содержание кислорода в МУНТ до и после озонирования

Данные СНО-анализа показали наличие необработанных МУНТ сорбированного кислорода в количестве $0,74 \pm 0,05$ масс. %; при обработке образца озоном наблюдается возрастание содержания кислорода до $1,45 \pm 0,03$, масс. %. Из результатов же, полученных методами ТГ и ДМС, следует, что уменьшение массы при нагреве образца озонированной матрицы превышает потерю массы для исходной матрицы приблизительно на 0,4 масс. % (рисунок 3.2 а). Выделяющимися при этом продуктами, согласно данным МСА, являются CO_2 (преимущественно) и CO (рисунок 3.2 б), при этом процесс десорбции протекает при температурах 100-200 $^{\circ}\text{C}$. Из этого следует, что как естественно

сорбированный, так и введенный при озонировании кислород хемосорбирован на поверхности МУНТ и, будучи химически связанным с углеродом, удаляется при термодесорбции в виде O_2 , а в виде оксидов углерода. Таким образом, совокупность данных методов указывает на образование при озонировании МУНТ дополнительного количества поверхностных кислородосодержащих функциональных групп.

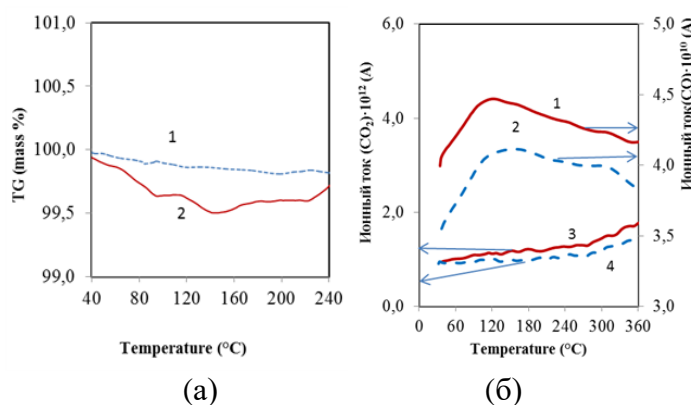


Рисунок 3.2 – Кривые ТГ (а) и МСА (б) неозонированных (1 а, 2б, 4 б) и озонированных МУНТ (2 а, 1б, 3 б)

Из сопоставления данных ТГ и СННО-анализа необработанных и озонированных образцов следует, что таким образом с МУНТ связывается около 50 масс. % озона.

Влияние озонирования МУНТ на параметры пористой структуры

Для выяснения роли озонирования на $S_{уд}$ и пористой структуры было выполнено сравнительное исследование характеристик исходной матрицы МУНТ и озонированной углеродной матрицы МУНТ-f методом сорбционной порометрии.

В таблице 3.1 приведены результаты расчетов характеристик поверхности МУНТ до- и после функционализации, выполненных к.х.н. Д.Г. Якубиком методом нелокальной теории функционала плотности с учетом энергетической гетерогенности и геометрического искажения пор 2D-NLDFT (DFT) [88]. Изотерма адсорбции/десорбции азота, а также кривые распределения в МУНТ пор по размерам представлены на рисунке 3.3.

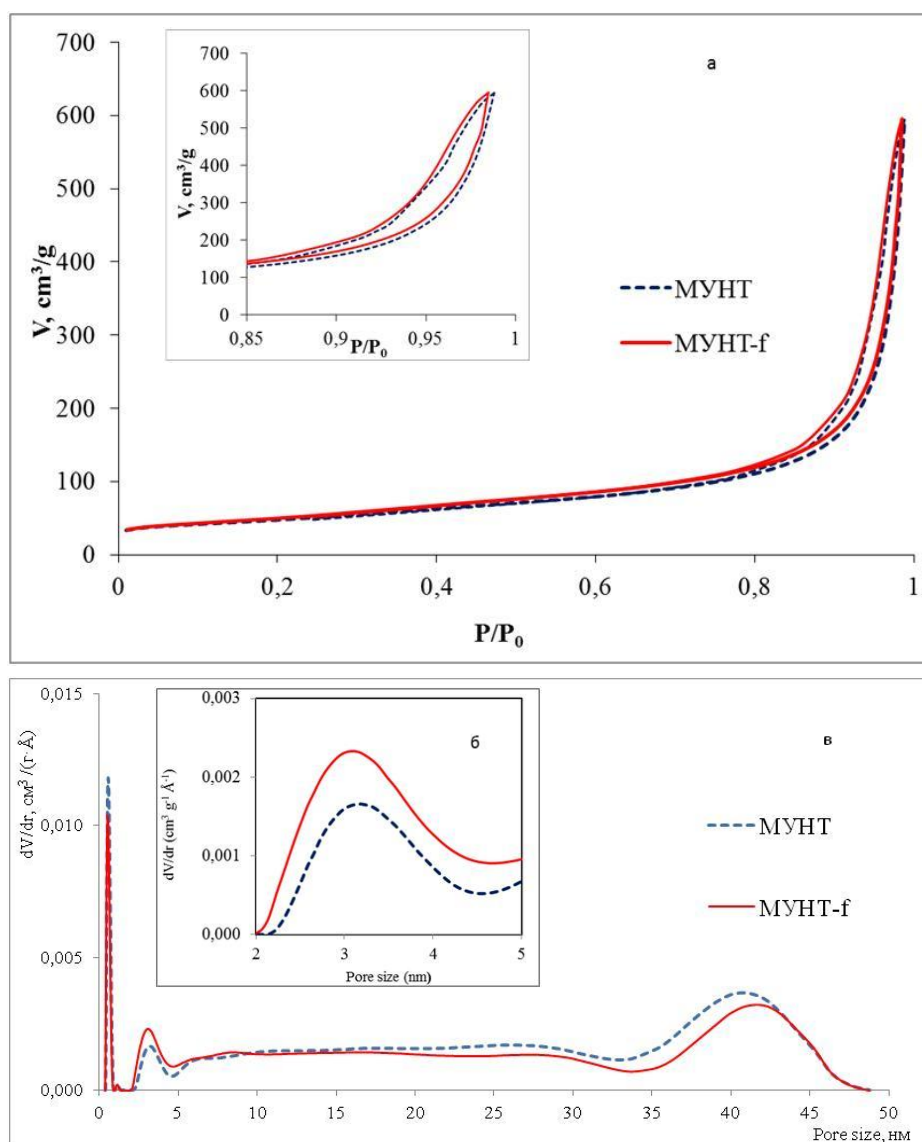


Рисунок 3.3 – (а) - типичная изотерма низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на МУНТ и МУНТ-f; (б) - рассчитанные методом 2D-NLDFT в модели щелевидных пор распределения пор по размерам в матрицах МУНТ в диапазоне 2-5 нм, соответствующем диаметру каналов С-трубок в образцах, указанных на врезке к рисунку; (в) - распределения пор по размерам, рассчитанные методом 2D-NLDFT в области микро- и мезопор

Данные **сорбометрии** показали, что материал, в основном, мезопористый, с широким распределением пор по размерам.

Таблица 3.1 – Величины удельного объема и удельной поверхности микро- и мезопор исходного углеродного материала МУНТ и МУНТ-f

Характеристики	МУНТ	МУНТ-f
$V_{\text{micro}}, \text{cm}^3/\text{Г}$	0,0301	0,0287
$V_{\text{meso}}, \text{cm}^3/\text{Г}$	0,763	0,8013
$S_{\text{micro}}, \text{cm}^2/\text{Г}$	103,7	98,54
$S_{\text{meso}}, \text{cm}^2/\text{Г}$	85,28	93,82

Оцененные в рамках разных приближений величины $S_{уд}$ и объема пор близки, их значения при озонировании меняются слабо. Озонирование приводит к незначительному уменьшению площади удельной поверхности образца, частичной блокировке микропор – уменьшению объема микропор с 0,03 до 0,02 $см^3/г$, и увеличению мезопористости с 0,763 до 0,816 $см^3/г$. При этом максимумы пиков микро- и мезопористости, образцов МУНТ и МУНТ-f практически не изменяются (рисунок 3.3 в).

Исследования пористости, выполненные МУРР (рисунок 3.4), показали, что в области доступной для изучения данным методом, на кривых распределения пор по размерам, у обоих образцов выделяются моды в области 4-8 нм и 12-18 нм, а также фиксируются неоднородности более крупных размеров.

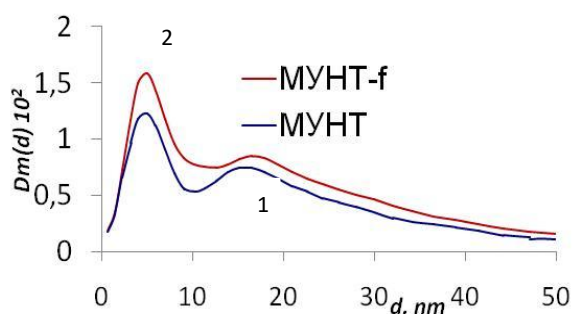


Рисунок 3.4 – Расчетные массовые ФРНР для МУНТ (1) и функционализированной МУНТ-f (2)

Таким образом, исследование влияния озонирования на состав и морфологию МУНТ, показали, что при озонировании происходит хемосорбция кислорода с образованием новых поверхностных кислородосодержащих функциональных групп. Сопоставление результатов ТЕМ, МУРР и сорбометрии показало, что при озонировании происходит увеличение мезопористости МУНТ. Анализ полученных данных позволяет отнести неоднородности в области 4-8 нм к размерам каналов трубок, неоднородности в области 15-18 - к внешним размерам (диаметрам) С-трубок. Причем экстремумы ФРНР по результатам МУРР 4-8 нм и 12-18 нм близки к результатам ПЭМ. Наибольший размер неоднородностей 100-200 нм, предположительно можно сопоставить с усредненной длиной трубок.

Протяженный, видимо щелевидный характер макропор, заложенный в качестве приближения при расчете (рисунок 3.2 в) соответствует архитектуре волокон.

3.2. Влияние функционализации на электрохимию МУНТ

Электрохимические исследования МУНТ в качестве электродных материалов проводили в ячейках симметричной конструкции, в которых рабочий электрод и противозлектрод идентичны. Результаты исследования методом ЦВА представлены на рисунках 3.5 (типовые ЦВА-кривые) и 3.6 (зависимости C от v). Форма ЦВА-кривых для симметричных ячеек с электродами из МУНТ близка к прямоугольной, со слабой нелинейностью в области $\sim \pm 0,9$ В, что говорит о накоплении заряда в основном в ДЭС на границе раздела электрод/электролит (рисунок 3.5 а).

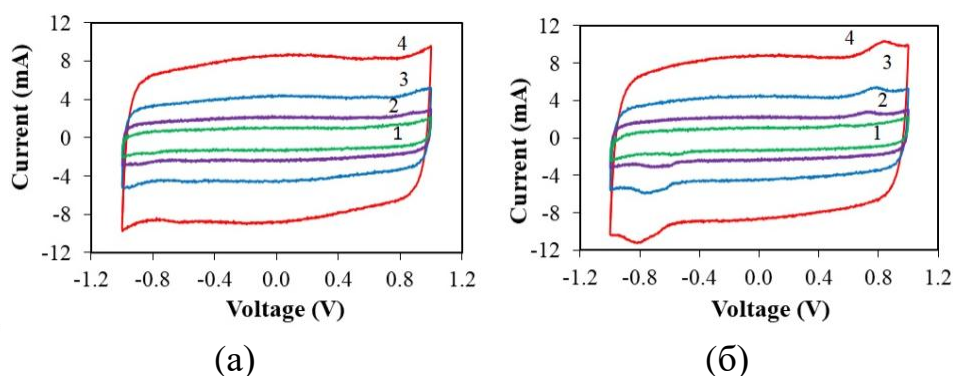


Рисунок 3.5 – ЦВА-кривые симметричных ячеек с электродами из МУНТ (а) и МУНТ-f (б) при скоростях сканирования потенциала 1 – 10 мВ/с, 2 – 20 мВ/с, 3 – 40 мВ/с, 4 – 80 мВ/с

Форма кривых у ячеек с МУНТ-f-электродами (рисунок 3.5 б) не чисто прямоугольная – в области потенциалов ($\pm 0,7-0,9$) в анодном и катодном полуциклах видны псевдоемкостные пики (т.н. псевдоемкостная составляющая). Это характерно для электродов, накапливающих заряд как за счет формирования ДЭС, так и при протекании Red/Ox-процессов с участием кислородосодержащих функциональных групп на поверхности МУНТ, образовавшихся при их озонировании.

При анализе зависимостей C от v , представленных на рисунке 3.6 были отмечены 2 области. При высоких скоростях сканирования (выше ≈ 20 мВ/с) отмечается пологий участок кривой, указывающий на слабую зависимость

электроёмкости от скорости. Это связано с безынерционностью накопления в этих условиях электрического заряда в ДЭС, протекающего на границе раздела электрод/электролит и не требующего длительного времени поляризации.

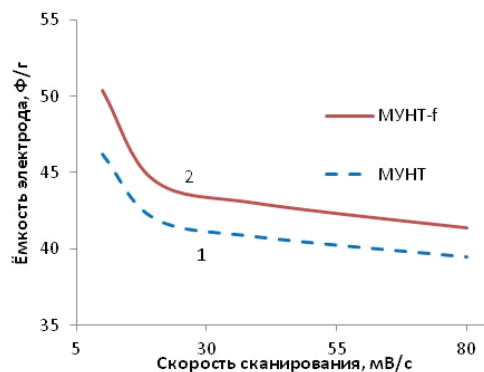


Рисунок 3.6 – Зависимости $C-v$ для ячеек симметричными электродами на основе МУНТ (1) и МУНТ-f (2)

При низких скоростях сканирования (до 20 мВ/с) значения ёмкостей и зависимости от скорости сканирования значительно превышают значения, получаемые при высоких скоростях. Это увеличение вызвано определяющим вкладом псевдоёмкостной составляющей, требующей для реализации осуществления медленных Red/Ox-процессов на электродах, которые при скоростях выше 20 мВ/с не успевают пройти в полной мере. Эти окислительно-восстановительные реакции протекают с участием поверхностных групп, вносимых при озонировании поверхности. Наличие данных групп подтверждают результаты СНО-анализа и данные ТГ- и масс-спектрометрии чистых (МУНТ) и функционализированных матриц (МУНТ-f), которые показали наличие захваченного матрицей кислорода и увеличение его содержания в МУНТ-f, симбатно возрастающему в МУНТ эффекту увеличения ёмкости с уменьшением скорости сканирования потенциала в области < 20-22 мВ/с.

Таким образом, эксперименты показали, что озонирование МУНТ приводит к образованию дополнительных поверхностных кислородосодержащих функциональных групп, увеличению мезопористости волокон и появлению эффекта «вскрытия» МУНТ. Вместе с тем, выраженного влияния озонирования матрицы на эффективность накопления заряда не наблюдается - эффект составил

10 масс. %, что не повышает эффективность материала, но существенно усложняет синтез НСК.

3.3. Выводы по главе 3

В главе 3 были исследованы элементный состав и морфологические характеристики МУНТ, а также влияние функционализации на их свойства. Наличие узких распределений по размерам в матрице делает ее удобной для рассмотрения в качестве «модельной» матрицы для получения и последующего изучения НСК с различными наполнителями. Влияние озонирования на электрохимические свойства МУНТ относительно невелико: электрическая емкость электродов на основе МУНТ-f выше на 10 масс. % емкости электродов исходных МУНТ. Из анализа полученных для МУНТ и МУНТ-f ЦВА-кривых было 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 Red/Ox-реакций с участием поверхностных кислородосодержащих групп. Функционализирование поверхности матрицы приводит к увеличению таких групп, что в свою очередь приводит к увеличению значений электроемкости при низких скоростях сканирования.

Глава 4. НСК на основе МУНТ, наполненных ИГ и СГ $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Выбор наполнителей для МУНТ матрицы был сделан на основе уже опубликованных научных работ. В литературе известны НСК, наполненные гидроксидами никеля. Так, в кандидатской диссертации Воропай А.Н. [10] введение гидроксида никеля в высокопористую матрицу Carbonizat, имеющую значение электроемкости 200 Ф/г [89] привело к снижению электроемкостных характеристик исходной матрицы на $\sim 15\text{-}17$ Ф/г, что приведено на рисунке 4.1.

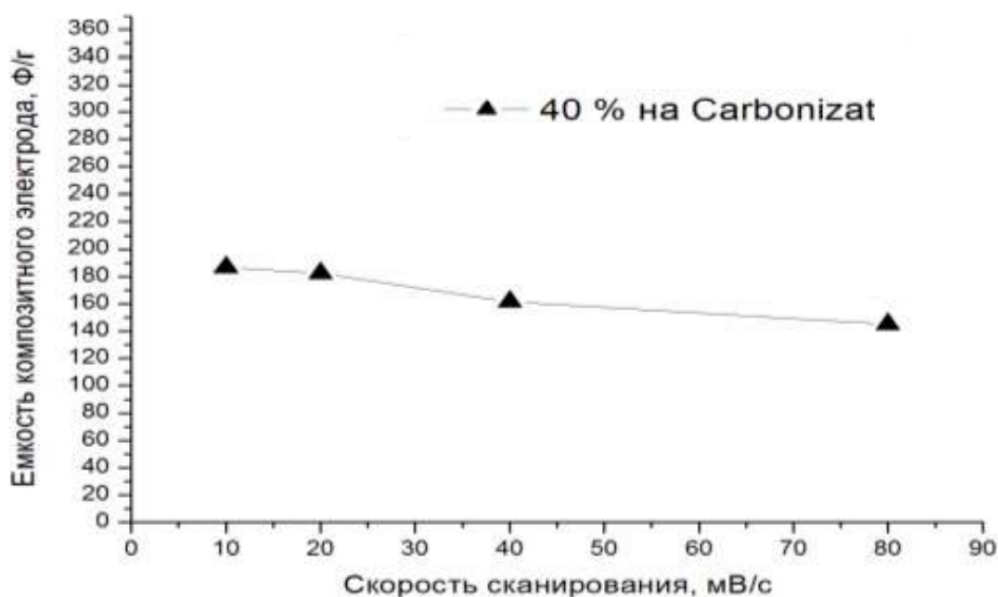


Рисунок 4.1 – Зависимость емкости композитного электрода, содержащего 40 масс. % $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного из хлорида на матрице Carbonizat, от скорости сканирования [10]

Матрица, использованная в [10] обладает высокими значениями пористости ($S_{\text{уд}}$ (по БЭТ) составляет $1113 \text{ м}^2/\text{г}$). Наша МУНТ матрица не является столь высокопористой ($S_{\text{уд}}$ (по БЭТ) $169 \text{ м}^2/\text{г}$), в связи с чем и была выбрана нами в качестве модельной для рассмотрения ее в качестве подложки для различных наполнителей. Именно невысокая пористость и неразветвленная поверхность матрицы позволяют изучить способность композита накапливать заряд на различных по доступности для электролита участках НСК. В целом, показанное в [10] введение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (10, 20, 40 масс. %) снижает электроемкостные свойства матрицы Carbonizat (таблица 4.1). Это может быть связано с чрезвычайно высокой пористостью матрицы и существенным снижением ее $S_{\text{уд}}$ после введения

гидроксида ~2 раза. Блокировка пор матрицы Carbonizat гидроскидами никеля наиболее сильно проявляется при введении его в количестве 40 масс. % (S(BET) 501 м²/г).

Таблица 4.1 – Удельная емкость композитов, полученных из хлоридного и азидного прекурсоров, при скорости сканирования 10 мВ/с [10]

Образец	Прекурсор	Емкость электрода, Ф/г	S(BET) м ² /г
Carbonizat+10 %*	Хлорид никеля	196	602
Carbonizat+20 %		198	736
Carbonizat+40 %*		186	501
* – расчетная концентрация гидроксида никеля			

В связи с этим, представляло интерес провести подробный анализ возможности увеличения ресурса матрицы, имеющей более простую морфологию, и содержащую меньшие количества ИГ Ni(OH)₂ 1, 5, 10 и 20 масс. % на функционализированной (МУНТ-f) и нефункционализированной (МУНТ) матрицах и сравнить степень увеличения электроемкости матрицы относительно НСК. А также нами были рассмотрены НСК, содержащие индивидуальные гидроксиды Со, также в небольших количествах – 1, 5, 10 и 20 масс. %, который является более перспективным псевдоемкостным материалом.

Представляло интерес увеличение значений электроемкости за счет введения в МУНТ и МУНТ-f смешанных гидроксидов т.к. в литературе [57] представлены электродные материалы на аэрогелевой подложке, содержащие смешанные оксиды кобальта/никеля, дающие совместно кобальтит никеля, который позволяет улучшать электроемкостные свойства материала за счет псевдоемкостной составляющей, т.к. его электрохимическая активность выше, чем у оксидов Ni и Со. В связи с чем было принято решение рассмотреть влияние содержания смешанных гидроксидов в различных соотношениях между собой и на подложке из углеродной матрицы, чтобы отследить возможность взаимоусиления характеристик гибридного материала.

