

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

А.В. Щегольков, Е.А. Буракова, Т.П. Дьячкова, Н.В. Орлова, Ф.Ф. Комаров, М.С. Липкин

Александр Викторович Щегольков *, Елена Анатольевна Буракова, Татьяна Петровна Дьячкова,
Наталья Вячеславовна Орлова

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, Российская Федерация,
392000

E-mail: energynano@yandex.ru*, elenburakova@yandex.ru, dyachkova_tp@mail.ru, vnpri@mail.ru

Фадей Фадеевич Комаров

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, Республика Беларусь, 220030

E-mail: komarovF@bsu.by,

Михаил Семенович Липкин

Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, пр. Независимости,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346400

E-mail: lipkin@yandex.ru

Синтезированы углеродные нанотрубки (УНТ) на катализаторах состава Ni/MgO, Fe-Co/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃-MgO с различным соотношением компонентов - посредством газофазного химического осаждения. Синтезированные УНТ отличаются по геометрическим параметрам, характеру включения примесей металлоксидного катализатора и морфологическим характеристикам. Для формирования на поверхности кислородсодержащих функциональных групп УНТ подвергнуты окислению озоново-кислородной смесью (1 об.% O₃) при комнатной температуре в течение 5 ч. Исходные и функционализированные образцы УНТ охарактеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии. Показано, что в результате окисления происходит удаление аморфной фазы из материала, а на поверхности УНТ образуются кислородсодержащие группы –ОН, >C=O и –O–C–O–. Также при функционализации наблюдается незначительное снижение величины удельной поверхности исследованных образцов нанотрубок. Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение исходных и функционализированных углеродных нанотрубок в щелочном электролите. Показано, что на основании анализа ЦВА-кривых УНТ можно разделить на две группы – с фарадеевским и нефарадеевским характером протекающих электродных процессов. Вклад нефарадеевской составляющей превалирует в случае использования в качестве электродных материалов углеродных нанотрубок, синтезированных на катализаторах состава Ni/MgO и Co-Mo/Al₂O₃-MgO. Окислительная функционализация УНТ данного типа является целесообразной и способствует улучшению и стабилизации емкостных свойств при циклировании. Отмечено также положительное влияние примесей металлоксидных катализаторов на свойства электродных материалов. Следовательно, окисление озоном является перспективным способом функционализации УНТ для последующего их применения в качестве электродных материалов суперконденсаторов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, газофазное химическое осаждение, функционализация, электрохимические конденсаторы

Для цитирования:

Щегольков А.В., Буракова Е.А., Дьячкова Т.П., Орлова Н.В., Комаров Ф.Ф., Липкин М.С. Синтез и функционализация углеродных нанотрубок для электродов суперконденсаторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 74–81

For citation:

Shchegolkov A.V., Burakova E.A., Dyachkova T.P., Orlova N.V., Komarov F.F., Lipkin M.S. Synthesis and functionalization of carbon nanotubes for supercapacitor electrodes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 7. P. 74–81

SYNTHESIS AND FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODES

A.V. Shchegolkov, E.A. Burakova, T.P. Dyachkova, N.V. Orlova, F.F. Komarov, M.S. Lipkin

Alexander V. Shchegolkov*, Elena A. Burakova, Tatyana P. Dyachkova*, Natalia V. Orlova

Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106, Tambov, 392000, Russia

E-mail: energynano@yandex.ru*, elenbyurakova@yandex.ru, dyachkova_tp@mail.ru, vnpri@mail.ru

Fadej F. Komarov

Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, Minsk, Republic of Belarus, 220030

E-mail: komarovF@bsu.by

Mikhail S. Lipkin

South-Russian State Polytechnic University named after M.I. Platov, Nezavisimosti ave., 132, Novocherkassk, 346400, Russia

Email: lipkin@yandex.ru

Carbon nanotubes (CNTs) have been synthesized using catalysts of the Ni/Mg, Fe-Co/Al₂O₃ and Co-Mo/Al₂O₃-MgO composition with different component ratios by gas-phase chemical deposition. They differ in geometric parameters, the nature of the inclusion of metal oxide catalyst impurities, and morphological features. To form oxygen-containing functional groups on the surface, CNTs were oxidized with ozone-oxygen mixture (1 vol.% O₃) at room temperature for 5 h. Initial and functionalized CNT samples were characterized by scanning and transmission electron microscopy, Raman and IR spectroscopy. It is shown that as a result of oxidation, the amorphous phase is removed from the material, and oxygen-containing groups-OH, >C=O and -O-C-O- are formed on the CNT surface. Also, during functionalization, there is a slight decrease in the specific surface area of the studied nanotube samples. The electrochemical behavior of initial and functionalized carbon nanotubes in an alkaline electrolyte was studied using cyclic voltammetry. It is shown that based on the analysis of CVA curves, CNTs can be divided into two groups-with the Faraday and non-Faraday character of the current electrode processes. The contribution of the non-Faraday component prevails when carbon nanotubes synthesized on Ni/Mg and Co-Mo/Al₂O₃-MgO catalysts are used as electrode materials. Oxidative functionalization of CNTs of this type is appropriate and contributes to the improvement and stabilization of capacitance properties during cycling. The positive influence of metal oxide catalyst admixtures on the properties of electrode materials was also noted. Therefore, ozone oxidation is a promising way to functionalize CNTs for their subsequent use as electrode materials for electrochemical capacitors.