4.1. НСК, наполненные ИГ $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$

Наиболее важным показателем полученных НСК, для выбора дальнейшего хода исследования, является их способность накапливать заряд. Поэтому в первую очередь методом циклической вольтамперометрии, были исследованы образцы НСК, наполненных ИГ Co и Ni, с целью изучения их влияния на электроемкостные характеристики. При сравнении формы ЦВА-кривых симметричных ячеек с электродами из МУНТ, представленных на рисунке 3.5 а и кривых асимметричных ячеек с рабочими электродами из НСК ИГ $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ на рисунке 4.2, можно заметить отклонения последних от типичной прямоугольной формы, характерной для МУНТ, указывающей на накопление заряда за счет ДЭС. Для НСК $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ видны псевдоемкостные пики в области потенциала $\pm 0,6-0,9$ В, обусловленные протеканием Red/Ox-реакций, характерных для гидроксидов [90, 91]:



За счет этих пиков на кривых зависимостей C от v , представленных на рисунке 4.3, кривая 2, наблюдаются наиболее высокие значения емкости для электрода состава $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, т.к. комбинируется два вида емкостей – емкости ДЭС матрицы и псевдоемкостной составляющей, вносимой за счет частиц соединений кобальта.

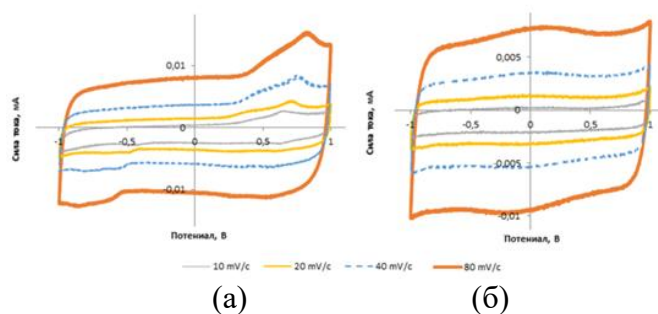


Рисунок 4.2 – ЦВА-кривые асимметричных ячеек с электродами из НСК и соответствующей матрицы $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ 5 масс. % (а) и $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ 5 масс. % (б), при указанных скоростях сканирования потенциала

Сравнение же формы ЦВА-кривых асимметричной ячейки с электродами из НСК ИГ $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, представленных на рисунке 4.2, и симметричной с электродами из МУНТ, представленной на рисунке 3.5 а, предположительно указывает на то, что введение наполнителя из ИГ никеля приводит к блокировке доступа к некоторым участкам поверхности, например, к микропорам углеродных нанотрубок.

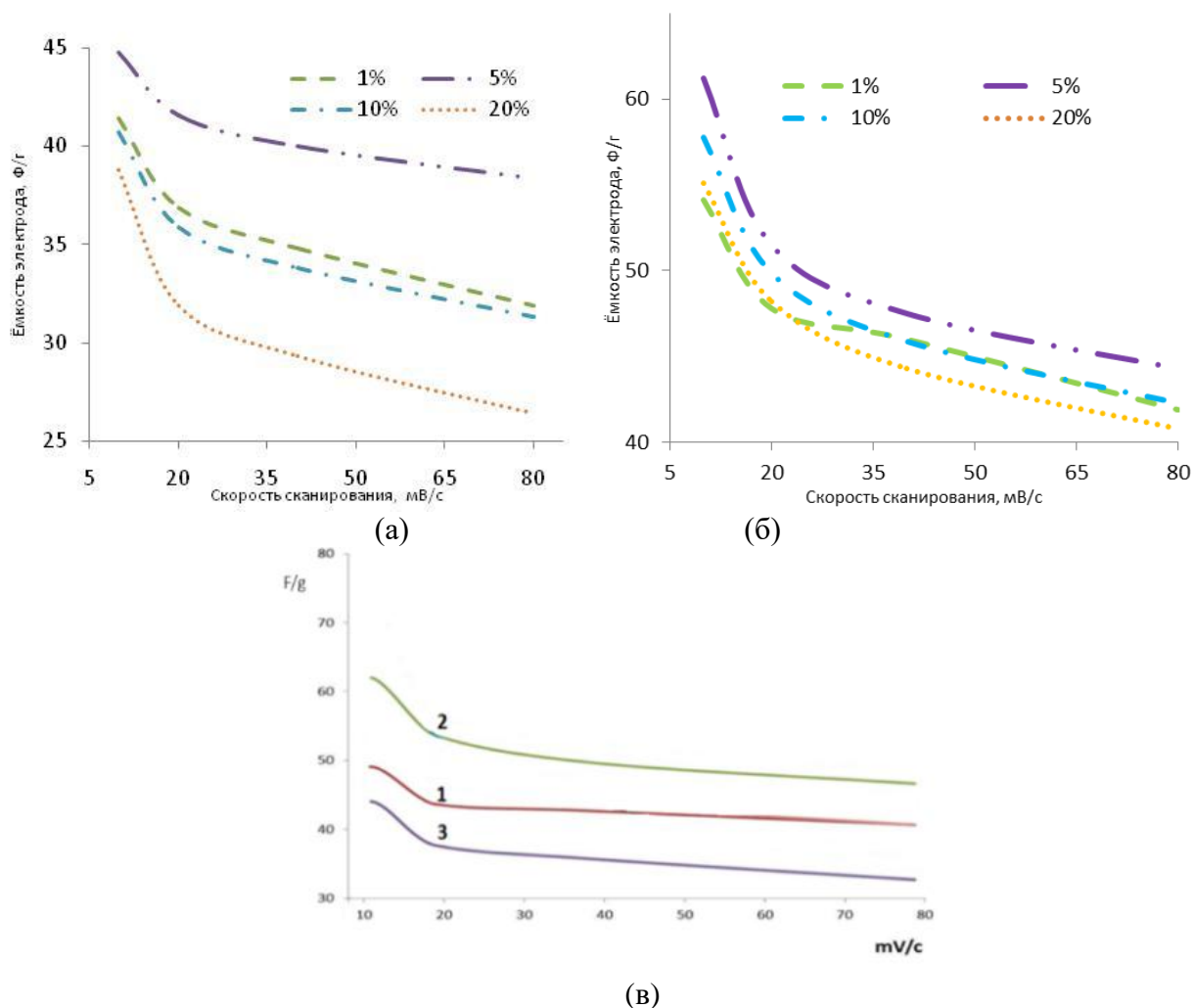


Рисунок 4.3 – Зависимости $C-v$. (а) – электроемкость рабочего НСК электрода в асимметричной ячейке с рабочим электродом на основе $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ с указанным содержанием ИГ. (б) – электроемкость рабочего НСК электрода в асимметричной ячейке с рабочим электродом на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ с указанным содержанием ИГ. (в) – НСК электроды составов: 1 – электроемкость электродов на основе МУНТ в симметричной ячейке; 2 – электроемкость рабочего НСК электрода в асимметричной ячейке с рабочим электродом на основе $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ 5 масс. %; 3 – электроемкость рабочего НСК электрода в асимметричной ячейке с рабочим электродом на основе 5 масс. % $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$

Это понижает возможность накопления электрического заряда за счет механизма ДЭС, характерную для МУНТ. Т.к. наночастицы гидроксида никеля блокируют микропоры, а сами частицы, вероятно, агломерировавшие, имеют незначительную $S_{уд}$, это также вызывает ограничение и псевдоёмкостного вклада данного вида наполнителя в удельную электроёмкость материала. По этой причине электроёмкостные характеристики, значения которых представлены на рисунке 4.2 в, кривая 2, полученные для электродов с НСК $Ni(OH)_2$ /МУНТ ниже самой матрицы.

Таким образом, было показано, что, как и следовало ожидать, модификация МУНТ индивидуальным гидроксидом кобальта показала лучший результат по сравнению с модификацией гидроксидом никеля.

На рисунке 4.3 показано, что МУНТ модифицированный $Co(OH)_2$ за счет окислительно-восстановительных реакций, вносит псевдоёмкостную составляющую, которая в свою очередь повышает общую электроёмкость композита, но не более чем на 25 масс. %.

В виду незначительного изменения общей электрической ёмкости композита, морфологические исследования МУНТ модифицированных индивидуальными гидроксидами кобальта и никеля не проводили.

4.2. НСК, наполненные $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ с соотношением СТ 1:1

На рисунке 4.4 приведены микрофотографии углеродных нанотрубок, модифицированных смешанными гидроксидами Co-Ni. Исследования показали, что данная модификация не влияет на форму и размер трубок. Однако на внешней поверхности нанотрубок отчетливо фиксируются наночастицы гидроксидных наполнителей размером от 10 нм до 1 мкм, большая часть гидроксидного материала образует протяженные агрегаты.

Дополнительно, на микрофотографиях ПЭМ на рисунке 4.4 е, з, наблюдаются НЧ примесной фазы, внедренные в каналы нанотрубок. Доля внешней поверхности МУНТ, покрытая частицами наполнителей, составляет не более 10 масс. %.

На рисунке 4.4 (и-л) представлены результаты элементного картирования, выполненного методом РЭМ. Согласно полученным изображениям гидроксидный наполнитель равномерно внутри агрегатов.

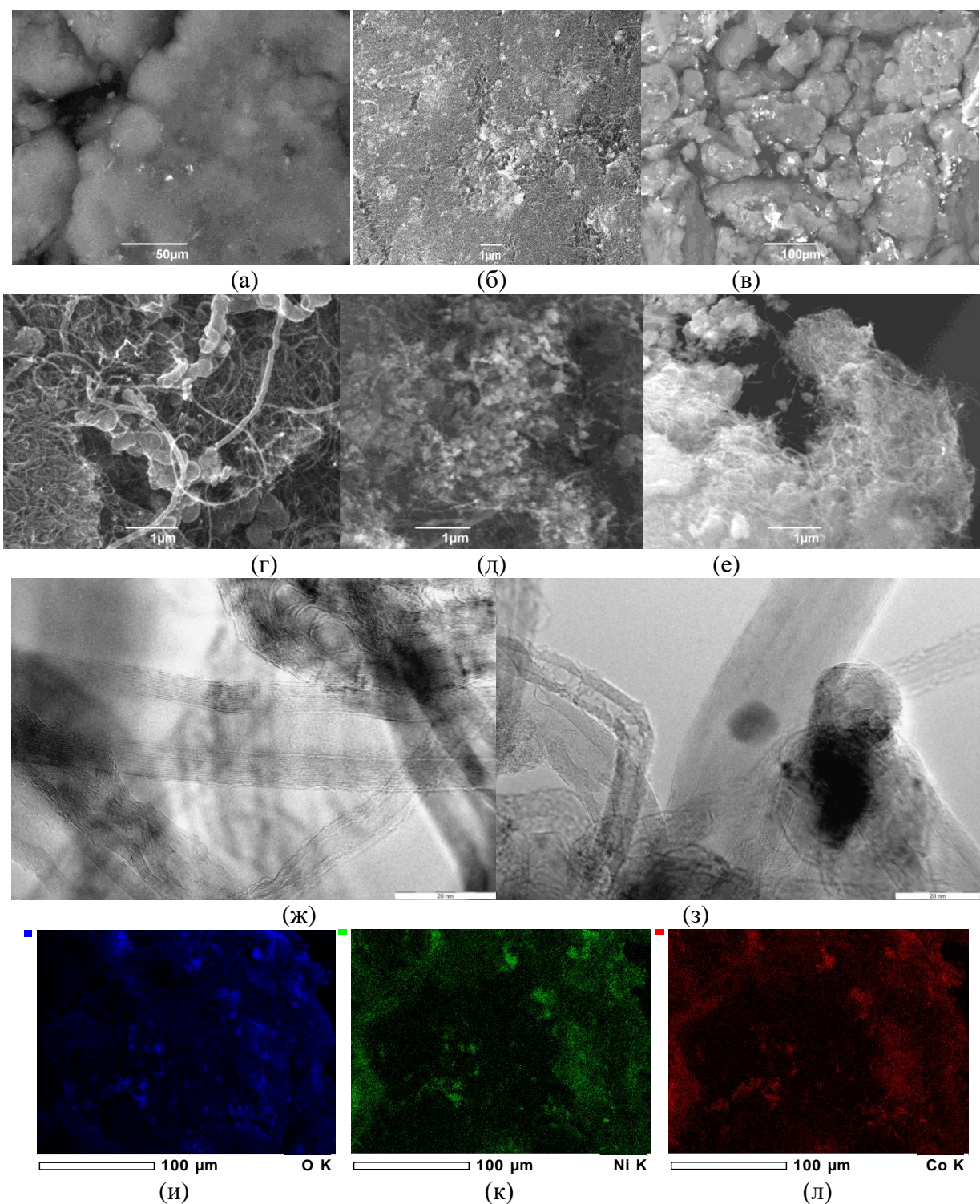


Рисунок 4.4 – Микрофотографии: РЭМ (а, б, в, г, д, е) и ПЭМ (ж, з) МУНТ (а, г, ж), НСК 1 масс. % СГ $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2$ /МУНТ (б, в, з) и 10 масс. % СГ $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2$ /МУНТ (д, е); (и-л) О, Ni, Со элементное картирование на микрофотографиях РЭМ

Практически полностью отсутствуют частицы индивидуальных гидроксидов – кристаллиты представляют собой смешанные гидроксиды, расположенные на трубках. На ряде функционализированных трубок прослеживается эффект «вскрытия», вероятнее всего вызванный озонированием поверхности.

Результаты БЭТ-анализа, представленные на рисунке 4.5 и таблице 4.2, показали, что введение гидроксидных наполнителей приводит к уменьшению объема микропор и мелких мезопор (область 3-5 нм), скорее всего вызванному частичной блокировкой осаждёнными в каналах нанотрубок гидроксидными НЧ.

Таблица 4.2 – Параметры пористой структуры углеродных нанотрубок и композита на их основе $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$, 5 масс. % с соотношением СТ 1:1

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{pores}}, \text{nm}$
МУНТ	169	0.031 (при $P/P_0 = 0.9777$)	0,767	19,0
МУНТ-f	165	0.027 (при $P/P_0 = 0.9777$)	0,676	19,2
$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$, 5 %	156	0.016 (при $P/P_0 = 0.9818$)	0,959	28,6

При этом наблюдается усиление и некоторое «уширение» мод в областях 20-35 нм и 35-50 нм – мезопоры образцов, а также увеличение их объема, что вероятнее всего связано с появлением гидроксидных агрегатов, наблюдаемых РЭМ на внешней поверхности волокон.

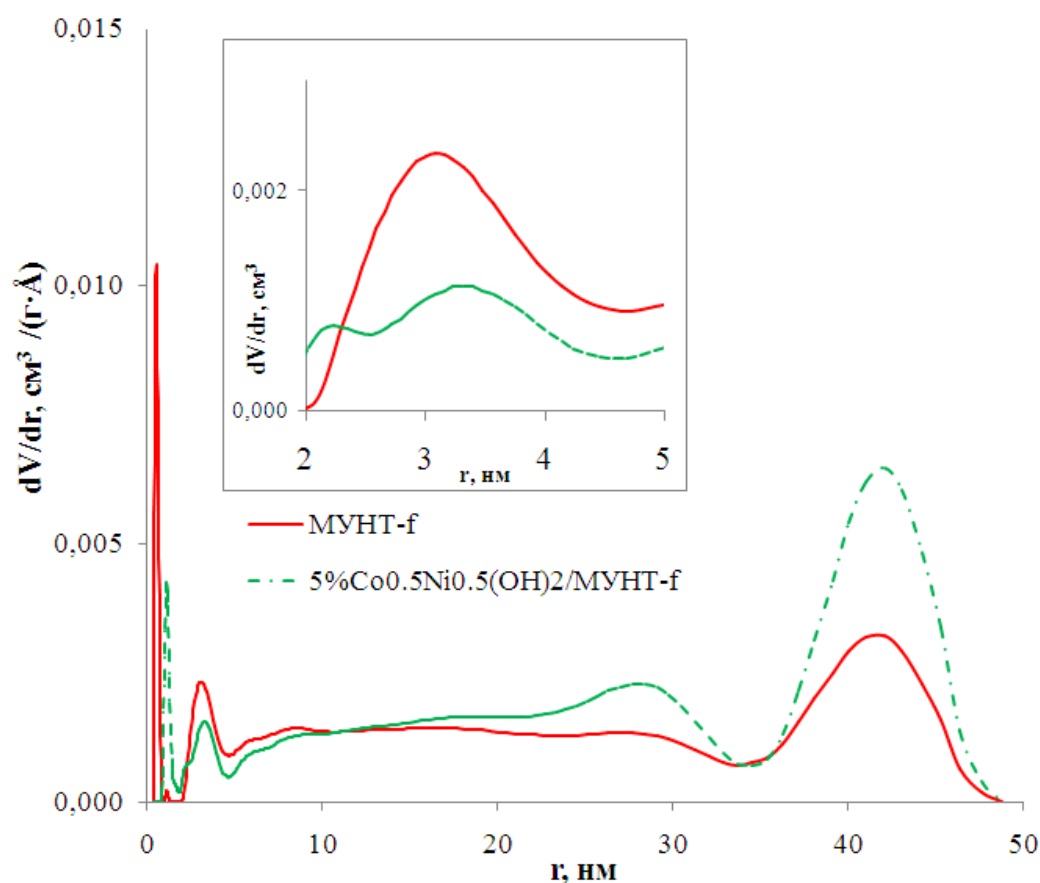


Рисунок 4.5 – Распределение пор по размерам рассчитанные методом 2D-NLDFT для функционализированных нанотрубок (МУНТ-f) и НСК образца МУНТ 5 масс. % $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$

Экспериментальные кривые МУРР для образцов гидроксидных нанокomпозитов отличаются от аналогичных для матриц лишь бóльшей интенсивностью рассеяния, что обусловлено присутствием в данных образцах Co, Ni – гидроксидных фаз, обладающих бóльшей рассеивающей способностью, чем углерод. На обоих видах матриц по кривым распределения неоднородностей по размерам, показанным на рисунке 4.6, наблюдается декорирование гидроксидом кобальта-никеля пор размером 3-8 нм.

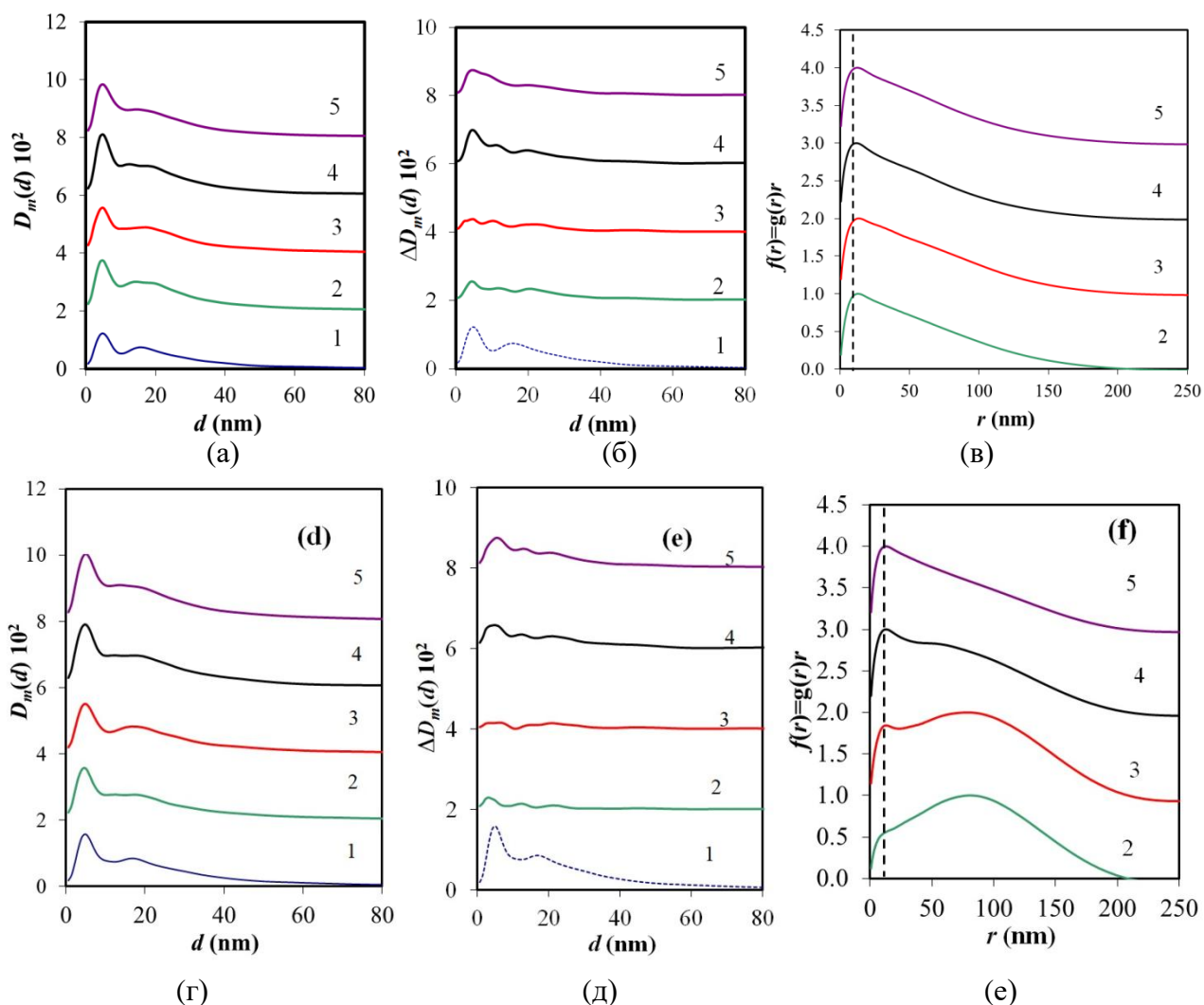


Рисунок 4.6 – Массовые ФНР (а, г) для матриц (кривые 1) и композитов на их основе; разностные функции (б, д) распределения неоднородностей в композитах на основе МУНТ (а, б) и МУНТ-*f* (г, д); корреляционные функции для композитов на основе МУНТ (в) и МУНТ-*f* (е). Кривые 2, 3, 4, 5 - НСК, содержащие 1, 5, 10, 20 масс. % – СГ соответственно

Разностные функции распределения для НСК имеют более сложный вид, чем для МУНТ, в них можно выделить три и более мод; одна из них связана с декорированием пустот (пор) матрицы, другие отражают пористость агрегатов наполнителя. Особенности корреляционных функций, рассчитанных по разностному сигналу МУРР, представленных на рисунке 4.5, указывают на то, что для большинства образцов рассеивающие неоднородности характеризуются двумерной морфологией. Можно предполагать, что частицы гидроксидной фазы формируются на поверхности матрицы МУНТ-*f* в виде островков толщиной от 15-16 нм, за исключением образцов на матрице МУНТ с наименьшей заложенной концентрацией (1 и 5 масс. %), где, судя по наличию широких мод в области 70-

80 нм, имеет место агломерация НЧ наполнителя. Для всех НСК (что сопоставимо с результатами микроскопии) фиксируется широкое по размерам распределение НЧ наполнителей. Исходя из результатов ПЭМ, МУРР и сорбометрии, неоднородности размером 4-8 нм относятся к гидроксидным НЧ, расположенным в каналах нанотрубок, а на участке 12-18 нм – к частицам на наружной поверхности нанотрубок.