Key words: carbon nanotubes, chemical vapor deposition, functionalization, electrochemical capacitors

ВВЕДЕНИЕ

Использование углеродных материалов (активированный уголь [1], графит [2], аэрогели [3], мезопористый углерод [4]) в качестве электродов суперконденсаторов обусловлено их электропроводностью, развитой поверхностью, термической стабильностью и возможностью введения в различные композиты. Наноразмерные формы углерода, в частности, многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), характеризуются наиболее высокими показателями необходимых в данной области применения свойств [5-7]. Кроме того, УНТ, благодаря своим механическим характеристикам, могут выполнять роль упрочняющего каркаса электрода [8].

Поскольку многослойные УНТ – это целый класс материалов, различающихся по числу и форме графеновых слоев, а также по геометрическим параметрам, диапазон характеристик получаемых на их основе электродных материалов довольно широк [9]. Функционализация УНТ, их сочетание с другими углеродными материалами, модифицирование наночастицами оксидов переходных металлов и проводящими полимерами обеспечивает увеличение емкостных свойств и повышение стабильности электродов. Например, в [10] сообщается, что композит УНТ с активированным углем может быть использован в водных электролитах и показывать емкость порядка 140 Ф/г в течение 70 тысяч циклов заряда-разряда. Деко-

рирование поверхности аналогичного по составу композита наночастицами оксида ниобия (V), согласно [11], способствует дополнительному накоплению заряда за счет псевдоемкости. В результате материал показывает стабильную емкость, равную 220 Ф/г в течение 220 тысяч циклов заряда-разряда. Еще более выражен синергизм емкостных и псевдоемкостных свойств в композитах УНТ с полианилином [12].

Присутствие функциональных групп на поверхности УНТ влияет на смачиваемость электрода [13], его сорбционные характеристики [14], потенциал нулевого заряда [15], электроконтактное сопротивление [16] и процессы саморазрядки [17]. Причем, согласно одним источникам [18], функционализация углерода кислородсодержащими группами способствует нестабильной работе конденсатора и ухудшению емкости, согласно другим [19], напротив, обуславливает дополнительное накопление заряда, например, в калий-ионном гибридном конденсаторе за счет реакции: $-C=O + K^+ + e \leftrightarrow -C - O - K$.

Целью работы явилось исследование влияния морфологии и окислительной функционализации углеродных нанотрубок на электрохимическое поведение полученных на их основе электродных материалов. При проведении настоящего исследования использованы многослойные УНТ, синтезированные методом газофазного химического осаждения на каталитических системах Ni/MgO, Fe-Co/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃-MgO. Выбор катализаторов был обусловлен тем, что на них формируются многослойные УНТ, различающиеся формой графеновых слоев и морфологическими особенностями [20]. Синтезированные УНТ подвергались окислительной функционализации. Исходные и окисленные УНТ были апробированы в качестве электродных материалов электрохимических конденсаторов со щелочным электролитом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УНТ были синтезированы методом газофазного химического осаждения (ГФХО) в опытном реакторе периодического действия (в ОАО «Нанотехцентр», г. Тамбов). Схема реактора приведена в [21]. Катализатор напыляли на подложки из графитовой фольги "Графлекс" и помещали в рабочую зону реактора. Синтез УНТ на исследуемых типах катализаторов осуществляли при одинаковых условиях. После загрузки образцов в реактор его продували аргоном и температуру поднимали до 650 °С, а затем подавали источник углерода – пропан-бутановую смесь. Процесс синтеза УНТ осуществляли в течение 40 мин. Подложки с образцами полученных УНТ извлекали после охлаждения реактора.

Были использованы катализаторы следующих составов:

- 1) Ni_{0,5}MgO (с мольным соотношением Ni:MgO, равным 1:0,5);
- 2) Ni_{0,16}MgO (с мольным соотношением Ni:MgO, равным 1:0,16);
- 3) Fe_{0,7}Co_{2,1}Al₂O₃ (с мольным соотношением Fe:Co:Al₂O₃, равным 1:0,7:2,1);
- 4) Fe-Co_{2,1}Al₂O₃ (с мольным соотношением Fe:Co:Al₂O₃, равным 1:1:2,1);
- 5) Co-Mo/Al₂O₃-MgO (коммерческий катализатор) для синтеза углеродных нанотрубок типа «Таунит-М», описание которых приведено в работе [22].