Уширение дифракционных пиков, показанное на рисунке 4.7, свидетельствует о наноразмерности частиц (кристаллитов), образующих гидроксидные агрегаты, наблюдаемые РЭМ. При малых концентрациях СГ-наполнителей наблюдается рентгеноаморфная структура образцов, но при концентрации 5 масс. % уже видна фаза гидроксида кобальта-никеля. Расчеты величины областей когерентного рассеяния с использованием уравнения Дебая-Шеррера показали, что размеры кристаллитов не превышают 10 нм.

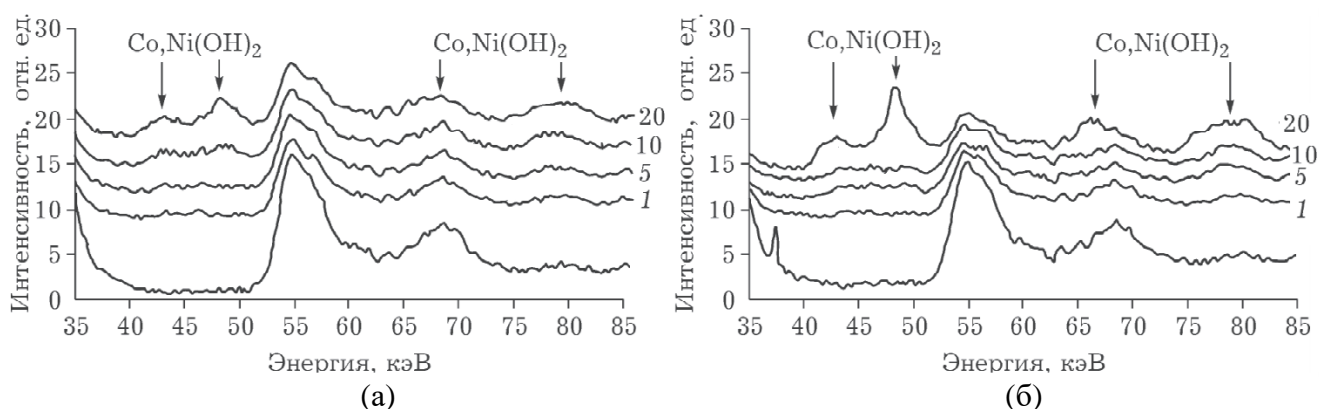


Рисунок 4.7 – Дифрактограммы матриц и композитных материалов с указанными содержаниями наполнителя (а) $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ 1, 5, 10, 20 масс. % и (б) $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{МУНТ-f}$ 1, 5, 10, 20 масс. %

Вместе с тем, пики композита $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{МУНТ-f}$ – 20 масс. %, имеют наиболее выраженный характер, что свидетельствует о возможности формирования на поверхности МУНТ-f, кристаллитов СГ, размеры и анизометричность которых возрастают с увеличением содержания гидроксидов.

Результаты исследования образцов методом РФЛА, представленные на рисунке 4.8, показали незначительное содержание примесей в полученных НСК -

содержание Cl, Ca, Cr, не превышающее масс. %, практически соответствуют содержанию их в МУНТ.

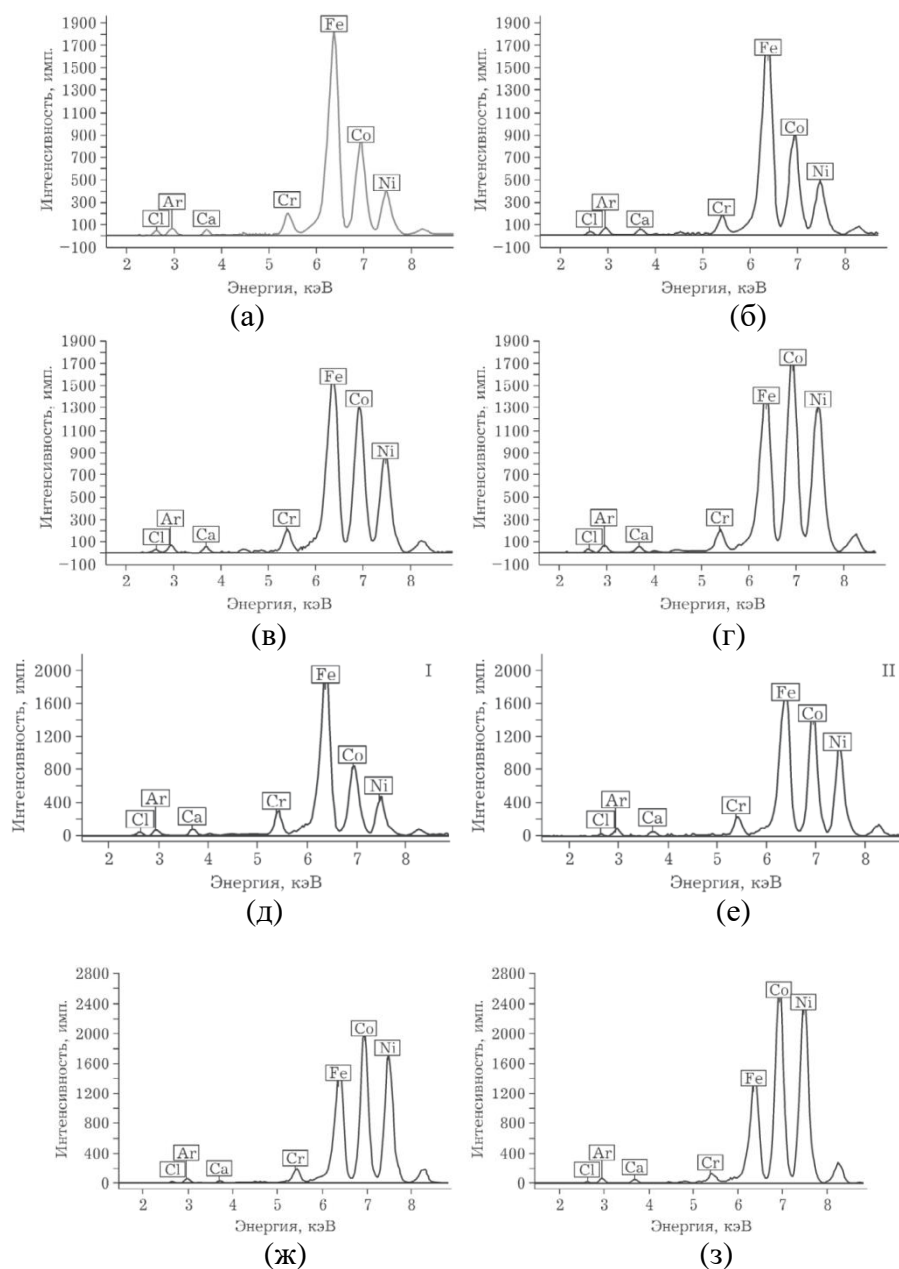


Рисунок 4.8 – РФЛА-спектры НСК, с указанным содержанием СГ-наполнителя:

$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ 1, 5, 10, 20 масс. % (а-з); $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$ 1, 5, 10, 20 масс. % (д-з)

Это говорит о почти полном удалении побочных продуктов осаждения гидроксидов (NaCl) на стадиях промывки.

Дополнительно проведенный атомноэмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой, результаты которого приведены в таблице 4.3, показал содержание железа, не превышающее 0,18 масс. %. Это показывает, что железо,

используемое в качестве катализатора при синтезе МУНТ находится в малых количествах нанотрубках.

Таблица 4.3 – Результаты элементного анализа МУНТ и НСК, АЭС анализ

Образец	Co, масс. %	Ni, масс. %	Fe, масс. %	Mo, масс. %*
МУНТ-f	0,118±0,06	-	0,15±0,01	0,060±0,004
1 % Co _{0,5} Ni _{0,5} (OH) ₂ /МУНТ-f	0,61±0,06	0,527±0,008	0,177±0,009	
5 % Co _{0,5} Ni _{0,5} (OH) ₂ /МУНТ-f	1,69±0,03	1,48±0,03	0,142±0,016	
10 % Co _{0,5} Ni _{0,5} (OH) ₂ /МУНТ-f	1,7±0,04	1,32±0,03	0,167±0,008	
20 % Co _{0,5} Ni _{0,5} (OH) ₂ /МУНТ-f	4,89±0,16	4,26±0,12	0,139±0,010	

*Концентрация молибдена у НСК ниже предела количественного определения.

Таким образом, совокупность методов РФЛА и АЭС показывает, что полученные образцы свободны от катализатора синтеза МУНТ и иных примесей, например, побочных продуктов осаждения гидроксидов – NaCl. Это подтверждает вывод, что на микрофотографиях внутри канала МУНТ находятся НЧ гидроксидного наполнителя, а не катализатора.

Результаты РФЛА отмечают системное увеличение интенсивностей линий никеля и кобальта по отношению к линиям МУНТ, с возрастанием расчетного содержания СГ. Таким образом, в исследуемых образцах НСК концентрация кобальта и никеля меняется ожидаемым образом, в соответствии с изменениями условий получения, причем соотношения содержаний никеля и кобальта, согласуются с заложенными при синтезе и составляет примерно 1:1. Несколько меньшее относительное содержание Ni(OH)₂ можно связать с его большей растворимостью. Сопоставимые результаты, представленные в таблице 4.3, показал метод АЭС с ИСП – практически во всех рассмотренных НСК содержания СГ и соотношений Ni и Co соответствует заложенным при синтезе. Отмечается тенденция к потере гидроксида никеля при его относительно малых содержаниях в НСК.

Электрохимические свойства

Накопление электрического заряда НСК состава Co_xNi_(1-x)(OH)₂/МУНТ наблюдали в асимметричных ячейках. При подробном рассмотрении на кривых ЦВА для НСК, показанных на рисунке 4.9, содержащих смешанные гидроксиды,

заметны псевдоемкостные пики, изменяющие прямоугольную форму, характерную для МУНТ. Как и для ИГ, для НСК составов СГ $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ (1:1) эти пики наблюдаются в области потенциала $\pm 0.6-0.9$ В, что вызвано протеканием электродных реакций (4.1, 4.2, 4.3) с участием гидроксидов.

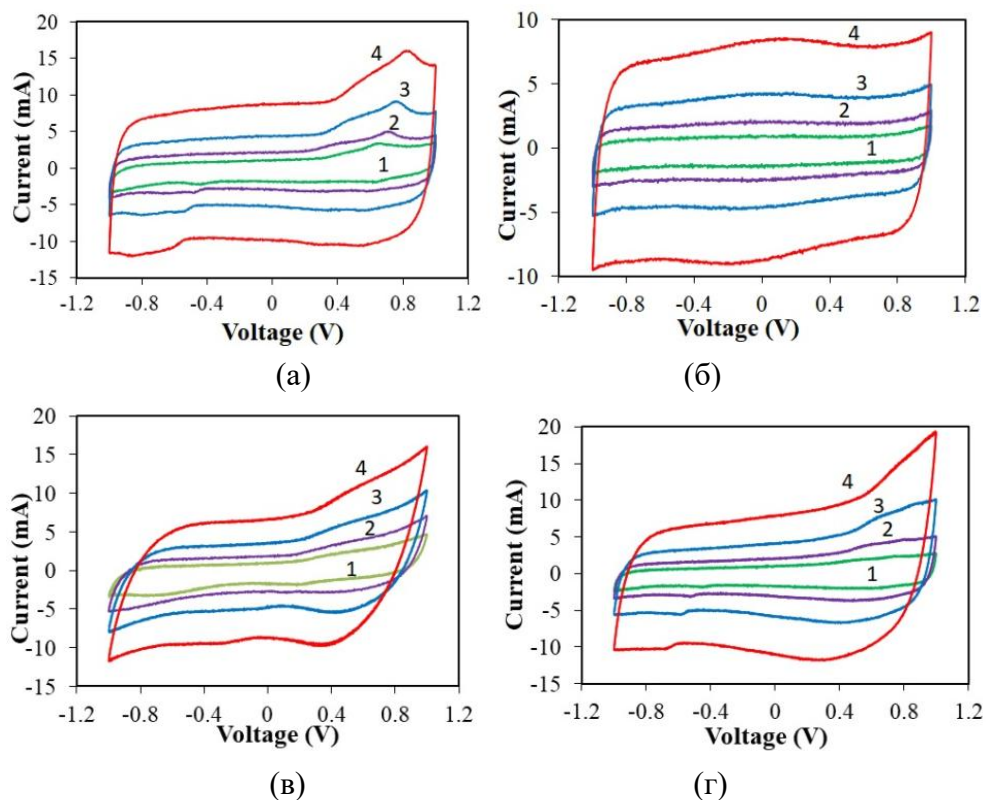


Рисунок 4.9 – ЦВА-кривые асимметричных ячеек с электродами из НСК и соответствующей матрицы $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ 5 масс. % (а) и $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$ 5 масс. % (б); $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ 10 масс. % (в) и $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{МУНТ-f}$ 10 масс. % (г), при указанных скоростях сканирования и составах НСК

В [92, 93] приведены примеры ЦВА-кривых, полученных для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ электрода в щелочном электролите 1 М КОН (рисунок 4.10).

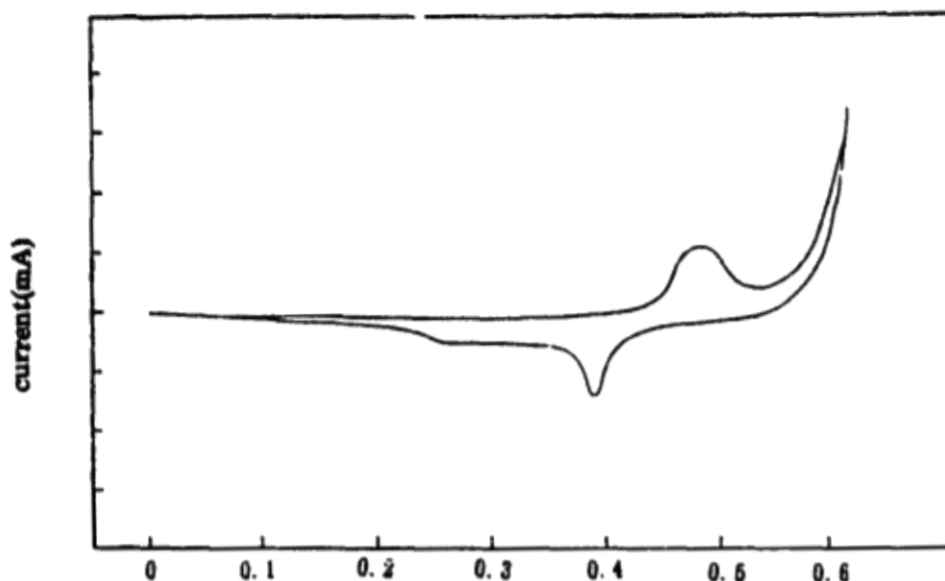


Рисунок 4.10 – ЦВА-кривая для электрода на основе гидроксида никеля в 1 М КОН [93]

На кривой видны 2 пика, возникающие в результате Red/Ox-реакции перехода $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в NiOOH в растворе щелочи в соответствии с реакцией 4.1. Окислительные и восстановительные пики наблюдались при 0,487 В и 0,395 В соответственно. Кислородный пик для данной электродной системы находится в потенциале 0,616 В и описывается уравнением 4.4. В нашей же электродной системе кислородный пик находится в области 0,9-0,98 В. Таким образом значения для реакции 4.1 необходимо перенести на 0,35 В.



В связи с этим, при рассмотрении ЦВА-кривых для НСК (рисунок 4.9) окислительно-восстановительные пики для гидроксида никеля должны наблюдаться в областях 0,837 В и 0,745 В.

Так как в состав НСК электродов входит гидроксид кобальта, который, вероятнее всего, в соответствии с электродными реакциями [57] переходит в оксид, то для НСК электрода может быть характерен весь спектр реакций, представленных в таблице 4.4. Однако значения потенциалов необходимо сместить на 0,45 В т.к. относительно кислородного пика при данном электроде сравнения значения смещены в положительную область.

Таблица 4.4 – Значения потенциалов относительно Hg/HgO электрода [57]

Электродная пара	Полуреакции	Потенциал относительно Hg/HgO
Co(OH) ₂ /Co ₃ O ₄	$3\text{Co(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-0,192
CoO/Co ₃ O ₄	$3\text{CoO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-0,369
Co(OH) ₂ /CoOOH	$\text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CoOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}$	-0,054
CoO/CoOOH	$\text{CoO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CoOOH} + \text{e}$	-0,172
Co ₃ O ₄ /CoOOH	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CoOOH} + \text{e}$	+0,222
Co(OH) ₂ /CoO ₂	$\text{Co(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+0,254
CoO/CoO ₂	$\text{CoO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+0,195
Co ₃ O ₄ /CoO ₂	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{OH}^- \rightarrow 3\text{CoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	+0,477
CoOOH/CoO ₂	$\text{CoOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}$	+0,562

Таким образом, реакция 4.2, окислительно-восстановительный пик для которой лежит в области потенциалов -0,054 В относительно ртутно-оксиднортутного электрода сравнения (таблица 4.3) для наших условий должен находиться в области потенциалов $\sim 0,396$ В. Реакция 4.3, окислительно-восстановительный пик для которой находится в области 0,254 В, в наших условиях, при смещении на 0,45 В должен в итоге находиться приблизительно 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.

На рисунке 4.11 представлены зависимости электрической емкости в том числе матриц (необработанной и функционализированной) от скорости развертки потенциала. Как отмечалось выше, кривые имеют две, явно отличающиеся по характеру области. Первая, при скорости сканирования больше ≈ 20 -22 мВ/с, характеризуется практической неизменностью электроемкости, вторая – область возрастания электроемкости с уменьшением скорости сканирования.

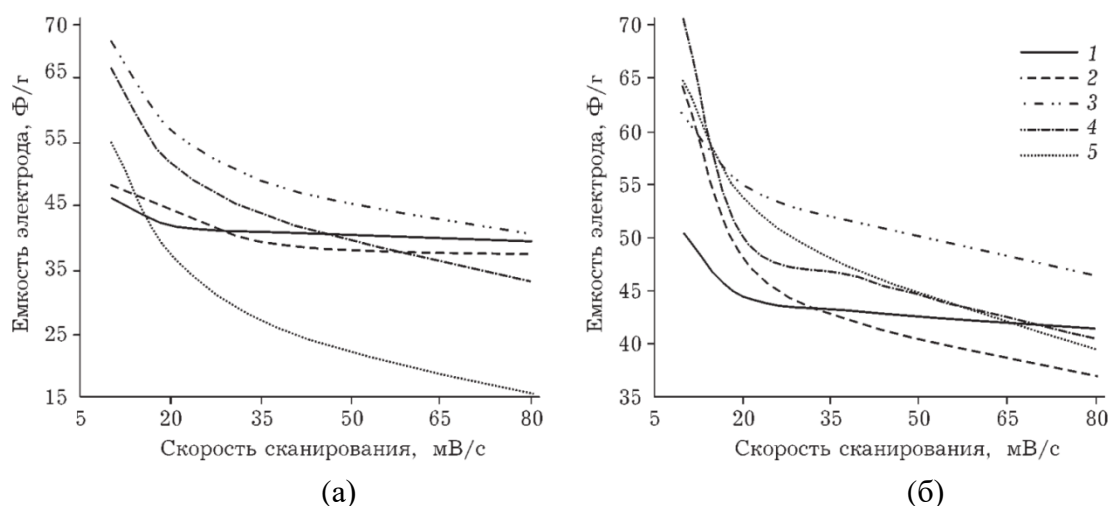


Рисунок 4.11 – Зависимости C от v для ячеек с указанными составами электродов на НСК основе МУНТ (а) и МУНТ-f (б)

Естественно первую область (область высоких скоростей сканирования потенциала) связать с накоплением заряда на ДЭС, вторую (область низких скоростей) – с протеканием электрохимических реакций (требующих больше времени для их реализации) при участии активных поверхностных групп, как правило, присутствующих на поверхности углеродных материалов [94]. Этому соответствуют результаты СННО-анализа и данные масспектрометрии чистых и функционализированных матриц представленные в главе 3, показавшие наличие захваченного (хемосорбированного) матрицей кислорода и увеличение его содержания в функционализированной матрице, симбатное с возрастанием в ней эффекта увеличения емкости с уменьшением скорости сканирования в области < 20 - 22 мВ/с.

Совместное рассмотрение этих результатов с описывающими морфологию НСК позволяет высказать ряд представлений о природе наблюдаемых электрохимических эффектов. Согласно результатам сорбометрии, приведенным на рисунке 4.5 и в таблице 4.1, функционализация поверхности МУНТ и введение гидроксидных наполнителей приводят к блокировке микропор (расчет методом 2D-NLDFT показал существование двух групп со средними размерами около 0.5 и 1 нм), но при этом не происходит существенного уменьшения емкости МУНТ при накоплении заряда по механизму ДЭС, проявляющемуся при высоких скоростях сканирования потенциала. Возможно, это происходит благодаря небольшому

содержанию микропор в общей пористости МУНТ, а также благодаря невозможности проникновения электролита в каналы столь малых диаметров.

Накопление заряда за счет ДЭС-механизма на поверхности стенок каналов углеродных нанотрубок вносит лишь небольшую долю в общие емкостные характеристики полученных НСК, так как при рассмотрении образцов с максимальными значениями емкости НСК, на основе МУНТ-f, содержащих СГ 5 и 10 масс. %, несмотря на эффект закупоривания каналов С-трубок функциональными О-содержащими группами и СГ, это приводит к повышению общей емкости композита.

Для композитов, содержащих как различные количества индивидуальных гидроксидных наполнителей, так и содержащих смешанные гидроксиды, во всей использованной области скоростей сканирования потенциала наблюдается зависимость емкостных характеристик от скорости. Это может быть результатом либо изменения при варьировании скорости вклада электрохимических реакций 4.1-4.3 (при протекании их с разными скоростями), либо наличия в композитах областей поверхности с разной доступностью для электролита (при протекании электродных реакций, лимитируемых диффузией OH^- в электролите). Исходя из сложной морфологии полученных НСК, узкой области потенциального окна и выделения нескольких участков поверхности с различной доступностью электролита, наиболее вероятной причиной является разнодоступность областей НСК для электролита.

Полученные ранее результаты по морфологии НСК позволяют предположительно выделить по степени доступности электролита к поверхности, слагающих НСК частиц, четыре вида поверхности: 1) поверхность С-трубок (каналы, стенки МУНТ), отвечающие накоплению емкости за счет ДЭС-механизма, 2) поверхность наночастиц гидроксидного наполнителя, расположенных в каналах С-трубок, 3) внешняя поверхность гидроксидных агрегатов, сформированных на МУНТ, 4) поверхность пор в агрегатах гидроксидов. Все эти виды поверхности (кроме поверхности МУНТ) вносят псевдоемкостной вклад в общую электроемкость НСК вследствие накопления

электрического заряда при поляризации за счет электродных реакций (4.1-4.3). Наиболее низкой доступностью обладают поверхность частиц наполнителя, в каналах С-трубок и поверхность пор в агрегатах гидроксидов.

Так как емкость НСК обусловлена, в первую очередь, накоплением заряда за счет относительно медленного протекания электрохимических реакций типа (4.1-4.3), зависимость емкости от скорости сканирования потенциала наблюдается на всем промежутке скоростей, а также обладает более сложным характером, чем для МУНТ. Это объясняется тем, что в данных НСК осуществляются электродные реакции с разными скоростями, так как они протекают на участках поверхности в различной степени доступностью для электролита, считая, что в целом накопление заряда лимитируется процессом диффузии OH^- в электролите.

Таким образом, на участке высоких скоростей сканирования потенциала (выше 20 мВ/с), емкость НСК определяется емкостью, накапливаемой по ДЭС-механизму на непокрытых СГ участках поверхности МУНТ и псевдоемкостным вкладом, вызванным протеканием реакций (4.1-4.3) на легкодоступной внешней поверхности агрегатов СГ. При низких же скоростях сканирования потенциала становится определяющим вклад диффузионно контролируемых реакций (4.1-4.3) на более труднодоступных поверхностях пор в агрегатах СГ и их наночастиц, находящихся внутри каналов МУНТ.

При небольших содержаниях СГ-наполнителя из-за слабого влияния вклада электрохимически активных реакций (псевдоемкостной составляющей) в области низких скоростей развертки влияние введенного СГ невелико. При более высоких же скоростях сканирования зависимость емкости от скорости сканирования выражена слабо и эффект уменьшения емкости связан с зафиксированным в экспериментах посорбиметрии частичным закупориванием пор в С-трубках и блокировкой СГ части их внешней поверхности.

При анализе НСК, содержащих более высокие количества СГ, заметен более высокий псевдоемкостной вклад в общую емкость композитов. Как следствие, для данных НСК наблюдается зависимость емкости от

скорости сканирования потенциала, свойственная для электрохимических реакций на областях поверхности НСК с разной степенью доступности для электролита.

Один из оптимальных (в контексте емкостных характеристик) составов НСК был достигнут при содержании 5 масс. % СГ наполнителя. Это было достигнуто благодаря синергетическому эффекту, достигающемуся при сочетании относительно небольшой блокировки СГ-наполнителем пор и поверхностей матрицы и возрастанием псевдоемкостной составляющей в накоплении заряда.

При более высоком содержании СГ-наполнителя в НСК (около 20 масс. %), чем оптимальное, наблюдается уменьшение электрохимической емкости во всей области скоростей развертки, связанное с блокировкой мезопор С-трубок агрегатами СГ, становящимися все большими (с увеличением содержания СГ). Частичная блокировка пор не позволяет накапливать заряд за счет ДЭС-механизма на поверхности этих пор и части внешней поверхности С-матрицы, на которой осаждены СГ-агрегаты, а также уменьшает доступность мезопор самих агрегатов. Наличие этих эффектов при возрастании содержания СГ выше 5 масс. % (рисунок 4.11) было отмечено ранее по итогам рассмотрения морфологии и текстуры НСК.

Сложный эффект влияния озонирования МУНТ на морфологию частиц осажденных СГ вызывает особенности поляризации соответствующих НСК (рисунок 4.11 б): емкость НСК с аналогичными содержаниями наполнителей возрастает; эффект особенно заметен при высоких содержаниях СГ (20 масс. %), в результате чего наблюдаемое в НСК на основе МУНТ снижение емкости в области высоких скоростей сканирования потенциала отсутствует. Можно предположить, что это является следствием отмеченного в экспериментах РФА формирования на озонированных МУНТ анизометричных кристаллитов СГ, размеры которых возрастают с увеличением содержания СГ. Вероятное осаждение пластинчатых кристаллитов развитой гранью на внешней поверхности

МУНТ-f, приводящее к улучшению их контакта, и наблюдаемое изменение морфологии агрегатов СГ и являются причинами возрастания общей емкости.

Таким образом, за счет влияния вышеперечисленных эффектов, наиболее высокие электроемкостные характеристики (даже в области высоких скоростей сканирования потенциала) были достигнуты НСК, содержащими 5-10 масс. % СГ.

Для электродного материала, полученного на нефункционализированной матрице, максимальное значение электроемкости достигнуто на НСК $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ с концентрацией СГ 5 масс. % и составило 70,7 Ф/г (увеличение по сравнению с электроемкостью матрицы на 53 масс. %).

Максимальная электроемкость композитного электродного материала, полученного на функционализированной матрице ($\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$ с концентрацией 10 масс. %) также составила 70,7 Ф/г (увеличение по сравнению с электроемкостью МУНТ-f на 40 масс. %).

4.3. НСК, наполненные $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с различным соотношением СГ

В предыдущем параграфе было показано, что НСК на основе углеродных матриц, наполненных СГ $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в соотношении 1:1, обладают на 40 – 53 масс. % (в зависимости от способа обработки МУНТ) более высокими электрохимическими характеристиками, чем исходная матрица. В настоящей главе, с целью установления оптимального соотношения $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$, исследованы морфологические и электрохимические свойства НСК на основе МУНТ, наполненных СГ с соотношениями $\text{Co}:\text{Ni}$ 1:2, 1:4, 2:1, 4:1.

На рисунке 4.12 представлены микрофотографии образцов (соотношение СГ 1:1 (а) и 1:2 (б)) полученные с помощью просвечивающего и сканирующего (растрового) электронного микроскопа. На микрофотографиях НСК наблюдаются НЧ примесной фазы, внедренные в нанотрубки (рисунок 4.12), хотя большая часть гидроксидного материала образует протяженные агрегаты на внешней поверхности МУНТ.

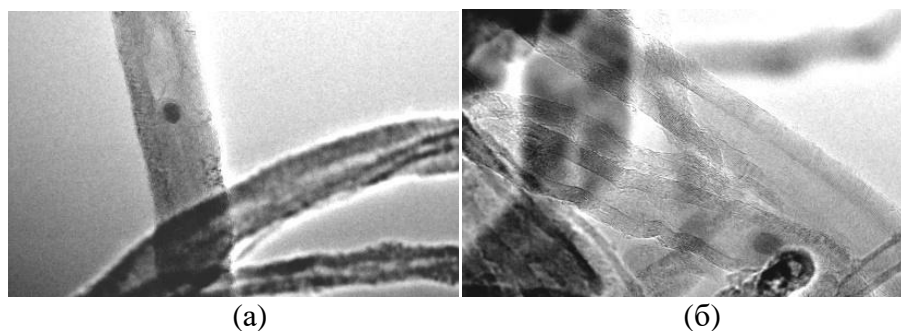


Рисунок 4.12 – Микрофотографии ПЭМ композитов $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, с соотношением гидроксидов: а) 1:1; б) 1:2

Следует отметить, что внешний вид образцов полученных при варьировании соотношения $\text{Co}:\text{Ni}$ практически не отличается от НСК $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$.

На рисунке 4.13 приведены РФЛА-спектры исследуемых образцов. Результаты показали системное увеличение отношения интенсивностей линий никеля к кобальту с возрастанием расчетного содержания $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Фиксируется незначительное содержание примесей Cl , Ca , и Cr , соотносимое с их содержанием в исходных МУНТ, что свидетельствует о практически полном удалении побочных продуктов осаждения гидроксидов (NaCl) на стадиях промывки.

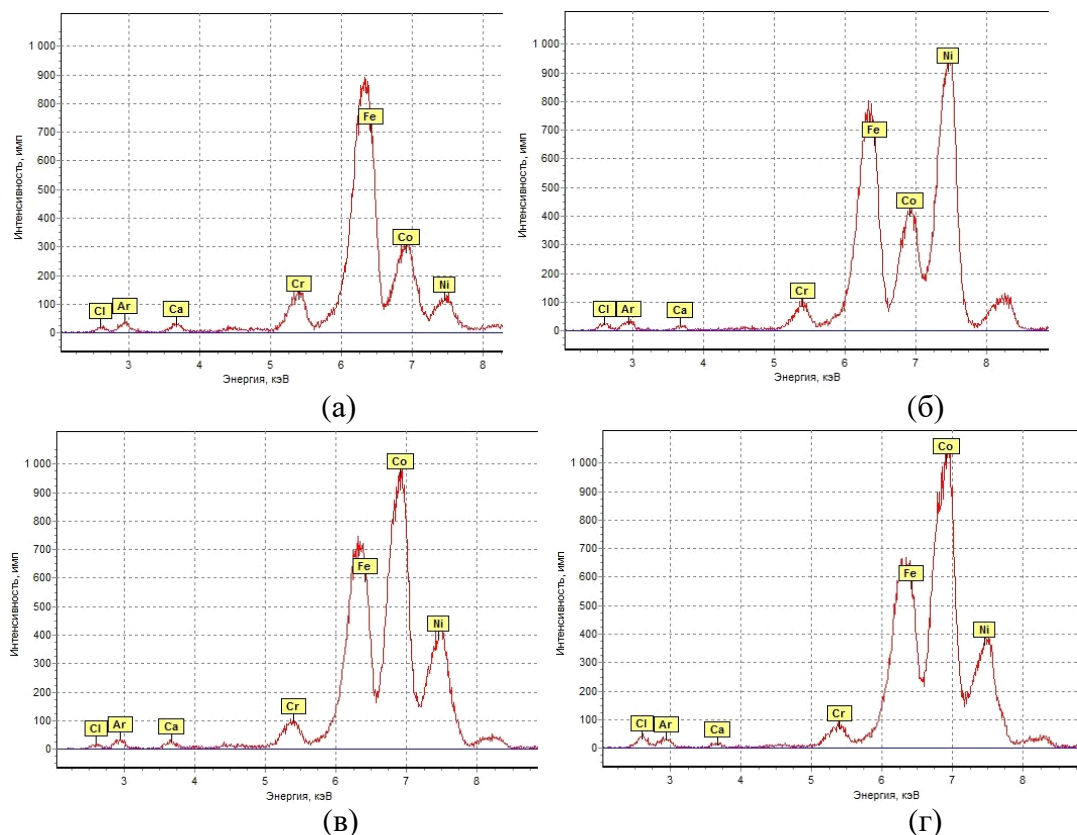


Рисунок 4.13 – Рентгенофлуоресцентные спектры НСК $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, с соотношением гидроксидов: а) 1:2; б) 1:4; в) 2:1; г) 4:1

Атомноэмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой, результаты которого приведены в таблице 4.5, подтвердил незначительное содержание железа в НСК, не превышающее 0,15 масс. %, что так же свидетельствует о весьма малом количестве железа в нанотрубках.

Таблица 4.5 – Результаты элементного анализа МУНТ и НСК на их основе с содержанием СГ 10 масс. % при указанных соотношениях, АЭС анализ

Образец \ Элемент	Co, масс. %	Ni, масс. %	Fe, масс. %	Mo, масс. %*
МУНТ-f	0,118±0,06	-	0,15±0,01	0,060±0,004
Co _{0,33} Ni _{0,67} (OH) ₂ /МУНТ-f	3,47±0,08	1,48±0,04	0,099±0,009	
Co _{0,2} Ni _{0,8} (OH) ₂ /МУНТ-f	1,07±0,04	4,26±0,20	0,114±0,003	
Co _{0,8} Ni _{0,2} (OH) ₂ /МУНТ-f	3,31±0,04	1,031±0,012	0,068±0,005	

*Концентрация молибдена у НСК ниже предела количественного определения

Совместные результаты РФЛА и АЭС показали, что состав синтезируемых композитов соответствует или близок к соотношению Co:Ni, заданному при синтезе.

Результаты рентгеноструктурного анализа смешанных гидроксидов переменного состава представлены на рисунке 4.14. На дифрактограммах для НСК, содержащих большое количество никеля (*кривые 2, 3*), в соответствии с литературными данными [95] видны широкие рефлексы (указывающие на мелкодисперсность системы) свойственные ТР. Для НСК с более высоким содержанием кобальта (*кривые 4, 5*) отмечаются рефлексы, характерные для двухфазной системы. Одна из фаз проявляется резкими рефлексами и относительно узкими пиками характерными для более крупных кристаллитов (десятки нанометров), богатых гидроксидом кобальта, которые обладают большей рассеивающей способностью. Другая фаза представлена менее интенсивными широкими пиками, характерными для ТР, с высоким содержанием гидроксида никеля.

Смешанные гидроксиды, богатые гидроксидом никеля, лежат в области размеров частиц гидроксидов, наблюдаемых методом ПЭМ в каналах МУНТ.

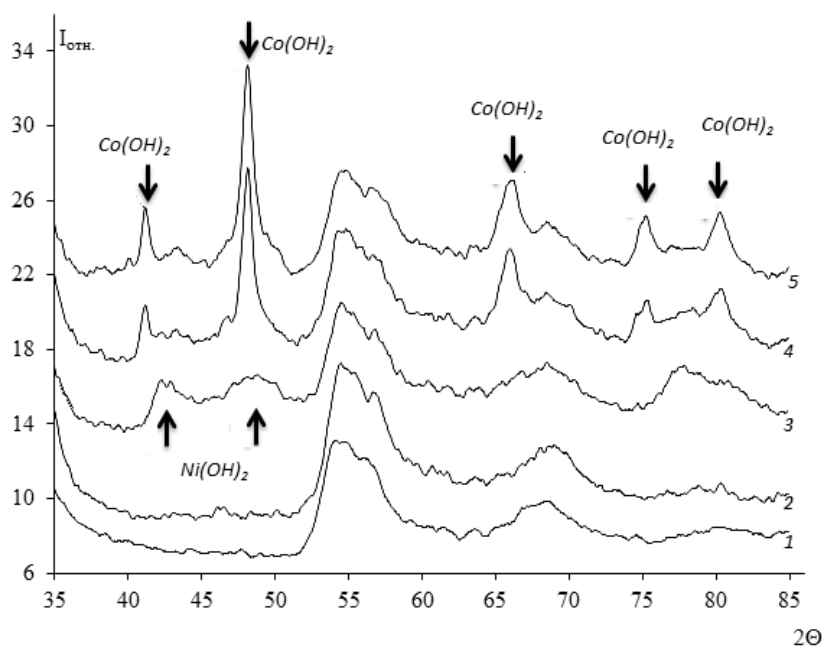


Рисунок 4.14 – Дифрактограммы матрицы (кривая 1) и НСК $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$ с молярным соотношением между СГ: 2 – 1:4, 3 – 1:2, 4 – 2:1, 5 – 4:1

Изменение состава смешанного гидроксида при неизменном содержании его в НСК незначительно влияет на распределения неоднородностей по размерам (рисунок 4.14). Как и ранее, наблюдается заполнение внутренних каналов и агрегирование НЧ на внешней поверхности МУНТ. Для СГ-наполнителя состава $\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}(\text{OH})_2$ (1:4), который вероятнее всего является твердым раствором [96] с размерами кристаллитов в области размеров каналов МУНТ, разностная функция наблюдается наиболее выраженной.

Варьирование соотношения гидроксидов (1:2, 1:4) при неизменном (10 масс. %) содержании его в композите имеет незначительное влияние на морфологические характеристики и распределение неоднородностей по размерам НСК. На рисунке 4.15, как и для НСК с соотношением гидроксидов 1:1 (рисунок 4.5), заметен эффект декорирования внутренних каналов и внешней поверхности МУНТ. Это результат образования на них частиц гидроксидных наполнителей. Также наблюдаются менее выраженные эффекты, отражающие агрегирование гидроксидов.

Для НСК состава $\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}(\text{OH})_2$ (1:4), являющегося ТР (по результатам РФА) и обладающего размерами кристаллитов в области размеров каналов МУНТ,

отмечается более выраженный на кривых МУРР эффект декорирования каналов трубок.

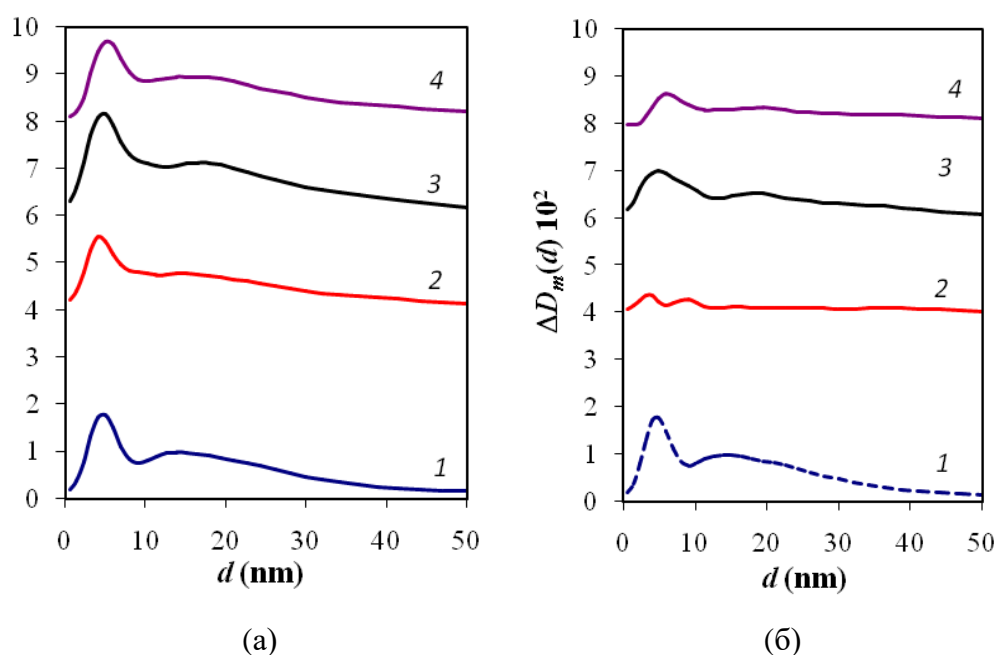


Рисунок 4.15 – Расчетные массовые ФНР для МУНТ-f и образцов НСК, содержащих 10 масс. % СГ: простая функция (а), разностная функция (б). 1 – МУНТ-f; 2 – $\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$; 3 – $\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$; 4 – $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$

Распределение мезопор по размерам для НСК 10 масс. % $\text{Co}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$ (соотношение 2:1) представлено на рисунке 4.16, дополнительно для наглядности представлено распределение для образца 5 масс. % $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$, исследованное в предыдущем параграфе.