С помощью представленных катализаторов были синтезированы образцы УНТ-1, УНТ-2, УНТ-3, УНТ-4 и УНТ-5 соответственно.

Для прививки кислородсодержащих функциональных групп УНТ окисляли озоново-кислородной смесью (1 об.% O₃) в течение 5 ч при комнатной температуре. При этом из соответствующих исходных образцов получены образцы УНТ-1Ф, УНТ-2Ф, УНТ-3Ф, УНТ-4Ф, УНТ-5Ф.

Электроды для макетов электрохимических конденсаторов готовили путем смешивания порошка углеродного материала с водной суспензией каучука в количестве 5,5 мас.% от массы УНТ в пересчете на сухой остаток суспензии. Полученную смесь перемешивали в течение 0,5 ч на вакуумном смесителе FOX.88/1.V, после чего полученную массу наносили на никелевую сетку толщиной 14 мкм и высушивали при 120 °С в течение 20 мин, после чего прокатывали на вальцах TMAX-DG100-400 при температуре 130 °С. Отсутствие отслаивания активной массы являлось свидетельством однородности распределения связующего по объему электрода.

Геометрические параметры и особенности структуры УНТ определяли на основе электронных изображений, полученных на двухлучевом сканирующем электронном комплексе Neon 40, CarlZeiss и просвечивающем микроскопе HitachiH-800.

Качественную идентификацию функциональных групп на поверхности УНТ осуществляли по ИК спектрам, зафиксированным на приборе «ИнфраЛЮМ ФТ-08» в волновом диапазоне 4000 - 550 см⁻¹.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) УНТ до и после функционализации регистрировались на рамановском микроскопе DXR (ThermoScientific). Длина волны возбуждающего лазера составляла 532 нм.

Удельную поверхность нанотрубок определяли методом БЭТ по адсорбции азота при 77 К на анализаторе QuantochromeNova 1200e.

Электрохимическое поведение материалов конденсаторов, полученных из УНТ, исследовали методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродных ячейках с хлорсеребряным электродом сравнения и никелевым вспомогательным электродом, а также гальваностатического циклирования при плотностях токов заряда и разряда 2, 5 и 10 мА/см². Электролитом служил 8М раствор гидроксида калия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика синтезированных на разных катализаторах УНТ до и после окисления озоном.

Анализ электронных изображений позволяет сделать вывод о том, что все синтезированные образцы состоят преимущественно из нанотрубок. Примесными компонентами в ряде случаев являются остатки металлоксидного катализатора на концевых участках нанотрубок или в виде объемных включений и аморфный углерод на поверхности УНТ. Если сравнивать между собой образцы УНТ-1 и УНТ-2, то диаметр нанотрубок в обоих случаях составляет от 30 до 60 нм, но в объеме образца УНТ-2, в отличие от УНТ-1, заметны частицы непрореагировавшего катализатора. Это легко объяснить более высоким содержанием никеля во втором образце катализатора по

сравнению с первым (см. раздел «Материалы и методы исследования»). В процессе приготовления каталитической системы при недостаточном содержании носителя (MgO) происходит агрегация активных частиц никеля. На начальном этапе ГВХО-синтеза происходит восстановление катализатора водородом, выделяющимся при пиролизе углеводородного сырья. При этом крупные агрегаты никеля распадаются на более мелкие каталитически активные частицы, но это происходит достаточно медленно. Ввиду ограниченности времени ГФХО-процесса часть Ni не успевает вступить в реакцию, а потому присутствует в составе образца УНТ-2 в виде объемных включений.

Образцы УНТ-3 и УНТ-4 состоят из нанотрубок диаметром от 20 до 40 нм [23], в образце УНТ-4 присутствуют частицы катализатора.

Образец УНТ-5 состоит из нанотрубок диаметром 10-15 нм, что полностью соответствует описанию, приведенному в [22]. Частицы металлоксидного катализатора на концах отдельных УНТ не обнаруживаются.

СЭМ-изображения УНТ-1Ф – 5Ф выглядят более четкими, чем соответствующих исходных материалов (рис. 1), что, возможно, обусловлено удалением с поверхности остаточной аморфной

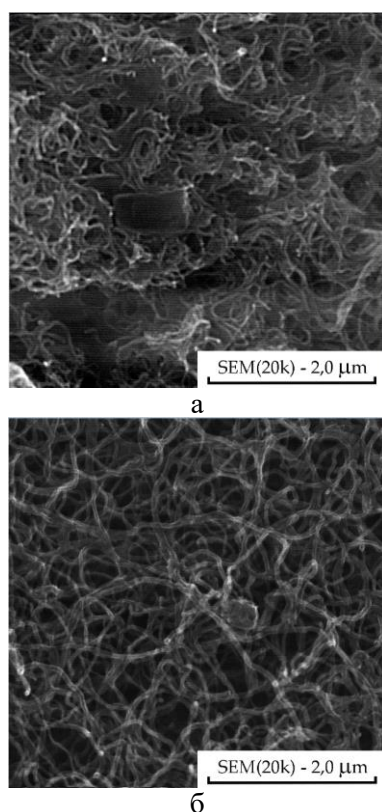


Рис. 1. СЭМ-изображения УНТ-4 (а) и УНТ-4Ф (б)
Fig. 1. SEM-images of CNTs-4 (a) and CNTs-4F (б)

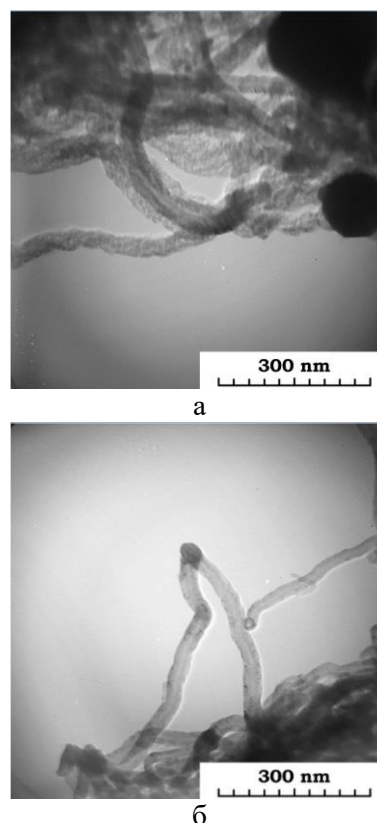


Рис. 2. ПЭМ-изображения УНТ-2 (а) и УНТ-2Ф (б)
Fig. 2. TEM-images of CNTs-2 (a) and CNTs-2F (б)

фазы, как это имеет место в [24]. Аналогичное предположение можно сделать при анализе ПЭМ-изображений. Например, на поверхности исходных УНТ-2 присутствует слой аморфного углерода, которого нет на поверхности окисленных УНТ (рис. 2).

В объеме материалов, синтезированных на катализаторах системы Fe-Co/ $_{2,1}$ Al $_2$ O $_3$ после обработки озонем (УНТ-3Ф и УНТ-4Ф) становится меньше тонких нанотрубок. УНТ, синтезированные на Co-Mo/Al $_2$ O $_3$ -MgO, видимых изменений после функционализации (УНТ-6Ф) не претерпевают.

Таблица 1

Оценка степени дефектности УНТ по спектрам КР
Table 1. Assessment of CNTs defect index by Raman spectra

Образец	Значение соотношения I _D /I _G	
	Исходных УНТ	Функционализированных УНТ
1	1,10	1,07
2	1,64	1,25
3	0,74	1,01
4	0,69	0,85
5	1,08	0,75

Более наглядно оценить структурную целостность графеновых слоев УНТ и изменения, происходящие при окислении, позволяет анализ спектров комбинационного рассеяния, на которых присутствуют характерные пики D (при 1250-1450 см⁻¹) и G (при 1500-1600 см⁻¹), которые согласно [25], характеризуют наличие атомов углерода в состояниях sp³- и sp²-гибридизации соответственно. В источниках [24, 26-28] соотношение интенсивностей этих пиков (I_D/I_G) используют как показатель дефектности графеновых слоев.

Результаты расчета значения I_D/I_G по спектрам КР для образцов УНТ до и после окисления представлены в табл. 1.

В результате функционализации УНТ, синтезированных на Ni/MgO и Co-Mo/Al $_2$ O $_3$ -MgO катализаторах (образцы 1-2 и 5), графеновые слои становятся более упорядоченными, что связано с удалением остаточной аморфной фазы. Необходимо отметить, что исходные УНТ в данном случае характеризовались довольно высокими значениями соотношения I_D/I_G.

Однако при окислении УНТ, синтезированных на Fe-Co/Al $_2$ O $_3$ катализаторе (образцы 3 и 4), характеризующихся изначально низким показателем дефектности, происходит увеличение значения I_D/I_G. Это связано с тем, что в исходном материале содержится минимальное количество

аморфного углерода, и при окислении уже на начальных стадиях начинают формироваться функциональные группы на боковых стенках нанотрубок, что приводит к их деструкции. Аналогичная ситуация была описана ранее в работах [29-30].