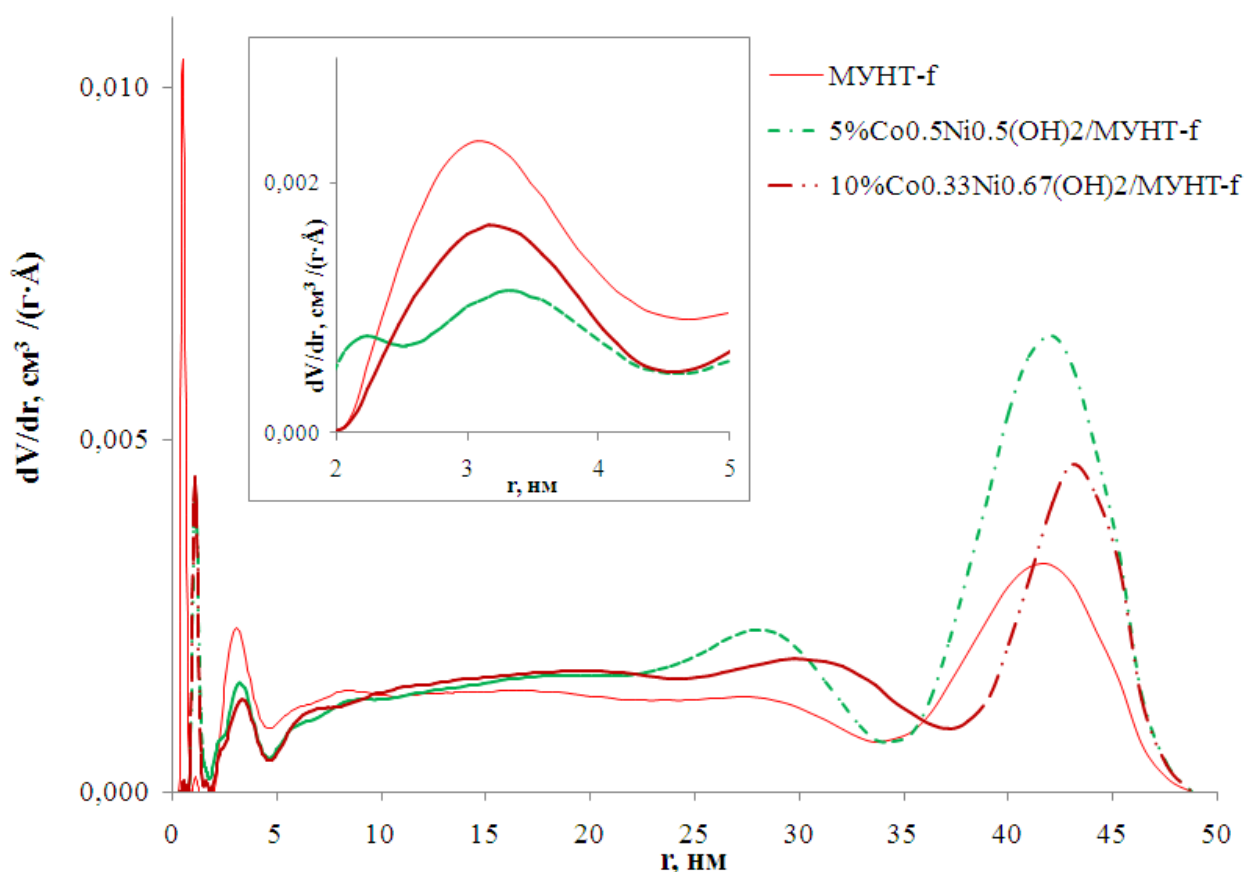


Рисунок 4.16 – Кривые распределения мезопор по размерам для образца МУНТ-f, $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$ и для образца МУНТ $\text{Co}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$

Введение СГ-наполнителей в МУНТ, приводит к блокировке микропор, некоторому уменьшению объёма мезопор, а также к увеличению общего объёма мезопор и их среднего размера, значения которых приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Параметры пористой структуры функционализированных углеродных нанотрубок и композитов на их основе

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{M}^2/\text{Г}$	$V_{\text{микро}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	$D_{\text{pores}}, \text{Å}$
МУНТ –f	165	0,020 (при $P/P_0 = 0,9777$)	0,816	192
$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}, 5\%$	156	0,006 (при $P/P_0 = 0,9818$)	1,166	286
$\text{Co}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}, 10\%$	139	0,003 (при $P/P_0 = 0,9812$)	0,906	253

Возрастание содержания гидроксидов в НСК вызывает увеличение размеров агрегатов гидроксидного наполнителя и изменяет их морфологические характеристики, затрудняя доступ к поверхности трубок и их переплетений, вследствие чего площадь удельной поверхности композитов уменьшаются.

Электрохимические свойства

При варьировании соотношения СГ ($\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$) происходит изменение емкостных характеристик НСК, наполненных СГ-наполнителем в оптимальных количествах 10 масс. % (рисунок 4.17). При исследовании данного влияния учитывались следующие факторы: 1) варьирование состава СГ, 2) изменение морфологии частиц СГ-наполнителя, 3) фазовый состав СГ.

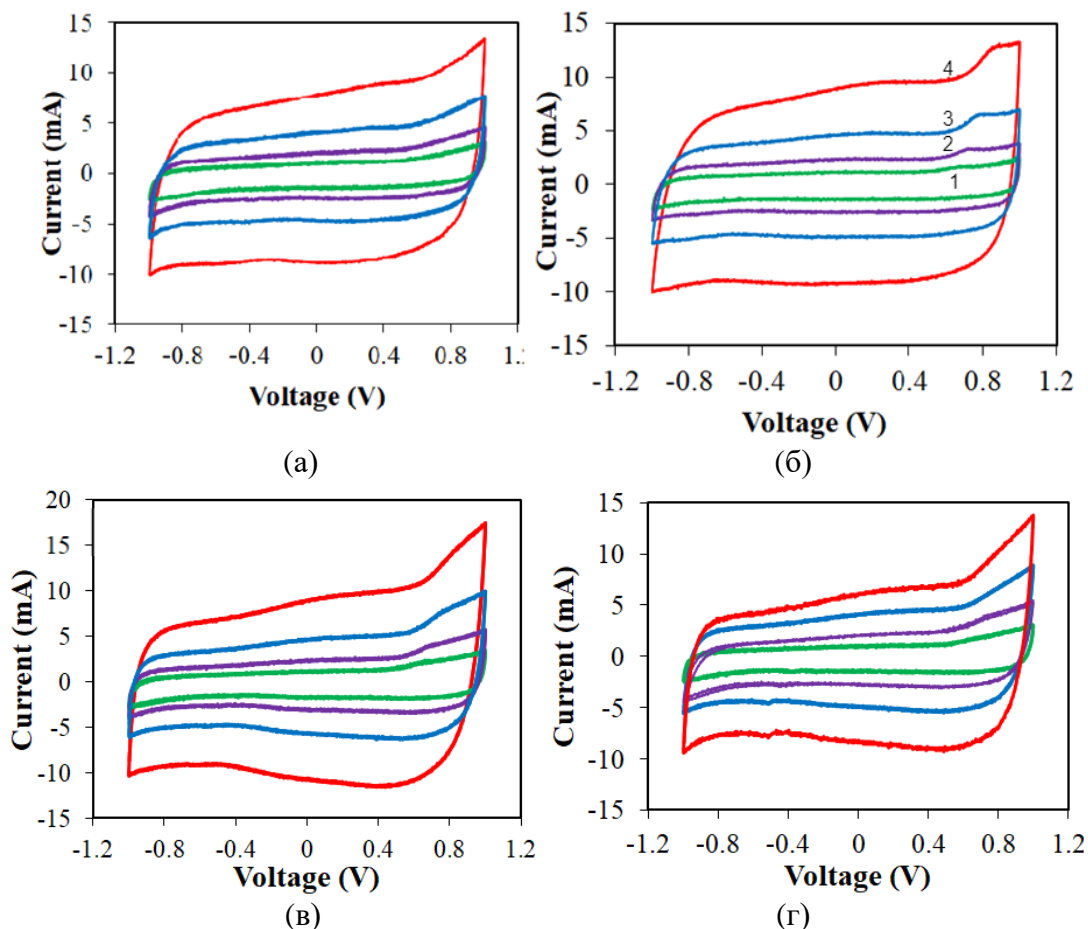


Рисунок 4.17 – ЦВА-кривые асимметричных ячеек с электродами из НСК и соответствующей матрицы (а) $\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}(\text{OH})_2/\text{МУНТ- f}$ (1:4), (б) $\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}(\text{OH})_2/\text{МУНТ- f}$ (1:2), (в) $\text{Co}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}(\text{OH})_2/\text{МУНТ- f}$ (2:1), (г) $\text{Co}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}(\text{OH})_2/\text{МУНТ- f}$ (4:1); при скоростях сканирования: 1 – 80, 2 – 40, 3 – 20, 4 – 10 мВ/с

Варьирование состава СГ приводит к изменению соотношений реакций (1.1-1.3). При увеличении содержания $\text{Co}(\text{OH})_2$ в составе СГ возрастает степень кристалличности частиц и анизометричность крупных кристаллитов (рисунок 4.13). Как известно из литературных данных [97], при получении СГ методом и в условиях нашей работы в области содержания $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 50-100 мол. % (1:1, 1:2,

1:4) образуется ТР, а при содержании меньшем, чем 50 масс. % $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (2:1, 4:1) – двухфазная система. Совокупность этих факторов является определяющей для полученных зависимостей емкости от состава СГ. Данные зависимости различны для областей низких и высоких скоростей развертки потенциала.

При высоких скоростях сканирования (выше 20 мВ/с) и в области образования ТР электроемкость возрастает с ростом в СГ содержания $\text{Co}(\text{OH})_2$ (на рисунок 4.18) и также возрастает при этом кристалличность и анизотропия крупных кристаллитов, предположительно, ориентированных развитыми гранями на внешней поверхности МУНТ. Для НСК, содержащих $\text{Co}(\text{OH})_2$ более 50 масс. % (СГ формируется в виде двухфазной системы) данная зависимость нарушается, вероятно, в связи с усложнением структуры гидроксидного наполнителя.

Исходя из полученных результатов, можно отметить, что удельная электроемкость НСК, наполненных СГ Co-Ni, в области скоростей сканирования потенциала 10-80 мВ·с⁻¹ имеет максимальные значения при содержании 5-10 масс. % СГ составов $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2$ - $\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}(\text{OH})_2$.

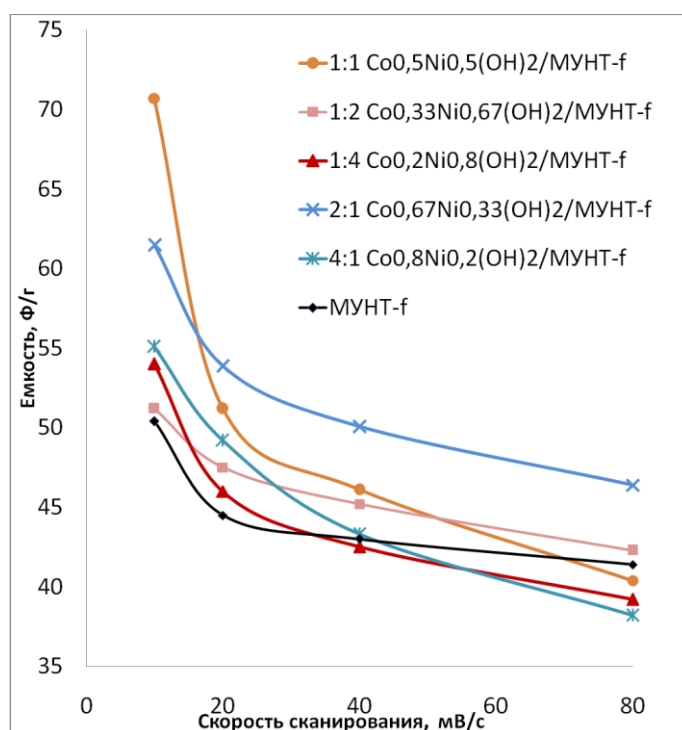


Рисунок 4.18 – Зависимости C от v для симметричных ячеек с электродами из МУНТ-f (кривая 1), ассиметричных ячеек с рабочими электродами из НСК при соотношении компонентов 10 масс. % СГ: 2 - 1:1; 3 - 1:2; 4 - 1:4; 5 - 2:1; 6 - 4:1

При низких скоростях сканирования, согласно развиваемым представлениям, наибольшую роль начинают играть электрохимические реакции на труднодоступных участках поверхности НСК.

В соответствии с условиями данной работы наиболее электрохимически активны кристаллиты ТР с составом компонентов близким к 1:1. Как и предполагалось, электроемкость композитов, соотношение СГ которых приближается к 1:1, растет. Далее, с ростом содержания $\text{Co}(\text{OH})_2$ в двухфазных образцах при сдвиге фигуративной точки влево и уменьшении доли кристаллитов ТР то есть с максимальным содержанием гидроксида железа около 50 % электроемкость композитов снижается.

Исходя из полученных результатов, можно сделать общее заключение – удельная электроемкость НСК, наполненных СГ Co-Ni , в области скоростей сканирования потенциала 10-80 мВ/с имеет максимальные значения при содержании 5-10 масс. % СГ составов $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2 - \text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,67}(\text{OH})_2$.

4.4. Выводы по главе 4

В данной главе описаны НСК, полученные на основе МУНТ и МУНТ-г матриц, наполненных $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$. На основании изучения морфологических и электрохимических характеристик НСК $\text{Co}_x(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ и $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ установлены по степени доступности электролиту 4 вида поверхности НСК: поверхность МУНТ, поверхность НЧ наполнителя, расположенных в каналах трубок, внешняя поверхность гидроксидных агрегатов, поверхность пор в агрегатах.

Из анализа полученных ЦВА-кривых было установлено, что при накоплении электрического заряда электродами на основе НСК 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 поверхности наночастиц гидроксидного наполнителя. Влияние состава СГ в НСК зависит от скорости сканирования потенциала и при высоких скоростях для области формирования гидроксидов в виде ТР электроемкость возрастает вместе с

содержанием $\text{Co}(\text{OH})_2$, при малых скоростях для области ТР имеет тот же вид, а в области двухфазности гидроксидов возрастает соответственно доле ТР с предельным содержанием $\text{Co}(\text{OH})_2$ (около 50 масс. %). Максимальные эффекты увеличения электрической емкости НСК относительно матриц: 16-19 масс. % 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. % $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ-f}$).

Глава 5. НСК на основе МУНТ, наполненных Mn_xO_y

В данной главе рассмотрены НСК, наполненные оксидом марганца, полученным восстановлением самой С-матрицей из водных растворов перманганата калия. Для изучения влияния реакционных условий и исследования закономерностей формирования фазы оксидов марганца при различных содержаниях оксидов, при варьировании условий синтеза НСК (температура, концентрации и объём вводимых растворов) были синтезированы образцы на основе МУНТ-f, модифицированные оксидом марганца 2, 5 и 10 масс. %, полученные при температурах восстановления 60 и 80 °С.

5.1. Определение оптимальных условий синтеза НСК, наполненных Mn_xO_y

Для изучения влияния содержания оксида марганца в НСК и температуры их получения на электроемкостные характеристики, были синтезированы образцы на основе МУНТ-f, наполненные 2, 5 и 10 масс. %, полученные при 60 °С и 80 °С.

Морфологические характеристики

На рисунке 5.1 приведены дифрактограммы МУНТ и нанокомпозитов Mn_xO_y /МУНТ с содержанием оксида марганца 5 масс. %. На дифрактограммах МУНТ, наполненных Mn_xO_y наблюдаются широкие рефлексы по 2θ в области 44–53°, около 60° и 63°. Интенсивность основного рефлекса матрицы при 53–57° заметно уменьшается, при этом наблюдается увеличение интенсивности широкого рефлекса матрицы при 65–70°, с проявлением пиков, скорее всего обусловленных оксидами марганца.

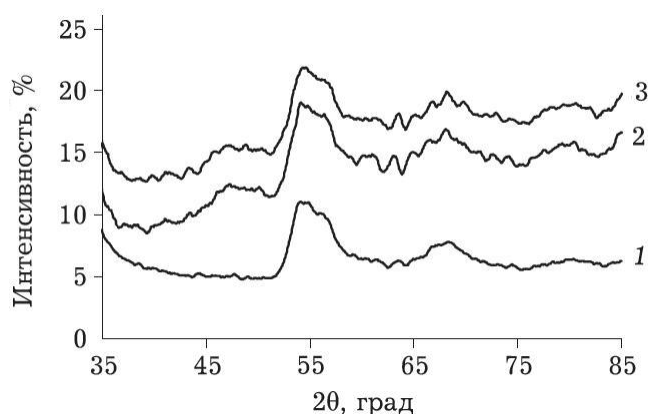


Рисунок 5.1 – Дифрактограммы образцов (железное характеристическое излучение), полученных на основе МУНТ-*f*, кривая 1 - МУНТ-*f*; кривая 2– НСК с содержанием оксида марганца 5 масс. %, восстановление при 60 °С; кривая 3 – восстановление при 80 °С

Аналогичная картина наблюдается и на рентгенограммах, полученных в характеристическом медном излучении, представленных на рисунке 5.2.

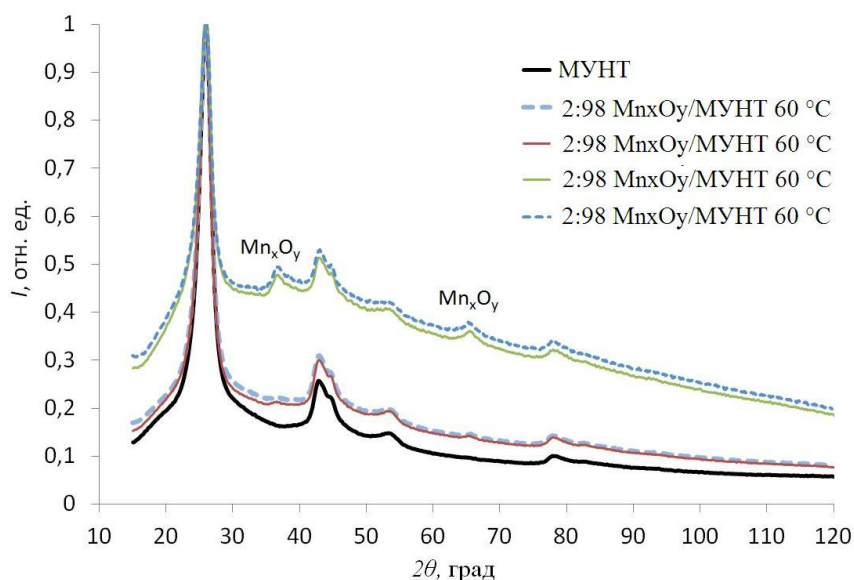


Рисунок 5.2 – Дифрактограммы образцов медном характеристическом излучении, полученных при температурах, указанных на рисунке

С увеличением концентрации оксида марганца наблюдается появление характерных пиков в области 36° и 65° по 2θ , причем интенсивность пиков растет не только с увеличением концентрации наполнителя, но и с увеличением температуры синтеза. Судя по уширению рефлексов, размеры оксидных частиц находятся в области единиц нанометров. Варьирование температуры получения НСК и количества наполнителя не оказывает существенного влияния на фазовый состав оксидов и размеры кристаллитов.

По базам рентгенографических данных в рассматриваемой области 2θ должны фиксироваться рефлексы для основных оксидов марганца MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 или Mn_3O_4 . Согласно данным [6, 98], при восстановлении Mn-содержащих соединений углеродной матрицей образуются преимущественно оксиды трех- и/или четырехвалентного марганца Mn_2O_3 и MnO_2 , однако, точную идентификацию оксидных фаз выполнить не удалось в виду их малого количества и нахождения их в наноразмерном виде. Но стоит отметить, что озонирование матрицы не оказало существенного влияния на фазовый состав наполнителя.

Из результатов элементного анализа, представленных в таблице 5.1, можно сделать вывод о соответствии содержания марганца в исследуемых образцах заданному при синтезе.

Количество примесей как в исходной матрице, так и в полученных на ее основе НСК, не превышает 0,2 масс. %, и практически не изменяется при модификации МУНТ.

Таблица 5.1 – Результаты элементного анализа МУНТ и НСК

Элемент	МУНТ-f	Mn_xO_y /МУНТ 2 масс. %, 60 °C*	Mn_xO_y /МУНТ 10 масс. %, 60 °C*
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 %

* Указаны температура получения композита и содержание (здесь и далее по тексту) в НСК марганца в масс. % (в виду переменного состава Mn_xO_y)

Результаты сорбционной порометрии, представленные на рисунке 5.3 показали, что площадь удельной поверхности образцов возрастает при увеличении концентрации оксида марганца до величины 5 масс. %, а с дальнейшим увеличением содержания Mn_xO_y , $S_{ВЕТ}$ падает. При этом наблюдается более чем в 5-10 раз уменьшение объема микропор с одновременным ростом объема мезопор и увеличением среднего диаметра пор.

Таблица 5.2 – Текстурные характеристики МУНТ и НСК

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$D_{\text{порес}}, \text{ \AA}$
МУНТ	169	0,03 (при $P/P_0 = 0,9777$)	0,763	190
МУНТ-f	165	0,02 (при $P/P_0 = 0,9777$)	0,816	192
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-f}, 2 \%, 60^\circ\text{C}^*$	169	0,002 (при $P/P_0 = 0,9777$)	1,013	233
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-f}, 10 \%, 60^\circ\text{C}^*$	166	0,005 (при $P/P_0 = 0,9777$)	0,940	223

* указано содержание Mn в НСК и температура получения НСК.

Кривые распределения пор по размерам (рисунок 5.3) свидетельствуют о расширении распределения мезопор по размерам.

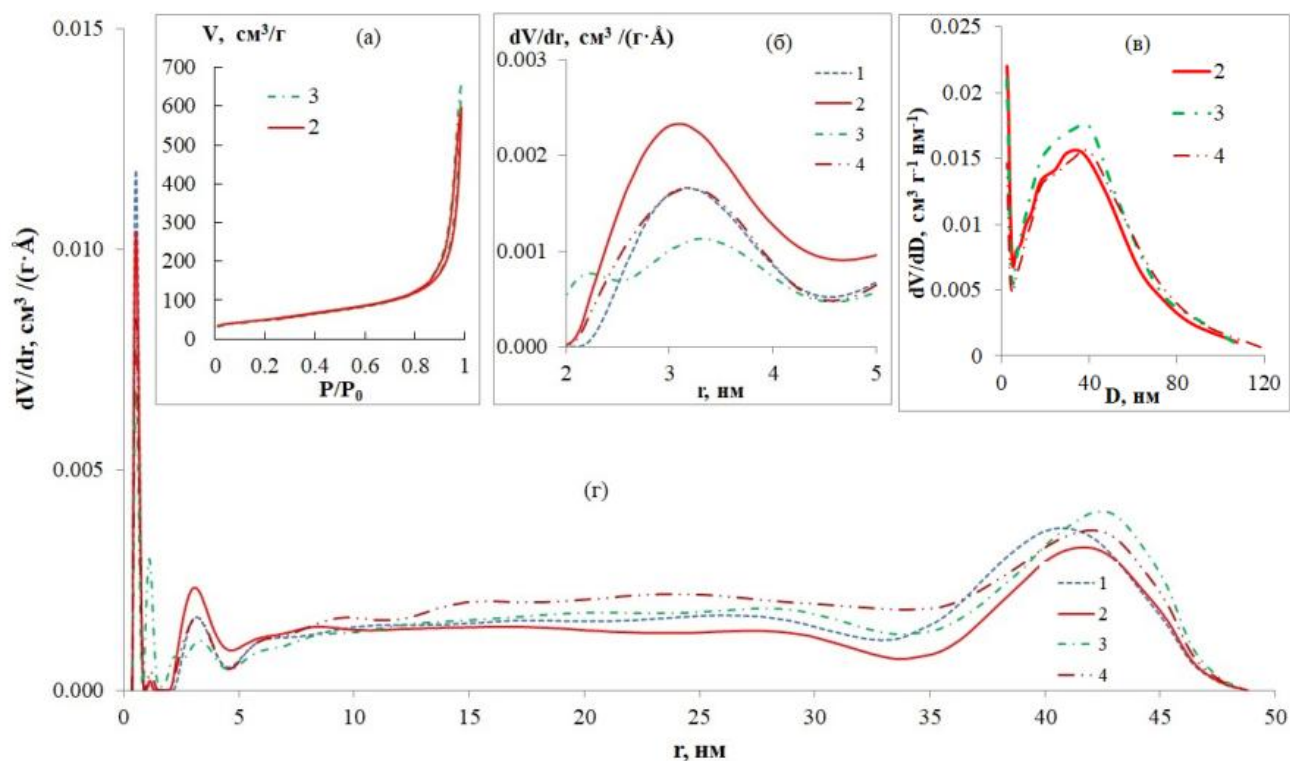


Рисунок 5.3 – Изотерма адсорбции/десорбции азота на МУНТ и НСК (а); рассчитанные методом 2D-NLDFT в модели щелевидных пор распределения пор по размерам в МУНТ и НСК в диапазоне 2-5 нм, соответствующем диаметру каналов трубок в образцах, указанных на рисунке (б), распределения пор по размерам, рассчитанные методом ВЖН (в); распределения пор по размерам, рассчитанные методом 2D-NLDFT в области микро- и мезопор (г). 1 – МУНТ; 2 – МУНТ-f; 3 – 2 масс. % Mn/МУНТ-f; 4 – 10 масс. % Mn/МУНТ-f

Сопоставимые результаты были получены при анализе образцов с помощью малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Экспериментальные спектры

МУРР для исходных матриц МУНТ и композитов на их основе с содержанием оксида марганца 5 масс. % изображены на рисунке 5.4 *кривые а и б*. Результаты показали, что профили рассеяния излучения для композитов схожи с профилями матриц, однако интенсивность спектров МУРР у первых выше, что свидетельствует о заполнении внутриконтальной области трубок частицами оксида марганца и о покрытии внешней поверхности слоем НЧ.

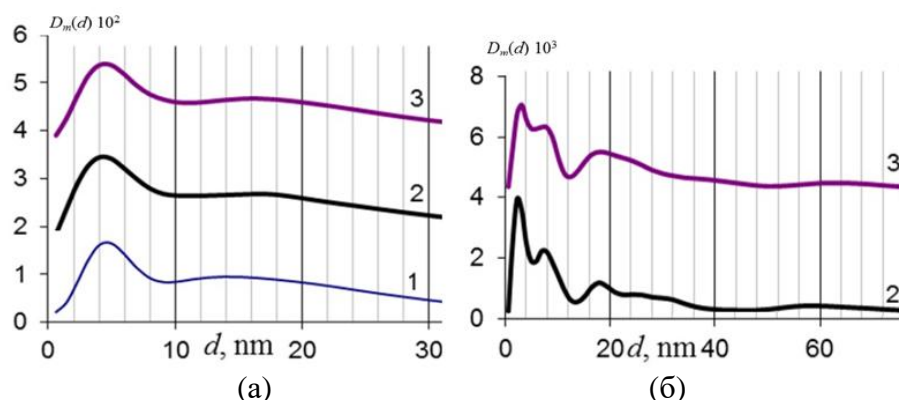


Рисунок 5.4 – Функции распределения неоднородностей по размерам (а) и разностные функции, полученные вычитанием ФРП в НСК и МУНТ-ф. (б) для МУНТ-ф. *Кривая 1* – МУНТ-ф; НСК 5 масс. % Mn_xO_y /МУНТ-ф, полученные при 60 °С и 80 °С (*кривые 2 и 3* соответственно)

Анализ функций распределения неоднородностей по размерам, как и в предыдущих исследованиях НСК на основе Co-Ni гидроксидов, показал два пика. Первый, узкий, с максимумом около 5 нм, соответствует среднему значению диаметра внутреннего канала трубок, второй, широкий - от 10 до 30 нм, с максимумом около 15 нм, диаметру самих трубок. Более явная картина наблюдается на разностных кривых, представленных на рисунке 5.4в и е. Усиление интенсивностей экстремумов на функции распределения для всех образцов НСК свидетельствует о появлении новой структуры. Можно предположить, что на поверхности каналов МУНТ при модификации их оксидами марганца формируется наноразмерные квазиупленки, с образованием, двух границ раздела фаз – воздух – Mn_xO_y и Mn_xO_y – стенка трубки, с различными электронными плотностями, которые определяют рассеивающую способность фаз. А максимумы в области 20 нм связаны с формированием слоев Mn_xO_y на внешних стенках углеродных трубок.

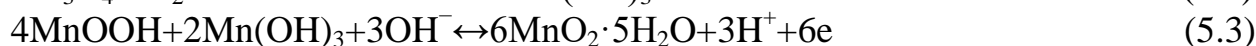
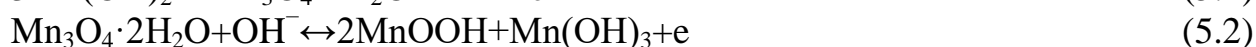
Таким образом, данные рентгенофазового и элементного анализов показали возможность модифицирования многостенных углеродных нанотрубок наноразмерными частицами оксида марганца в относительно «мягких» условиях, из раствора KMnO_4 самой матрицей, без введения дополнительных восстанавливающих веществ. С помощью сорбометрии и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, установлено, что введение Mn_xO_y – наполнителя приводит к блокировке микропор, пропорционально введенному количеству оксида, уменьшению объема отвечающих внутренним каналам трубок мезопор - ввиду формирования в каналах оксидных квази пленок - и образованию агрегатов наполнителя на поверхности нанотрубок.

Чрезвычайно малый размер получаемых пленок оксида марганца и их относительно слабое закрепление на поверхности углеродных трубок не позволило получить качественные электронные изображения композитов.

Электрохимические свойства

При сравнении формы циклических кривых матриц и композитов, полученных путем введения оксидного наполнителя, можно заметить существенные различия. На рисунке 5.5 *а, б* приведены ЦВА-кривые для симметричной ячейки с электродами из МУНТ и МУНТ-*f*. Характерная для них прямоугольная форма обусловлена накоплением заряда по ДЭС-механизму [99].

Кривые ЦВА для НСК, представленные на рисунке 5.5 *в-е*, имеют псевдоемкостные пики, видоизменяющие прямоугольную ДЭС-форму, характерную для МУНТ. На них отчетливо просматриваются не менее 2-х псевдоемкостных участков (размеры и количество пиков зависят от состава композита и температуры синтеза) в областях потенциалов $\approx \pm 0.2$ В и $\pm 0.6-0.8$ В, вызванных предположительно протекающими электродными реакциями [100]:



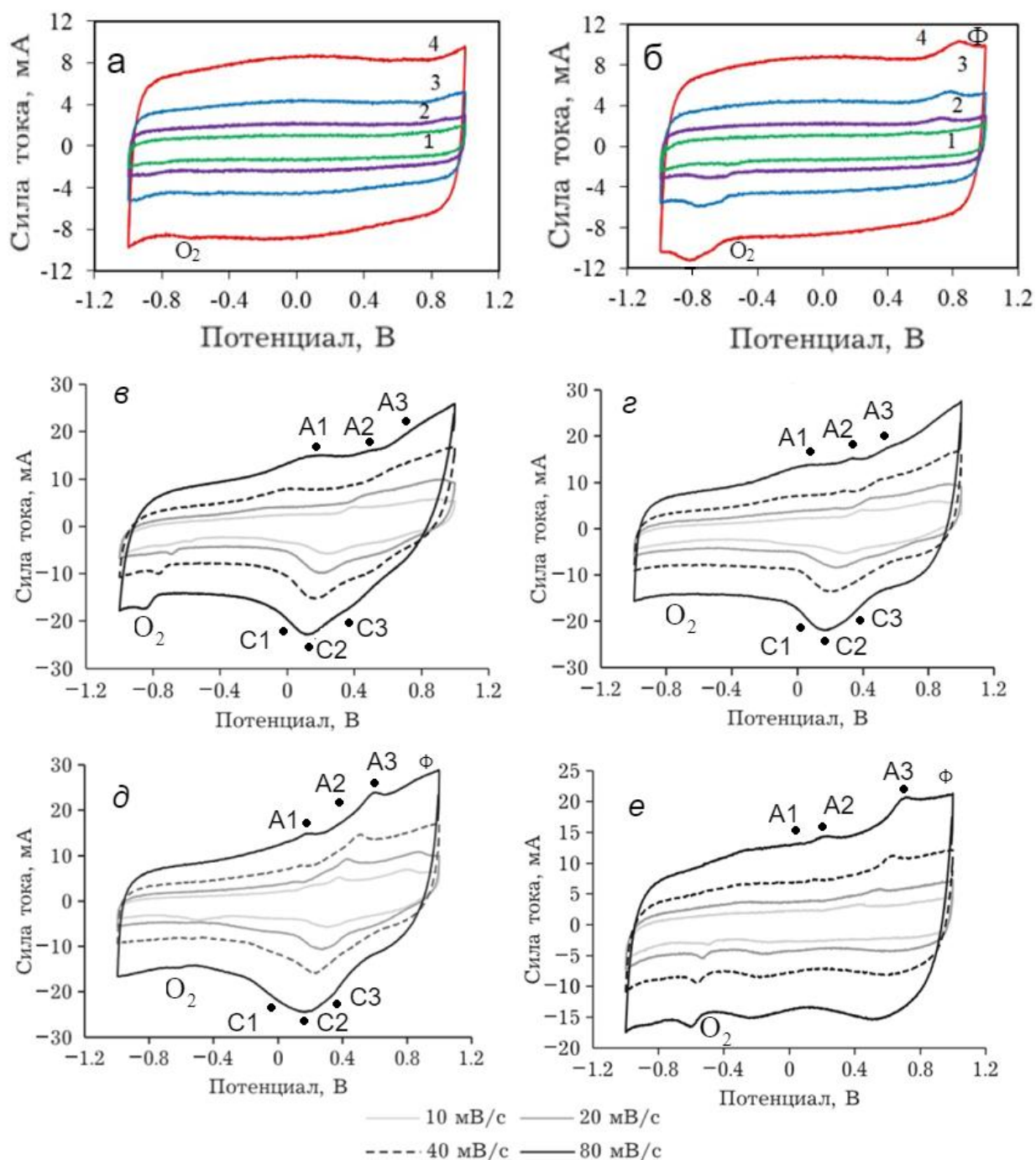


Рисунок 5.5 – Кривые ЦВА симметричных ячеек с электродами из МУНТ (а) и МУНТ-f (б) (скорость сканирования потенциала: 1 – 10 мВ/с, 2 – 20 мВ/с, 3 – 40 мВ/с, 4 – 80 мВ/с), ассиметричных ячеек с рабочими электродами из НСК и противоэлектродами из соответствующей матрицы НСК для рабочих электродов: 5 масс.% Mn_xO_y /МУНТ, полученные при 60 °С (в) и 80 °С (г), 5 масс.% Mn_xO_y /МУНТ-f, полученные при при 60 °С (д) и 80 °С (е)

При более детальном рассмотрении ЦВА-кривых, представленных на рисунке 5.5, можно более подробно описать окислительно-восстановительные пики, опираясь на результаты, полученные в [92, 101] на электроде $Pt/Mn(OH)_2$ в электролите, содержащем сульфат и гидроксид натрия (реакции 5.4-5.8). Можно

сделать вывод о том, что редокс-реакции происходят согласно переходам, представленным на рисунке 5.6 и 5.7.

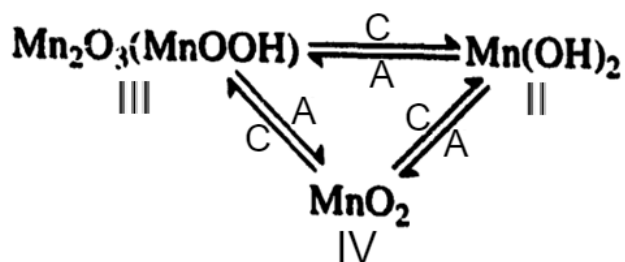


Рисунок 5.6 – Переходы между соединениями марганца с разной валентностью, происходящие на электроде. А – anode, С – catode [92, 101]

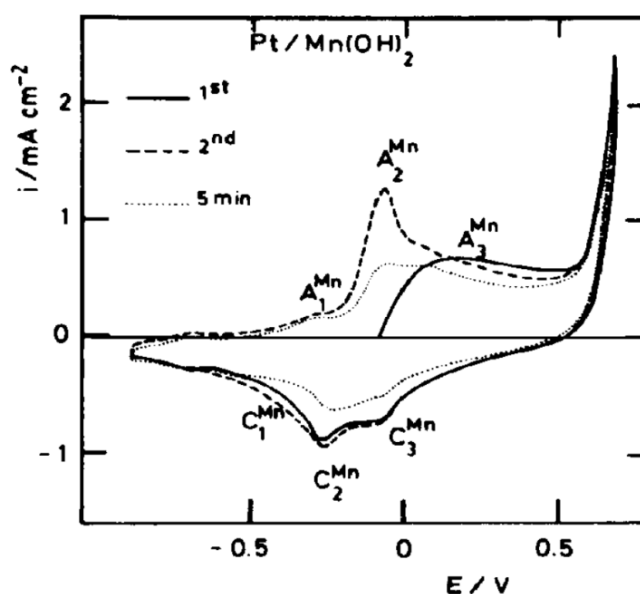


Рисунок 5.7 – ЦВА-кривые, полученные для электрода Pt/Mn(OH)₂ (противоэлектрод Hg/HgO), электролит 0,1 М NaOH и 0,3 М Na₂SO₄ [101]

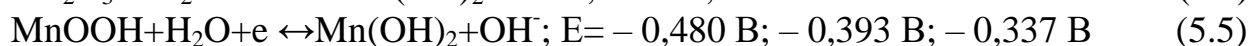
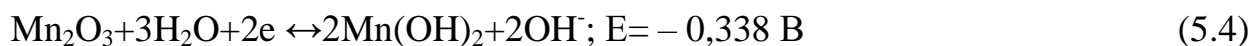
При сопоставлении [101] и рисунка 5.5 можно увидеть схожие закономерности. Пики, отмеченные символом (Ф) обозначают окислительно-восстановительные пики для кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы), на ЦВА-кривых для МУНТ-f и НСК на их основе и находятся примерно в области 0,75-0,8 В. Пики, отмеченные символом (●) являются обозначением Red/Ох-реакций 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 должны

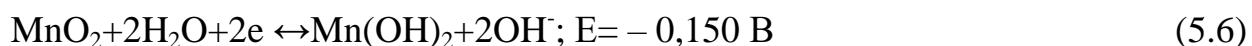
оставаться неизменными. А также, согласно диаграммам Пурбе, во всех случаях использования водного электролита в положительной области потенциала будет выделяться кислород, а в отрицательной водород. В соответствии со справочными данными [102], судя по положению O2 ветви потенциалы в реально наблюдаемых условиях должны быть смещены на $\approx 0,4$ В относительно табличных данных.

Несмотря на то, что предположительно в НСК содержится в первую очередь оксид марганца (IV), так как является наиболее стабильным его оксидом, он успевает перейти в соединения Mn (III).

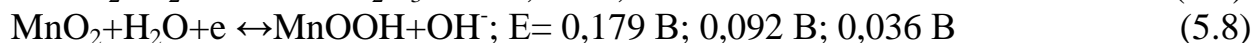
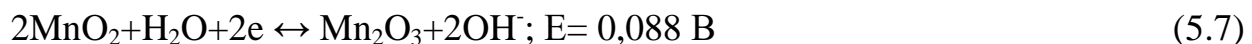
Базируясь на литературных данных два первых пика на анодной ветке (A1 и A2) должны быть вызваны переходом в гидроксид марганца (II). Таким образом пик A1/C1 ($\sim 0,2$ В) должен быть обусловлен переходом через реакции 5.4 или 5.5.



А второй пик A2 переходом переходом в Mn (IV) через реакцию 5.6.



Редокс пара A3/C3 ($\sim 0,6$ В) может объясняться реакциями 5.7 и 5.8.



В целом, группа пиков C1-C3 слабо разрешенная и зачастую сливается в один большой пик.

На рисунке 5.8 представлены зависимости электрической емкости от скорости развертки потенциала, полученные из кривых ЦВА для НСК с различным содержанием наполнителя и полученных при различных температурах восстановления [103].

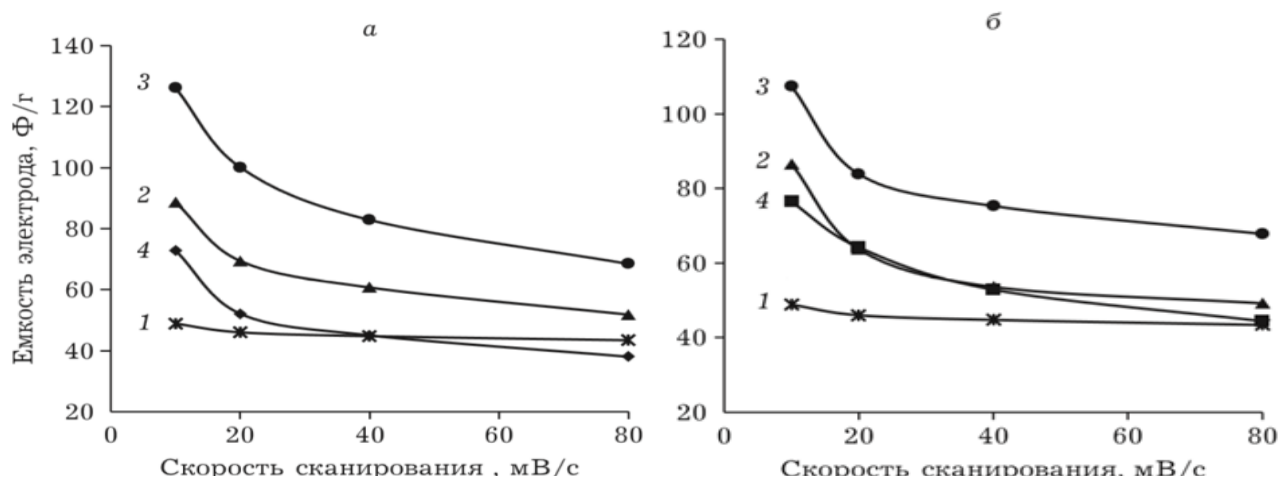


Рисунок 5.8 – Зависимости $C-v$. НСК электроды синтезированы при температурах: 60 (а) и 80 °С (б). Кривая 1 – электроемкость электродов на основе МУНТ-f в симметричной ячейке; 2–4 – электроемкости рабочих НСК электродов в асимметричных ячейках с рабочими электродами на основе НСК с массовым содержанием оксида 2, 5 и 10 масс. % (4) (кривые 2, 3 и 4 соответственно)

Электроемкость электродов из НСК выше, чем электроемкость МУНТ, так как в их общую электроемкость (за счет ДЭС-механизма) псевдоемкостной вклад вносят фарадеевские реакции с участием марганца, которые отражают псевдоемкостные пики, на кривых, представленных на рисунке 5.5 в.