Таблица 2

Удельная поверхность УНТ
Table 2. CNTs specific surface area

Образец	Суд, м ² /г	
	исходных УНТ	функционализированных УНТ
1	188	150
2	194	158
3	281	270
4	295	272
5	340	298

Удельная поверхность практически всех образцов снижается в результате обработки озонем (табл. 2), что согласуется с предположением об удалении аморфной фазы при окислении.

Типичный ИК спектр функционализированных УНТ представлен на рис. 3.

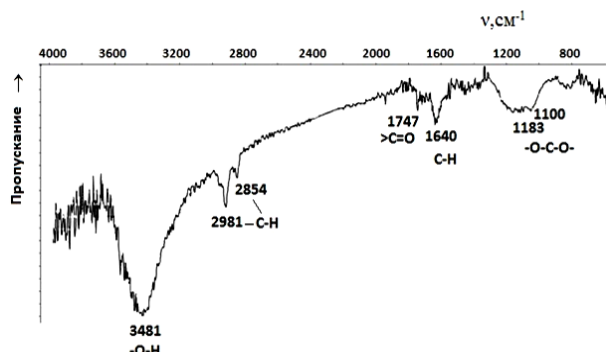


Рис. 3. ИК спектр УНТ-1Ф
Fig. 3. IR spectrum of CNTs-1F

Пики при 2981; 2854 и 1640 см⁻¹ обусловлены колебаниями связей С-Н в алкиле [31]. Алкильные группы являются остатками углеводородного сырья, используемого при синтезе УНТ методом газофазного химического осаждения [32]. При окислениях на поверхности УНТ появляются гидроксильные (пик при 3481 см⁻¹) и карбоксильные (пик при 1747 см⁻¹) группы [33]. Также достаточно четко идентифицируется группа полос поглощения при 1100-1200 см⁻¹, которые характерны для функциональных групп состава R-O-C-O-R' [34], образование которых вероятно при озонировании.

При этом количество групп кислотного характера, образующихся при озонировании использованных УНТ, оказывается ниже порога титриметрического определения.

Таким образом, при окислении УНТ кислородно-озоновой смесью происходит удаление остаточной аморфной фазы и формирование кислородсодержащих групп. Группы кислотного характера при этом образуются в незначительных количествах.

Электродное поведение материалов на основе УНТ

Циклические вольтамперограммы исследованных материалов (рис. 4) можно разделить на две группы: с максимумом на анодной ветви (УНТ, синтезированные на катализаторе Fe-Co/Al₂O₃, и их функционализированные формы) и без максимумов (УНТ, синтезированные на катализаторах Ni/Mg и Co-Mo/ Al₂O₃, и их функционализированные формы).

Первая группа материалов соответствует протеканию на них фарадеевского окисления в анодной области. Анодный пик при потенциале около -0,4 В на кривой 2 рис. 1а можно соотнести с окислением кобальта до гидроксооксида кобальта.

Вторая группа материалов соответствует преобладающему протеканию нефарадеевских процессов заряжения и разряда ДЭС, при этом электрохимически активными оказываются поверхностные функциональные группы (ПФГ), которые в незначительном количестве имеются и на поверхности исходных УНТ [22].

Сравнение ЦВА-зависимостей для функционализированных УНТ (рис. 4 б) и исходных УНТ (рис. 4 а) показывает, что в результате окисления количество электрохимически активных ПФГ значительно увеличилось для УНТ-1 и УНТ-2, что согласуется с данными ИК-спектроскопии по наличию на поверхности нанотрубок гидроксильных, карбоксильных и -О-С-О-функциональных групп (рис. 2). Электрохимическое поведение УНТ-5 качественно не изменилось, а для УНТ-3 и УНТ-4 в катодной области появился предельный ток при потенциале около 0,5 В, который может быть связан с хемосорбированным кислородом, оставшимся на поверхности после функционализации. Это обеспечивает возможность катодной активности данного материала.

По ЦВА-кривым при разных скоростях развертки потенциала были рассчитаны удельные емкости (С) УНТ и УНТ-Ф. Обработка полученных данных в координатах уравнения:

$$C = a + \frac{b}{\sqrt{v}} \quad (1)$$

позволила по рассчитанным значениям *a* и *b* оценить вклады в удельную емкость фарадеевской и нефарадеевской составляющих соответственно.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что для УНТ-3 и УНТ-4 доля фарадеевских процессов выше, чем для УНТ-1, УНТ-2 и

УНТ-5, что подтверждает ранее высказанное предположение. Причем в случае значительного вклада нефарадеевской составляющей большое влияние на электрохимическое поведение и емкостные свойства материала будут оказывать ПФГ. Следует отметить отчетливую связь между значением *a* и емкостью по данным ЦВА. Наибольшие значения удельной вольтамперометрической емкости наблюдаются для материалов УНТ-3 и УНТ-4, для которых и нефарадеевская составляющая общей емкости значительно больше фарадеевской. Для УНТ-2 обработка зависимостей *C* от \sqrt{v} давала отрицательный свободный коэффициент и неудовлетворительную линейризации, что означает более сложную связь фарадеевской и нефарадеевской составляющих. Такая форма связи соответствует, например, образованию и трансформации ПФГ в процессе вольтамперометрического циклирования и соответствующее изменение нефарадеевской составляющей.