Наиболее ярко влияние фарадеевских реакций, повышающих электроемкость исходной матрицы, наблюдается при понижении скорости сканирования (менее 20 мВ/с), в то время как электроемкость чистых МУНТ зависит от скорости развертки гораздо меньше. Столь ярко выраженную зависимость $C-v$ для НСК можно объяснить большим общим вкладом псевдоемкостной составляющей и различной скоростью протекания разных фарадеевских реакций; некоторые из них требуют больше времени и реализуются при низких скоростях. Также причиной может служить лимитирование реакций диффузионными процессами движения к электродам гидроксид-ионов, так как в композитах существуют области поверхности с разной доступностью для электролита. Однако так как у всех НСК наблюдаются одинаковые псевдоемкостные пики на кривых ЦВА, представленных на рисунке 5.5 в-е при всех рассмотренных скоростях сканирования, и результаты МУРР говорят о наличии дополнительной фазы (относительно исходной матрицы), усложняющей строение НСК, то

диффузионные процессы являются наиболее вероятной причиной резкой зависимости $C-v$ в области малых скоростей сканирования потенциала.

На основании описанных выше результатов морфологических исследований можно сделать вывод о существовании 4-х различных видов поверхности относительно ее взаимодействия с электролитом. Во-первых, это поверхность матрицы - ее каналов и внешних стенок самих трубок.

Она максимально быстро взаимодействует с электролитом, образуя двойной электрический слой на поверхности, в связи с чем зависимость $C-v$ для МУНТ выражена слабее, чем для композитов. На остальных типах поверхности электроемкость накапливают за счет протекания фарадеевских реакций (5.1-5.6) Mn_xO_y -наполнителя. К ним относится, во-первых, поверхность НЧ наполнителя, расположенных в каналах трубок. Доступность их для электролита ниже, так как осуществление диффузионных процессов в каналах переплетенных трубок требует больше времени.

Третий вид поверхности, являющейся относительно легкодоступной – внешняя поверхность оксидных агрегатов, сформированных на поверхности матрицы. Доступ к ним лишь частично затруднен, так как часть их поверхности (в месте примыкания к МУНТ) для электролита менее доступна.

Электрическая емкость при поляризации накапливается также при протекании фарадеевских реакций на поверхности пор в Mn_xO_y -агрегатах. О пористости агрегатов и их доступности для электролита можно судить по результатам сорбометрии. Пористость композита значительно не повышается относительно матрицы при введении 2 и 10 масс. % оксидного наполнителя, из чего можно сделать вывод об относительно слабой пористости агрегатов.

Из вышеперечисленного следует, что при высоких скоростях развертки потенциала (выше ≈ 20 мВ/с) электроемкость композита определяется в основном электроемкостью ДЭС, накапливающейся на свободных от оксидного наполнителя участках матрицы. Фарадеевская же составляющая реализуется не в полной мере, лишь на легкодоступных открытых участках внешней поверхности оксидных агрегатов. И лишь при уменьшении скорости сканирования становится

возможным реализация вклада составляющих емкости, связанных с протеканием диффузионно-контролируемых реакций на менее доступных поверхностях пор в Mn_xO_y -агрегатах и оксидных НЧ, расположенных внутри каналов трубок. Возможность реализации их вклада показана на микрофотографиях, представленных на рисунке 3.4 в, где заметен эффект «вскрытия» внутренних каналов трубок после озонирования поверхности МУНТ, и, вследствие этого, увеличение их емкостных характеристик при малых скоростях сканирования потенциала. Таким образом, эти данные и само наличие нанотолщинных слоев Mn_xO_y на внутренней поверхности каналов трубок (что подтверждается уменьшением объема пор, значения которых приведены в таблице 5.2, без их блокирования) указывают на доступность электролита к внутренним каналам матрицы. Это позволяет увеличивать электроемкость исходных МУНТ путем формирования на поверхности каналов их трубок нанотолщинных Mn_xO_y -квазипленок.

Наблюдаемое при возрастании температуры получения НСК от 60 до 80 °С увеличение емкости, показанное на рисунке 5.8 можно связать в области высоких скоростей сканирования потенциала с ростом объема и размеров мезопор, представленных на рисунке 5.3 и увеличением ввиду этого доступности для электролита поверхности внешних нанослоев оксидных агрегатов, а в области низких скоростей сканирования, где возрастает роль диффузионно контролируемых Red/Ox-реакций на относительно слабодоступных участках поверхности НСК (расположенные в глубине Mn_xO_y -агрегатов мезопоры, декорирующие каналы трубок оксидные квазипленки) - со значительными, как правило, величинами энергии активации диффузионных процессов.

Исследование зависимости электроемкости НСК, представленные на рисунке 5.6 от количества оксида марганца позволило определить его оптимальную концентрацию в НСК – 5 масс. %. При большем содержании Mn_xO_y -наполнителя при высоких скоростях сканирования наблюдается уменьшение емкостных характеристик НСК. Накопление заряда в этой области происходит в большей степени за счет ДЭС-механизма. Наблюдающееся понижение емкостей при

высоких скоростях развертки относительно исходной МУНТ, показанной на Рисунке 5.8 *a* наиболее вероятно вызвано блокированием мезопор матрицы агрегатами оксидного наполнителя. При низких скоростях сканирования также отмечается снижение емкости и объясняется, вероятно, уменьшением объема пор, представленным в таблице 5.2, агрегатов Mn_xO_y -наполнителя.

Вызывает интерес то, что кривые зависимостей $C-v$ для разных концентраций, представленные на рисунке 5.8 имеют схожий характер и ведут себя примерно одинаково на различных участках зависимостей от скоростей (на участках доминирования в накоплении заряда процессов, как диффузионно-, так и кинетически контролируемых). Это можно объяснить совокупностью следующих факторов:

- общая мезоропористость (отмечаются симбатные зависимости емкости НСК и объема мезопор от количества оксидного наполнителя),
- средний размер пор (зависимости качественно подобные),
- размер Mn_xO_y -агрегатов,
- степень доступности для электролита оксидных квази пленок в каналах трубок МУНТ.

Создание композитов на основе МУНТ с различным содержанием Mn_xO_y -наполнителя и температурой получения позволяет варьировать их морфологию таким образом, чтобы повысить емкостные характеристики до $\approx 1.5-2.5$ раз.

5.2. Сравнение электрохимических свойств полученных НСК

Далее будет приведено сравнение электрохимических характеристик композитов на основе МУНТ-f, наполненных Mn_xO_y , ИГ $Co(OH)_2$, СГ $Co_xNi_{(1-x)}(OH)_2$, а также композитов, полученных ранее в других работах в рамках общего исследования, проводимого нашей научной группой на базе КемГУ и ИУХМ СО РАН.

Ранее нами были рассмотрены НСК на основе МУНТ, аналогичных использованным в данной работе, и модифицированных различными методами простыми и смешанными оксидами (включая шпинельную структуру) Ni, Co

[104-106], а также НЧ биметаллов Pt-Fe и Pt-Co [107-109]. Полученный комплекс результатов позволяет исследовать особенности морфологии композитов при варьировании видов наполнителей матрицы МУНТ и возможность увеличения ее емкости. Данные о зависимости электроемкости этих НСК от скорости сканирования потенциала приведены на рисунке 5.9.

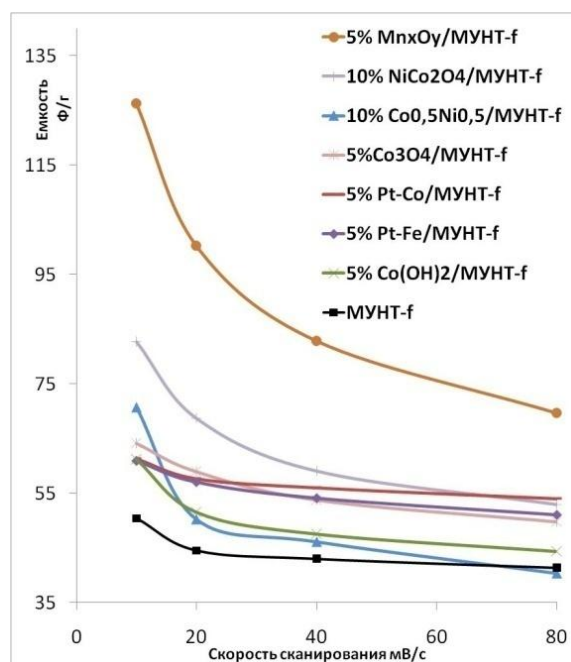


Рисунок 5.9 – Зависимости C от v для электродов на основе НСК с указанным составом

На рисунке видно, что наибольшее увеличение электроемкости матрицы наблюдается при введении оксида марганца 5 масс. % (до ≈ 250 масс. % при низких скоростях сканирования и до ≈ 140 масс. % при высоких).

Полученные значения емкостей в целом относительно невысоки, что объясняется многостенностью трубок и невысокой способностью накапливать заряд на стенках каналов МУНТ и осажденных в них частицах наполнителей и относительно невысокой электрической проводимостью НСК.

Можно отметить различную для НСК выраженность зависимости емкости от скорости сканирования, что объясняется различным псевдоемкостным вкладом Red/Ox-реакций с участием наполнителей и со структурно-морфологическими особенностями композитов.

Для оценки степени согласованности результатов, полученных одним и тем же методом было посчитано стандартное отклонение сходимости ($S_{\text{сходим}}$) [109].

При электрохимических исследованиях образцов при каждой скорости сканирования были записано по 5 циклов в одном окне.

Для определения степени близости результатов измерений были рассчитаны стандартное (среднее квадратичное) отклонение (S) и относительное стандартное отклонение (S_r).

$$S_r = \frac{S_n}{\bar{X}}, \quad (5.4)$$

где S_n – стандартное отклонение, \bar{X} – среднеарифметическое значение.

Были проведены повторные исследования электроемкостных свойств образцов.

Таблица 5.3 Проверка воспроизводимости результатов

Образцы v , мВ/с	C , Ф/г X_1	C , Ф/г X_2	C , Ф/г X_3	Отн.станд. отклонение S_r , %
10	59,8	60,49	61,5	1,5
20	53,8	50,25	53,9	2,8
40	50,07	46,04	50,1	3,3
80	46,1	41,28	46,4	4

Полученные данные указывают на удовлетворительную воспроизводимость результатов.

5.3. Выводы по главе 5

Для НСК Mn_xO_y /МУНТ зависимость C от v наблюдается во всем интервале скоростей, что более характерно для Red/Ox-процессов. Заметно совмещение кривых $C - v$ для НСК разных составов при трансляции по оси ординат, что можно объяснить слабой блокировкой мезопор матрицы агрегатами оксида, и равнодоступностью поверхности НСК для электролита. Максимальное значение электроемкости было получено для НСК 5 масс. % Mn_xO_y /МУН- f , полученного восстановлением матрицы при 60 °С (до ≈ 250 масс. % при низких скоростях сканирования и до ≈ 140 масс. % при высоких).

Заключение

Основные результаты и выводы:

1. Проведена характеристика МУНТ, разработаны методики получения и установлены условия формирования на основе МУНТ-матрицы 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 масс. %) концентрациях гидроксидного 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 электрическую емкость 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 поверхности частиц наполнителя.

4. Изучение зависимостей удельной емкости 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 смешанных гидроксидов и функционализации поверхности матрицы позволило установить: оптимальные содержания увеличивающих электроемкость гидроксидных наполнителей 5-10 масс. %, при превышении которых наблюдается уменьшение

емкости, в том числе ниже емкости МУНТ; характер влияния состава смешанных гидроксидов в оптимизированных по содержанию наполнителей НСК зависит от скорости развертки потенциала и при высоких скоростях для области формирования гидроксидов в виде твердого раствора электрическая емкость возрастает симбатно содержанию $\text{Co}(\text{OH})_2$, при малых скоростях для области твердого раствора имеет тот же вид, а в области двухфазности гидроксидов возрастает симбатно доле твердого раствора с предельным содержанием $\text{Co}(\text{OH})_2$ (около 50 масс. %). Максимально достигнутые эффекты увеличения емкости НСК относительно МУНТ: 16-19 масс. % 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. Емкость 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 $C - \nu$ для НСК различных составов при трансляции по оси ординат, что объясняется слабой блокировкой мезопор МУНТ-частицами агрегатами оксида марганца (согласно данным сорбометрии), и в целом, равнодоступностью поверхности НСК для электролита. Для НСК, содержащих оксид марганца зависимость C от ν проявляется во всем диапазоне скоростей.

6. Формирование наночастиц 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. % $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУН-f}$, полученный при 60°C , емкость которого выше в 2,7 раз относительно МУНТ.

Список сокращений и условных обозначений

- BJH* – метод Barrett–Joyner–Halenda
GO – grapheneoxide
GS – lightlyoxidized, electrically conducting graphene
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
S – удельная площадь поверхности, м²/г
SP – одноточечный метод БЭТ
V – удельный объем пор, см³/г
AУ – активированные угли
БЭТ – Брунауэр–Эммет–Теллер
ДЭС – двойной электрический слой
МУРР – малоугловое рассеяние рентгеновского излучения
ФРНР – функция распределения неоднородностей по размерам
НСК – наноструктурированный композит
ВПУМ – пористый углеродный материал
ВОГ – восстановленный оксид графена
ОГ – оксид графена
РФА – рентгенофазовый анализ
РФЛА – рентгенфлуоресцентный анализ
РЭМ – растровая электронная микроскопия
ЧДА – чистый для анализа
МУНВ – многостенные углеродные нановолокна
МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки
ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки
 β – отношение поверхности композита к поверхности углеродной матрицы
C – емкость (Ф)
*C*_{уд} – удельная емкость (Ф/г)
масс, % – массовое процентное содержание элемента

Список литературы

1. Беззубцева, М. М. Нанотехнологии в энергетике: учебное пособие / М. М. Беззубцева, В. С. Волков, В. В. Зубков – СПбГАУ, 2012. – 133 с.
2. Sharma, K. Review of supercapacitors: Materials and devices / K. Sharma, A. Arora, S. K. Tripathi // Journal of Energy Storage. – 2019. – Vol. 21. – P. 801-825.
3. Федоровская, Е. О. Электродные материалы на основе углеродных наноструктур и полианилина для суперконденсаторов : с. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Федоровская Екатерина Олеговна. – Новосибирск, 2014. – 155с.
4. Hwang, S. H. Piezoresistive behavior and multi-directional strain sensing ability of carbon nanotube–graphene nanoplatelet hybrid sheets / S. H. Hwang, H. W. Park, Y. B. Park // Smart Materials and Structures. – 2012. – Vol. 22. – №. 1. – P. 015013.
5. Iurchenkova A. A. MWCNT buckypaper/polypyrrole nanocomposites for supercapacitor application / A. A. Iurchenkova, E. O. Fedorovskaya, I. P. Asanov, V. E. Arkhipov, K. M. Popov, K. I. Baskakova, A. V. Okotrub // Electrochimica Acta. – 2020. – Vol. 335. – P. 135700.
6. González A. Review on supercapacitors: technologies and materials / A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, R. Mysyk // Energy Rev. – 2016. – Vol. 58. – P. 1189-1206.
7. Zhao, P. Hydrothermal electrodeposition incorporated with CVD-polymerisation to tune PPy@MnO₂ interlinked core-shell nanowires on carbon fabric for flexible solid-state asymmetric supercapacitors / P. Zhao, N. Wang, M. Yao, H. Ren, W. Hu // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 380. – P. 122488.
8. Lai, H. Mesoporous NiO/Ni composites for high-performance electrochemical energy storage / H. W. Lai, Q. Wu, J. Zhao, L. M. Shang, H. Li, R. C. Che, J. F. Xiong, L. J. Yang, X. Z. Z. Hu Wang // Energy & Environmental Science. – 2016. – Vol. 9. – №. 6. – P. 2053-2060.
9. Subramanian, V. Wei B. Nanostructured MnO₂: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material / V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 159. – №. 1. – P. 361-364.

10. Воропай, А.Н. Получение наноструктурированных композитов на основе высокопористых углеродных матриц, наполненных Ni или Ni(OH)₂, и определение факторов, влияющих на их физико-химические свойства : дис. ...канд.хим.наук 2.00.04 / Воропай Александр Николаевич. – Кемерово, 2015. – 140 с.

11. Ларичев, Т.А. Электродный материал суперконденсаторов на основе нанокompозита углерод/кобальтат никеля, полученный методом терморазложения азидов кобальта и никеля / Т. А. Ларичев, Н. М. Федорова, Г. Ю. Сименюк, Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов, Д. Г. Якубик // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27. – № 6. – С. 610-617.

12. Сименюк, Г. Ю. Гибридные электродные материалы суперконденсаторов на основе углеродноматричных наноструктурированных композитов, наполненных оксид-гидроксидами хрома / Г. Ю. Сименюк, Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов, Т. О. Троснянская, Т. С. Нечаева, Л. В. Илькевич, Е. С. Михайлова, З. Р. Исмагилов // Химия уст.разв. – 2018. – Т. 26, № 6. – Р. 609-619.

13. Sosnyna, E.N. The research of risk from stochastic character generation in isolated systems with renewable sources of energy / E.N. Sosnyna, A.V. Shalukho // International Renewable Energy Congress Reencon– XXI, 2018, – P.213-218.

14. В. Е. Conway. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. — Springer US. – 1999. — 734 с.

15. Кадочкин А. Н. Нетрадиционные возобновляемые источники. Теория и практика технических, организационно-технологических и экономических решений: сб. научных трудов / А. Н. Кадочкин // Иваново: Изд-во Ивановский государственный политехнический университет, 2018. С. 147-152.

16. Гайтов, Б.Х. Перспективные разработки для систем электроснабжения на базе возобновляемых источников энергии / Б. Х. Гайтов, Я. М. Кашин, Л. Е. Копелевич, А. В. Самородов, Р. А. Пахомов, Н. В. Ладенко // Наука Кубани. – 2014. – № 4. С. 39-44.

17. Губин, С. П. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена / С. П. Губин, А. Ю. Рычагов, П. Н. Чупров, С.

В. Ткачев, Д. Ю. Корнилов, А. С. Алмазова, Е. С. Краснова, В. А. Воронов // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Vol. 15, №.2. – P.57–63.

18. Okubo, M. High-rateli-ion intercalation in nanocrystalline cathode materials for high-powerli-ion batteries / M. Okubo, I. Honma // Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications. – 2013. – P. 227-258.

19. Yang, P. Hydrogenated ZnO core–shell nanocables for flexible supercapacitors and self-powered systems / P. Yang, X. Xiao, Y. Li, Y. Ding, P. Qiang, X. Tan, W. Mai, Z. Lin, W. Wu, T. Li, H. Jin, P. Liu, J. Zhou, C. P. Wong, Z. L. Wang //ACS nano. – 2013. – Vol. 7. – №. 3. – P. 2617-2626.

20. Григорчак, И. И. Редокс-процессы и псевдоемкость конденсаторов в свете интеркаляционных нанотехнологий / И. И. Григорчак // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 6. – С. 770.

21. Химические источники тока. Справочник / Под редакцией Н. В. Коровина и А. М. Скундина. – М.: ИздательствоМЭИ, 2003. – 740 с.

22. Conway, B. E. Voltammetry, nanogravimetry and double-layer capacitance studies on chemisorption of Cl^- and Br^- , competitive with potential-dependent electrosorption of O species at Pt electrodes / B. E. Conway, A. Zolfaghari, W. G. Pell, G. Jerkiewicz // Electrochimica acta. – 2003. – Т. 48. – №. 25-26. – С. 3775-3778.

23. БутыринГ. М. Высокопористыеуглеродныматериалы.— М.: Химия, 1976.— 192 с.

24. Фиалков, А. С. Углерод в химических источниках тока / А. С. Фиалков // Электрохимия. 2000. – Т. 36, – №.4. – С. 389 - 413.

25. Sisman, O. Wet Oxidation of TiO_2 nanoflakes and Their Gas Sensing Properties / O. Sisman, N. Poli, D. Zappa, E. Comini // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 18. – P. 2807-2824.

26. Писарева Т.А. Физические основы накопления энергии электродные материалы электрохимических конденсаторов / Т.А. Писарева // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика и химия. 2014. Вып. 3. С. 30-41.

27. Zheng, J. P. High energy and high power density electrochemical capacitors / J. P. Zheng, T. R. Jow // J. Power Sources. – 1996. – V. 62. – P. 155-159

28. Lee, H. Y. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte / H. Y. Lee, J. B. Goodenough // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 144. – P. 220-223.

29. Рычагов, А. Ю. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов / А. Ю. Рычагов, Ю. М. Вольфович, М. А. Воротынцев, Л. Д. Квачева, Д. В. Конев, А. В. Крестинин, Ю. Г. Кряжев, В. Л. Кузнецов, Ю. А. Кукушкина, В. М. Мухин, В. В. Соколов, С. П. Червонобродов // *Электрохимическая энергетика.* – 2012. – Т. 12. – № 4. – С. 167-180.