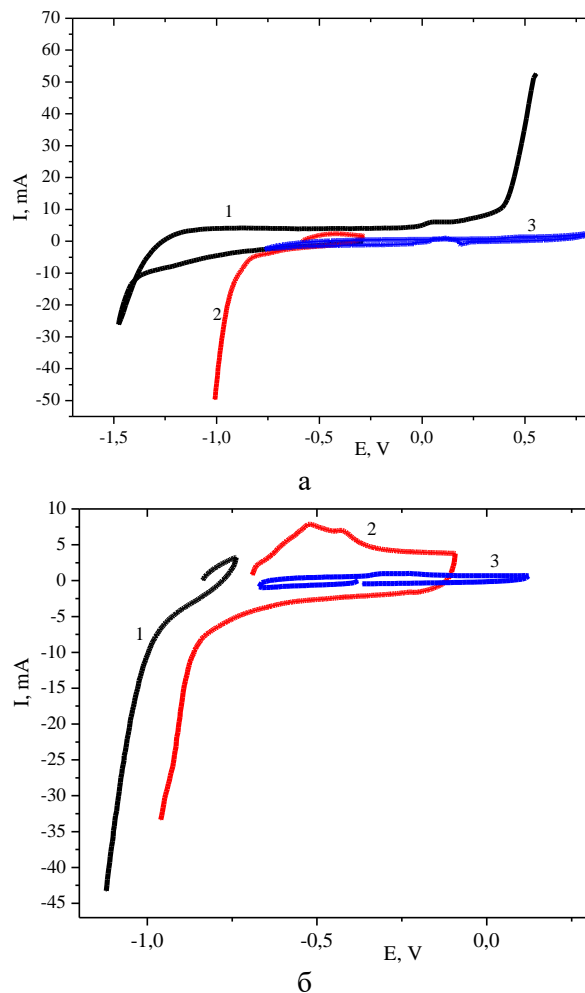


Рис. 4. ЦВА-кривые исходных(а) и функционализированных (б) УНТ, синтезированных на катализаторе: 1 –Ni/Mg; 2 –Fe-Co/Al₂O₃; 3 –Co-Mo/ Al₂O₃

Fig. 4. CVA-curves of pristine (a) and functionalized (б) CNTs, synthesized on a catalyst: 1 –Ni/Mg; 2 –Fe-Co/Al₂O₃; 3 –Co-Mo/ Al₂O₃

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (1) для исследованных углеродных материалов
Table 3. Coefficients of equation (1) for the investigated carbon materials

Образец	<i>a</i>	<i>b</i>
УНТ-1	10,228	0,592
УНТ-2Ф	11,927	2,4159
УНТ-3	70,344	8,48
УНТ-4	22,674	9,114
УНТ-4Ф	16,372	1,3156
УНТ-5Ф	1,948	0,084

Таблица 4

Сравнение удельной емкости, полученной гальваностатическим и вольтамперометрическим методами
Table 4. Comparison of specific capacitance obtained by galvanostatic and voltammetric methods

Образец	Удельная емкость, Ф/г	
	Гальваностатические условия	Вольтамперометрические условия
УНТ-1	5,114	5,28
УНТ-1Ф	3,65	7,32
УНТ-2Ф	7,043	7,62
УНТ-3	10,133	15,58
УНТ-4	0,655	32,15
УНТ-5Ф	3,0	6,35

Для одного из материалов (УНТ-4), содержащего наночастицы кобальта, наблюдается значительное возрастание удельной вольтамперометрической емкости до 32,15 Ф/г, что означает положительное влияние наночастиц металлов на характеристики материалов.

Удельная емкость материалов, полученная при гальваностатическом циклировании (табл. 4), оказывается в целом меньше вольтамперометрической, что соответствует доминированию нефарадеевской составляющей общей емкости.

Функционализация, в результате которой в материале остаются наночастицы никеля (УНТ-2Ф), приводит к балансу фарадеевской и нефарадеевской составляющих, дающего возможность стабильной обратимой работы материала при циклировании при сравнительно высоком уровне фарадеевской емкости, 7 Ф/г.

ВЫВОДЫ

Синтезированные методом газофазного химического осаждения на катализаторах состава Ni/Mg, Fe-Co/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃-MgO углеродные нанотрубки отличаются по геометрическим параметрам, характеру включений примесей металлоксидного катализатора и морфологическим характеристикам.

После окисления УНТ озоново-кислородной смесью происходит удаление аморфной фазы из материала, а на поверхности УНТ образуются кислородсодержащие группы –ОН, >С=О и –О–С–О–.

На основании анализа ЦВА-кривых УНТ, синтезированные на различных катализаторах, можно разделить две группы – с фарадеевским и нефарадеевским характером протекающих электродных процессов. Вклад нефарадеевской составляющей превалирует в случае использования в качестве электродных материалов углеродных нанотрубок, синтезированных на катализаторах состава Ni/Mg и Co-Mo/Al₂O₃-MgO. Окислительная функционализация УНТ и компоненты металлоксидных катализаторов, включенные в материал, способствуют улучшению и стабилизации емкостных свойств при циклировании. Выявлено положительное влияние примесей металлоксидных катализаторов на свойства электродных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта N 18-53-00032 Бел_а.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Faraji S., Ani F.N.** The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 42. P. 823-834. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.068.
2. **Jara A.D., Betemariam A., Woldetinsae G., Kim J.Y.** Purification, application and current market trend of natural graphite – A review. *Internat. J. Mining Sci. Technol.* 2019. V. 29. P. 671-689. DOI: 10.1016/j.ijmst.2019.04.003.
3. **Korkmaz S., Kariper A.** Graphene and grapheme oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications. *J. Energy Storage.* 2020. V. 27. P. 101038. DOI: 10.1016/j.est.2019.101038.
4. **Lu S., Song Y., Guo K., Chen X., Xu J., Zhao L.** Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviours of ordered mesoporous carbon composites after KOH activation as supercapacitor electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 818. P. 58-67. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.04.025.
5. **Sun L., Wang X., Wang Y., Zhang Q.** Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices. *Carbon.* 2017. V. 122. P. 462-474. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.07.006.
6. **Canelaria S.L., Shao Y., Zhou W., Li X., Xiao J., Zhang J.-G., Wang Y., Liu J., Li J., Cao G.** Nanostructured carbon for energy storage and conversion. *Nano Energy.* 2012. V. 1. P. 195-220. DOI: 10.1016/j.nanoen.2011.11.006.
7. **Affif F., Rahman S.M.H., Azad A.T., Zaini J., Islan M.A., Azad A.K.** Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage. *J. Energy Storage.* 2019. V. 25. P. 100852. DOI: 10.1016/j.est.2019.100852.
8. **Chung D.D.L.** Development, design and applications of structural capacitors. *Appl. Energy.* 2018. V. 231. P. 89-101. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.09.132.