30. Шорникова, О. Н. Связующие для полимерных композиционных материалов / О. Н. Шорникова, Н. В. Максимова, В. В. Авдеев. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. – 52с.

31. Uvarov N. F. Surface electrochemical treatment of carbon materials for supercapacitors / N.F. Uvarov, Yu.G. Mateyshina, A.S. Ulihin, S.I. Yusin // *ECSTransactions.* – 2010. – Vol. 25. – № 21. – P.11 - 16.

32. Земскова, Л.А. Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы: дис... .док.хим.наук 2.00.04 / Земскова Лариса Алексеевна. – Владивосток, 2011. – 339 с.

33. Шевелева, И.В. Взаимосвязь электрохимических и структурных свойств модифицированных углеродных волокон / Шевелева И.В., Земскова Л.А., Войт А.В., Железнов С.В., Курявый В.Г. // *Журнал прикладной химии* – 2007. – Т. 80, №5, С. 761 - 766.

34. Chung D. D. L. Introduction to carbon composites // *Carbon Composites: Composites with Carbon Fibers, Nanofibers, and Nanotubes;* Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands. – 2017. – P. 88-160.

35. Юсин С. И. Синтез и исследование электродных материалов для суперконденсаторов на основе углеродных волокнистых материалов и оксидов/гидроксидов металлов / С. И. Юсин, О. В. Карунина // *Перспективные материалы.* – 2018. – №. 3. – С. 57-64.

36. Юсин, С.И. Влияние условий электрохимического способа получения композиционного электродного материала "активированное углеродное волокно -

MnO₂ нагосвойства// Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51, № 2. – Р. 193-197.

37. Артемьянов, А. П. Исследование электрохимических свойств волокнистых и гранулированных углеродных материалов / А. П. Артемьянов, И. В. Шевелева // Журнал прикладной химии. – 2004. – Vol. 77, №. 11. – Р. 1811 - 1814.

38. Barranco, V. Amorphous carbon nanofibers and their activated carbon nanofibers as supercapacitor electrodes / V. Barranco, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, A. Oya, F. Pico, J. Ibanez, J. M. Rojo // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114, №. 22. – P. 10302-10307.

39. Tabarov, F. S. et al. Carbon Nanofibers As a Conductive Additive for Supercapacitor Electrodes / F. S. Tabarov, M. V. Astakhov, A. A. Klimont, A. T. Kalashnik, R. R. Galimzyanov, N. V. Isaeva // Nanotechnologies in Russia. – 2019. – Vol. 14, №. 1. – P. 16-20.

40. Melechko, A. V. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly / A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, M. L. Simpson // Journal of applied physics. – 2005. – Vol. 97. – №. 4. – P. 3.

41. Nomoev, A. The calculation of the electrical conductivity of graphene nanofibers by discrete Fourier transformation method / A. Nomoev, N. Yumozhapova // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. – 2019. – №. 2-3. – P. 35-38.

42. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – Vol. 354. – №. 6348. – P. 56-58.

43. Fan, Z. Preparation and capacitive properties of cobalt–nickel oxides/carbon nanotube composites / Z. Fan, J. Chen, K. Cui, F. Sun, Y. Xu, Y. Kuang // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52, №. 9. – P. 2959-2965.

44. Gao, X Maximizing ion accessibility in MXene-knotted carbon nanotube composite electrodes for high-rate electrochemical energy storage / X. Gao, X. Du, T. S. Mathis // Nature communications. – 2020. – Vol. 11. – №. 1. – P. 1-9.

45. Li, M. Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound / M. Li, M. Boggs, T. P. Beebe, C. P. Huang // Carbon. – 2008. – Vol. 46. – №. 3. – P. 466-475.

46. Manchester, S. High capacity mercury adsorption on freshly ozone-treated carbon surfaces / S. Manchester, X. Wang, I. Kulaots // Carbon. – 2008. – Vol. 46. – №. 3. – P. 518-524.

47. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Principles and Technological Applications. N.Y.: Kluwer Acad. Plenum Publ., 1999. 698 p.

48. Qu, J. Electrochemical reduction of CO₂ on RuO₂/TiO₂ nanotubes composite modified Pt electrode / J. Qu, X. Zhang, Y. Wang, C. Xie // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50. – №. 16-17. – P. 3576-3580.

49. Choi, C. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials / C. Choi, D. S. Ashby, D. M. Butts, R. H. DeBlock, Q. Wei, J. Lau, B. Dunn, // Nature Reviews Materials. – 2020. – Vol. 5. – №. 1. – P. 5-19.

50. Xin, Y. Effect of electrolysis temperature on surface morphology and stability of Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂ anode / Y. Xin, L. Xu // Materials Research Innovations. – 2014. – Vol. 18. – P. S4665-S4668.

51. Chae, C. Highly reversible conversion-capacity of MnO_x-loaded ordered mesoporous carbon nanorods for lithium-ion battery anodes / C. Chae, J. H. Kim, J. M. Rim, Y. K. Sun, J. K. Lee // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – №. 34. – P. 17870-17877.

52. Belanger, D. Manganese oxides: battery materials make the leap to electrochemical capacitors / D. Belanger, T. Brousse, J. W. Long // The Electrochemical Society Interface. – 2008. – Vol. 17, №. 1. – P. 49-52.

53. Нижегородова, А.О. Нанокompозитные металл-полимерные материалы на основе оксидов переходных металлов и поли-3,4-этилендиокситиофена: синтез и электрохимические свойства : дис. ... канд. хим. наук :2.00.04 /Нижегородова Александра Олеговна. – Санкт-Петербург, 2016. – 149 с.

54. Lv, P. Carbon fabric-aligned carbon nanotube/MnO₂/conducting polymers ternary composite electrodes with high utilization and mass loading of MnO₂ for super-

capacitors *Journal of Power Sources* / P. Lv, Y.Y. Feng, Y. Li, W. Feng // *Journal of power sources*. – 2012. – Vol. 220. – P. 160-168.

55. Chen, S. One-step synthesis of graphenecobalt hydroxide nanocomposites and their electrochemical properties / S.Chen, J. Zhu, X. Wang // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, №. 27. – P. 11829-11834.

56. Chen, X. Supercapacitor performance of porous nickel cobaltite nanosheets / X. Chen, R. Xie, H. Li, F. Jaber, F. Musharavati, E. Zalnezhad, K. N. Hui // *Scientific reports*. – 2020. – Vol. 10. – №. 1. – P. 1-13.

57. Lee, K. K. Cobalt-based compounds and composites as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors / K. K. Lee, W. S. Chin, C. H. Sow // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2. – №. 41. – P. 17212-17248.

58. Li, R. Integrated copper–nickel oxide mesoporous nanowire arrays for high energy density aqueous asymmetric supercapacitors / R. Li, Z. Lin, X. Ba, Y. Li, R. Ding, J. Liu // *Nanoscale Horizons*. – 2016. – Vol. 1. – №. 2. – P. 150-155.

59. Gao, X. P. Preparation and Electrochemical Performance of Polycrystalline and Single Crystalline CuO Nanorods as Anode Materials for Li Ion Battery / X. P. Gao, J. L. Bao, G. L. Pan, H. Y. Zhu, P. X. Huang, F. Wu, D. Y. Song // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109. – №. 8. – P. 3085-3088.

60. Yan, J. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density / J. Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T. Wei, Q. Zhang, R. Zhang, L. Zhi, F. Wei // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – Vol. 22. – P. 2632–2641.

61. Chen, S. Graphene Oxide MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors, / S. Chen, Z. Junwu, W. Xiaodong, H. Qiaofeng, W. Xin // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – P. 2822–2830.

62. Апостолова, Р. Д. Исследование β/γ-MnO₂ в композитных электродах с углеродными нанотрубками в редокс-реакции с литием в макетном аккумуляторе / Р. Д. Апостолова, Р. П. Песков, Е. М. Шембель // *ЭОМ*. – 2014. – Т. 50, № 2, – С. 25-34.

63. Yusin, S.I. Synthesis of composite electrodes for supercapacitors based on carbon materials and the metal oxide/metal hydroxide system / S. I. Yusin, A. G. Bannov / *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2017. – Т. – 53, № 3. – P. 475-482.

64. Рычагов, А. Ю. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойнослойного конденсатора / А. Ю. Рычагов, Н. А. Уриссон, Ю. М. Вольфкович // *Электрохимия*. – 2001. – Т. 37. – №11. – P.1348-1356.

65. Ковальская, Е.А. Влияние нековалентного модифицирования на структурные характеристики многослойных углеродных нанотрубок / Е.А. Ковальская, С.Я. Бричка, Н.Т. Картель, И.Б. Янчук, В. Матолин, М. Ворохта // *Поверхность*. – 2010. – Вып. 2. –С. 205–213

66. Lee, J. Y. Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance /J. Y. Lee, K. Liang, K. H. An, Y. H. Lee // *Synthetic Metals*. – 2005. – V.150. – P. 153–157.

67. Tang Z. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni(OH)₂/Carbon nanotube electrodes / Z. Tang, C. Tang, H. Gong // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – Vol. 22. – №. 6. – P. 1272-1278.

68. Liu, S. One-step microwave synthesis CoOOH/Co(OH)₂/CNT nanocomposite as superior electrode material for supercapacitors / S. Liu, X. Tan, X. Zheng, S. Liang, M. He, J. Liuand, H. Zhang // *Ionics*. – 2020. – P. 1-12.

69. Jeong, J. H. Electrodeposition of α -MnO₂/ γ -MnO₂ on carbon nanotube for yarn supercapacitor / J. H. Jeong, J. W. Park, D. W. Lee, R. H. Baughman, S. J. Kim // *Scientific reports*. – 2019. – Vol. 9. – №. 1. – P. 1-8.

70. Shi, P. Holey nickel hydroxide nanosheets for wearable solid-state fiber-supercapacitors / P. Shi, R. Chen, L. Li, J. An, L. Hua, J. Zhou, G. Sun // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – №. 12. – P. 5442-5448.

71. Wen, J. Novel high-performance asymmetric supercapacitors based on nickel-cobalt composite and PPy for flexible and wearable energy storage / J. Wen, B. Xu, J. Zhou, Y. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Vol. 402. – P. 91-98.

72. Корусенко, П.М. / Особенности структуры электродов суперконденсаторов на основе композитов $MnO_x@N$ -МУНТ / Корусенко П.М., Несов С.Н., Болотов В.В., Стенькин Ю.А. // Проблемы машиноведения : Материалы IV Международной научно-технической конференции. – Омск: Омский государственный технический университет. – 2020. – С. 260-265.

73. Chichkan, A. S. Catalytic decomposition of light hydrocarbons over a Ni-Cu-Fe/ Al_2O_3 catalyst for development of an associated petroleum gas utilization technology / A. S. Chichkan, V. V. Chesnokov // Kinetics and Catalysis. – 2015. – V. 56. – №. 3. – P. 375-378.

74. Chesnokov, V.V. Catalyst and technology for production of carbon nanotubes / V. V. Chesnokov, R.A.Buyanov, A.S. Chichkan // Kinetics and Catalysis. –2010. Vol. 51.– № 5. –P. 776-781.

75. Захаров Ю.А. Наноструктурированные композиты на основе высокопористых углеродных матриц, наполненные гидроксидами кобальта и никеля / Ю. А. Захаров, Е. В. Качина, Н. М. Федорова, Т. А. Ларичев, Г. Ю. Сименюк, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26, № 6. –С. 627-635.

ПЕРЕВОДНАЯ ВЕРСИЯ. Zakharov, Y.A. Nanostructured composites based on highly porous carbon matrixes filled with cobalt and nickel hydroxides / Y. A. Zakharov, E. V. Kachina, N. M. Fedorova, T. A. Larichev, G. Y. Simenyuk, V. M. Pugachev, V. G. Dodonov // Chemistry for Sustainable Development. – 2018. – Vol. 26, № 6. – P. 625-633.

76. Захаров, Ю.А. / Морфология и электрохимические свойства наноструктурированного композита $Co_xNi_{(1-x)}(OH)_2$ /МУНТ на основе углеродных нанотрубок/ Ю. А. Захаров, Е. В. Качина, Н. М. Федорова, Т. А. Ларичев, Г. Ю. Сименюк, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов, Е. Ю. Зайцева, Д.Г. Якубик, Е. С. Михайлова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27. – № 6. – С. 590-597.

ПЕРЕВОДНАЯ ВЕРСИЯ. Zakharov, Y. A. Morphology and electrochemical properties of nanostructured composite $Co_xNi_{(1-x)}(OH)_2$ /MCNT based on carbon

nanotubes / Y. 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. – Т. 27. – № 6. – С. 590-597.

77. Хейкер, Д.М. Рентгеновская дифрактометрия / Д.М. Хейкер, Л.С. Зевин - М.:Физматгиз, 1963. – 380 с.

78. Seeck, O. H. X-ray diffraction: Modern experimental techniques / O. H. Seeck, B. Murphy. – CRC Press :New York, 2015. – 414 p.

79. Fewster P. F. X-Ray scattering from semiconductors and other materials. – World Scientific, 2015.

80. Dodonov, V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data / V.G. Dodonov // *Z. Kristallogr. Suppl. issue*. – 1991. – № 4. – P. 102.

81. Додонов, В.Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа структуры неоднородных материалов. Пакет прикладных программ // IX Международн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9. Тез.докл. – Томск. – 1996. – С. 139-140.

82. Додонов, В. Г. Особенности определения размеров кристаллических наночастиц переходных методов по рентгенографическим данным / В.Г. Додонов, Р. П. Колмыков, В. М. Пугачев // *Ползуновский вестник*. – 2008. – № 3 – С. 134–136.

83. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М.: Изд-во МИСИС, 2002. – 360 с.

84. Козлов, А. П./ Методические аспекты определения параметров пористой структуры углеродных сорбентов на основе ископаемых углей / А. П. Козлов, Ю.Н. Дудникова, И. Ю. Зыков, С.А. Созинов, З.Р. Исмагилов // *Вестник КузГТУ*. – 2017. – №6. – С. 197-203.

85. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии /Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М.: Мир, АСТ, 2003. – 683 с.

86. Жарский, И. М. Физические методы исследования в неорганической химии: учеб. пособие для хим.и хим.-технол. вузов / И. М. Жарский, Г. И. Новиков. – М.: Изд-во Высш. Шк., 1988. – 271 с.

87. Пузынин, А.В. Углеродного материала «kemerit» в качестве электродов суперконденсатора / А.В. Пузынин, Б.П. Адуев, Г.М. Белокуров и др // Вестник КузГТУ. – 2013. – Т.5. – С. 62-67.

88. NLDFT Analysis by SAIEUS program. URL: <http://www.nldft.com/>.

89. Сименюк, Г. Ю. Электродные материалы суперконденсаторов на основе наноструктурированных золото-углеродных композитов / Г. Ю. Сименюк, Н. В. Павелко, А. В. Пузынин // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2014. – № 3-3(59). – С. 242-245.

90. Natarajan, C. Improvement in electrochromic stability of electrode posited nickel hydroxide th in film / C. Natarajan, H. Matsumoto, G. Nogami // Journal of the Electrochemical Society. – 1997. – P. 121-126.

91. Cao, L. Preparation of novel nano-composite Ni(OH)₂/USY material and its application for electrochemical capacitance storage / L. Cao, L.B. Kong, Y.Y. Liang, H.L. Li // Chemical communications. – 2004. – №. 14. – P. 1646-1647.

92. Wu, M. S. Fabrication of nickel hydroxide electrodes with open-ended hexagonal nanotube arrays for high capacitance supercapacitors / M. S. Wu, K. C. Huang // Chemical Communications. – 2011. – V. 47. – №. 44. – P. 12122-12124].

93. Yunchang, D. Cyclic voltammetry response of coprecipitated Ni(OH)₂ electrode in 5 M KOH solution / D. Yunchang, Y. Jiongliang, C. Zhaorong // Journal of power sources. – 1997. – Т. 69. – №. 1-2. – P. 47-54.

94. Стенькин, Ю. А. Функционализация многостенных углеродных нанотрубок в окислительных средах / Ю. А. Стенькин, С. Н. Несов, Д. В. Соколов, П. М. Корусенко // Омский научный вестник. – 2020. – №. 3. – С. 171.

95. Pugachev, V.M.The Ni-rich nanostructured solid solutions of Ni_{1-x}M_x (M = Cd, Co and Cu) / V.M. Pugachev, D. M. Russakov, R. P. Kolmykov, A. S. Valnyukova, A.S.Bogomyakov, I.P. Prosvirin // Materials Research Express. –2019. – Т. 6.– № 8. – P. 0865C4.

96. Kolmykov, R. P. Nanostructured powders of cobalt-nickel solid solution, their analysis by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma and use as reference samples for the calibration of spectrometers with solid sampling / R. P. Kolmykov. – In book: Applied Nanotechnology: Materials and Applications. – New York: Apple Academic Press, 2016. – P. 173-180.

97. Колмыков, Р. П. Получение и изучение свойств нанопорошков никеля, кобальта и их взаимной системы : дис. ... канд. хим. наук : 2.00.04 / Колмыков Роман Павлович. Кемерово, 2011. – 160 с.

98. Chen, Y. The fabrication of a symmetry supercapacitor based on MWCNTs/MnO₂/PPy composites / Y. Chen, X. Zhang, Ch. Xu, H. Xu // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 309. – P. 424-431.

99. Сименюк, Г. Ю. Влияние условий получения нанокompозитных электродных материалов Mn_xO_y/МУНТ на их электроемкостные характеристики / Г. Ю. Сименюк, Ю. А. Захаров, Е. В. Качина, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов, А. Р. Гайнутдинов, Е. С. Помесячная // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2019. – Т. 27. – №. 6. – С. 633-642. ПЕРЕВОДНА ЯВЕРСИЈА 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, A. R. Gainutdinov, E. S. Pomesyachnaya / *Chemistry for Sustainable Development*. – 2019. – Vol. 27. – № 6. – P. 633-642.

100. Guo, W. Strategies and insights towards the intrinsic capacitive properties of MnO₂ for supercapacitors: challenges and perspectives / W. Guo, C. Yu, S. Li, Z. Wang, J. Yu, H. Huang, J. Qiu // *Nano Energy*. – 2019. – V. 57. – P. 459-472.

101. Cordoba S. I. The electrochemical response of binary mixtures of hydrous transition metal hydroxides co-precipitated on conducting substrates with reference to the oxygen evolution reaction / S. I. Cordoba, R. E. Carbonio, M. L. Teijelo, V. A. Macagno // *Electrochimica acta*. – 1986. – V. 31. – №. 10. – С. 1321-1332.

102. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье – М.: Книга по Требованию, 2012. – 440 с.

103. Захаров, Ю.А. Морфология и электроемкостные характеристики наноструктурированных композитов Mn_xO_y /МУНТ / Ю. А. Захаров, Г. Ю. Сименюк, Е. В. Качина, Ю. Н. Дудникова, В. Г. Додонов, З. Р. Исмагилов // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – №. 5. – С. 512-522. ПЕРЕВОДНАЯ ВЕРСИЯ: Zakharov, Y.A. Morphology and electrical capacitance characteristics of nanostructured Mn_xO_y /MWCNT composites / Y. A. Zakharov, G. Y. Simenyuk, E. V. Kachina, Y. N. Dudnikova, V. G. Dodonov, Z. R. Ismagilov // Inorganic Materials. – 2021. – Vol. 57. – № 5.– P. 487-497.

104. Ларичев, Т.А. Синтез электродного материала для суперконденсатора состава углерод/ $NiCo_2O_4$ методом терморазложения смешанных гидроксидов кобальта и никеля / Т. А. Ларичев, Н. М. Федорова, Ю. А. Захаров, Г. Ю. Сименюк, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов, Е. В. Качина, Е. С. Михайлова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26.– № 6. – С. 619-624. ПЕРЕВОДНАЯ ВЕРСИЯ 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, Y. A. Zakharov, G. Y. Simenyuk, V. M. Pugachev, V. G. Dodonov, E. V. Kachina, E. S. Mikhailova // Chemistry for Sustainable Development. – 2018. – Vol. 26. – № 6. – P. 619-624.

105. 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.

106. Ларичев, Т. А. Наноструктурированные композиты МУНТ/оксиды переходных металлов, полученные методом терморазложения гидроксидов / Т. А. Ларичев, Ю. А. Захаров, Н. М. Федорова, Г. Ю. Сименюк, В. М. Пугачев, Ю. В. Локтионов, В. Е. Никифоров//Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28. – №. 6. – С. 565-576.

107. Zakharov, Y. A. Morphology and electrical capacitance properties of nanostructured composites Ptm /Multi-Walled carbon nanotubes ($M = Fe, Co$) / Y. A. Zakharov, G. Y. Simenyuk, V. G. Dodonov, N.V. Ivanova, A. A. Lobanov, T. O.

Trosnyanskaya, Z. R. Ismagilov // Chemistry for Sustainable Development. 2020. Vol. 28. № 5. P. 443-452.

108. Ivanova, N. V. The electrochemical synthesis and investigation of nanostructured Fe-Pt and Co-Pt systems / N. V. Ivanova, A. A. Lobanov, A. A. Andyyakova, Yu. A. Zakharov, A. N. Popova, R. P. Kolmykov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Vol. 848. – №. 1. – P. 012028.

109. Ананьев, В. А. Анализ экспериментальных данных: учебное пособие / В. А. Ананьев. Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2009. – Ч. 1. – 102 с.