9. **Seman R.N.A.R., Azam M.A., Mohamad A.A.** Systematic gap analysis of carbon nanotube-based lithium-ion batteries and electrochemical capacitors. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 75. P. 644–659. DOI: 10.1016/j.rser.2016.10.078.
10. **Vicentini R., Nunes W.G., Da Costa L.H., Da Silva L.M., Frietas B., Pascon A.M., Vilas-Boas O., Zanin H.** Multi-walled carbon nanotubes and activated carbon composite material as electrodes for electrochemical capacitors. *J. Energy Storage.* 2019. P. 100738. DOI: 10.1016/j.est.2019.04.012.
11. **Vicentini R., Nunes W., Frietas B.G.A., Da Silva L.M., Soares D.M., Cesar R., Rodella C.B., Zanin H.** Niobium pentoxide nanoparticles @ multi-walled carbon nanotubes and activated carbon composite material as electrodes for electrochemical capacitors. *Energy Storage Mater.* 2019. V. 22. P. 311–322. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.08.007.
12. **Dyachkova T.P., Anosova I.V., Tkachev A.G., Chapaksov N.A.** Synthesis of composites from functionalized carbon nanotubes and polyaniline. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. V. 9(2). P. 305–310. DOI: 10.1134/S2075113318020089.
13. **Ahiraio D.J., Jha N.** Comparative study on the electrosorption properties of carbon fabric, functionalized multiwall carbon nanotubes and solar-reduced graphene oxide for flow through electrode based desalination studies. *Carbon.* 2019. V. 152. P. 837–850. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.078.
14. **Li M., Hsieh T.-C., Doong R.-A., Huang C.P.** Tuning the adsorption capability of multi-walled carbon nanotubes to polar and non-polar organic compounds by surface oxidation. *Separat. Purificat. Technol.* 2013. V. 117. P. 98–103. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.03.019.
15. **Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F.** Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources.* 2006. V. 157. P. 11–27. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
16. **Lee S.-E., Jee S.S., Park H., Park S.-H., Han I., Mizusaki S.** Large reduction in electrical contact resistance of flexible carbon nanotube/silicone rubber composites by trifluoroacetic acid treatment. *Composite Sci. Technol.* 2017. V. 143. P. 98–105. DOI: 10.1016/j.compscitech.2017.03.004.
17. **Шорникова О.Н., Максимова Н.В., Авдеев В.В.** Связующие для полимерных композиционных материалов. М.: МГУ. 2010. 52 с. **Shornikova O.N., Maksimova N.V., Avdeev V.V.** Binders for polymer composite materials. M.: MGU. 2010. 52 p. (in Russian).
18. **Beguin F.** Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems. Boca Raton: CRS Press. 2010. P. 518. DOI: 10.1201/9781420055405.
19. **Zhang C., Xu Y., Du G., Wu Y., Li Y., Zhao H., Kaiser U., Lei Y.** Oxygen-functionalized soft carbon nanofibers as high-performance cathode of K-ion hybrid capacitor. *Nano Energy.* 2020. V. 72. P. 104661. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104661.
20. **Lehman J.H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K., Meunier V.** Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon.* 2011. V. 49. P. 2581–2602. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.028.
21. **Блинов С.В., Ткачев А.Г., Рухов А.В.** Исследование кинетики процесса синтеза углеродных наноструктурных материалов. *Вестн. Тамбов. гос. техн. ун-та.* 2008. Т. 14. С. 328–333. **Blinov S.V., Tkachev A.G., Rukhov A.V.** Research into Kinetics of the Process of Carbon Nanostructured Materials Synthesis. *Vestn. Tambov. Gos. Tekhn. Un-ta.* 2008. V. 14. P. 328–333 (in Russian).
22. **Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tkachev A.G., Tugolukov E.N.** Functionalization of carbon nanotubes: methods, mechanisms and technological realization. *Adv. Mater. Technol.* 2018. N 2. P. 18–41. DOI: 10.17277/amt.2018.02.pp.018-041.
23. **Burakova E., Dyachkova T., Tkachev A., Tugolukov E., Memetov N., Galunin E., Gutnik I.** Features of obtaining an effective catalyst for synthesis of carbon nanostructured materials. *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostr.* 2020. V. 28. P. 348–352. DOI: 10.1080/1536383X.2019.1711062.
24. **Chernyak S.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., Egorov A.V., Shen Z., Savilov S.V., Lunin V.V.** Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: Raman spectroscopy view. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 2275–2285. DOI: 10.1039/C6CP04657F.
25. **Keszler A.M., Nemes L., Ahmad S.R., Fang X.** Characterisation of carbon nanotube materials by Raman spectroscopy and microscopy – A case study of multiwalled and singlewalled samples. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2004. V. 6. P. 1269–1274.
26. **Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S.** Raman Spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.* 2011. V. 60(3). P. 413–550. DOI: 10.1080/00018732.2011.582251.
27. **Maslova O.A., Mikheikin A.S., Leontiev I.N., Yuzyuk Y.I., Tkachev A.G.** Raman spectra of Taunit carbon nanomaterials. *Nanotechnol. Russia.* 2010. V. 5. P. 641–646. DOI: 10.1134/S1995078010090089.
28. **Osswald S., Havel M., Gogotsi Y.** Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 2007. V. 38. P. 728. DOI: 10.1002/jrs.1686.
29. **Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Бальбина Н.Н., Буракова Е.А., Баранов А.А., Орлова Н.В., Рухов А.В.** Исследование спектров комбинационного рассеяния функционализированных углеродных нанотрубок. *Фундаментал. исслед.* 2015. № 9(3). С. 444 – 449. **Dyachkova T.P., Khan Yu.A., Balybina N.N., Burakova E.A., Baranov A.A., Orlova N.V., Rukhov A.V.** Study of Raman spectra of functionalized carbon nanotubes. *Fund. Issl.* 2015. N 9 (3). P. 444 – 449 (in Russian).
30. **Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tugolukov E.N., Usol'tseva N.V., Khan Yu.A., Chapaksov N.A.** Studying of structural changes of graphene layers of carbon nanotubes functionalized by Raman spectroscopy. *Liq. Cryst. and their Applicat.* 2017. V. 17 (4). P. 83–89. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.83.
31. **Daifullah A.A.M., Girgis B.S.** Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2003. V. 214. P. 181–193. DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00392-8.
32. **Rukhov A.V., Melezhyk A.V., Tugolukov E.N., Tkachev A.G.** Some aspects of carbon nanotubes technology. *Nanosystems: Phys. Chem. Mathem.* 2013. V. 4(2). P. 247 – 259.
33. **Ling X., Wei Y., Zou L., Xu S.** The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 276. P. 159–166. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.03.056.
34. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с. **Gordon A., Ford R.** Sputnik of chemist. M.: Mir. 1976. 541 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 26.03.2020
Принята к опубликованию (Accepted) 30.04.2020