

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТОМ

А.С. Чичкань, В.В. Чесноков

Александра Сергеевна Чичкань\*

Лаборатория синтеза модифицированных углеродных наноматериалов, Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, просп. Советский, 18, Кемерово, Российская Федерация, 650000

E-mail: AlexCsh@yandex.ru\*

Владимир Викторович Чесноков

Лаборатория каталитических методов преобразования солнечной энергии, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

E-mail: chesn@catalysis.ru

*Исследованы электроемкостные свойства однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) марки TUBALL. Предварительно ОУНТ были обработаны в соляной кислоте, промыты и высушены при 200 °С. Реакцию модифицирования проводили в проточном реакторе с весами Мак-Бена. Образец ОУНТ нагревали в токе аргона до требуемой температуры. Поверхность углеродных нанотрубок модифицировали атомами азота в среде 40 %  $\text{NH}_3\text{-C}_2\text{H}_4$  при температурах 600–750 °С. Обнаружено, что модифицированные N-ОУНТ содержат 4 формы азота: пиридиновый, пиррольный, графитоподобный (четвертичный) и окисленную форму азота. С увеличением температуры обработки ОУНТ в этилен-аммиачной смеси уменьшалась доля пиридинового и увеличивалась доля графитоподобного азота. Электроемкостные характеристики углеродных нанотрубок исследовали в двухэлектродной электрохимической ячейке (прототип симметричного суперконденсатора) с использованием органического электролита – ионная жидкость (1-бутил-3-метилимидазол тетрафторборат, BMIMBF<sub>4</sub>). Отмечено, что для всех образцов вид циклических вольтамперных (ЦВА) кривых практически одинаков. Однако модифицированные N-ОУНТ образцы обладают меньшим сопротивлением по сравнению с исходным материалом, о чем говорит меньшая растянутость их ЦВА кривых. Максимальные значения удельной емкости для всех образцов достигаются при медленной зарядке-разрядке электродов. Модификация ОУНТ азотом приводит к снижению сопротивления материала, что проявляется в более высоких значениях емкости при увеличении скорости зарядки-разрядки. Показано, что при увеличении температуры модифицирования азотом значительно снижается удельная поверхность образцов: с 960 м<sup>2</sup>/г для ОУНТ и N-ОУНТ (600 °С) до 410 м<sup>2</sup>/г для N-ОУНТ (750 °С), однако, удельная ёмкость, рассчитанная на 1 м<sup>2</sup>, увеличивается.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, суперконденсатор, модифицирование, азот

## INVESTIGATION OF ELECTRO-CAPACITIVE PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES MODIFIED BY NITROGEN

A.S. Chichkan, V.V. Chesnokov

Aleksandra S. Chichkan\*

Laboratory of Synthesis of Modified Carbon Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science of SB of RAS, Sovetskiy ave., 18, Kemerovo, 650000, Russian  
E-mail: AlexCsh@yandex.ru\*

Vladimir V. Chesnokov

Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Conversion, Boreskov Institute of SB of RAS, Ak. Lavrentieva pr., 5, Novosibirsk, 630090, Russia  
E-mail: chesn@catalysis.ru

*Capacitance properties of TUBALL single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were studied. The SWCNTs were pretreated in hydrochloric acid, washed, and dried at 200 °C. The modification reaction was carried out in a flow reactor with a McBain balance. A SWCNT sample was heated in an argon flow to a specified temperature. The surface of carbon nanotubes was modified with nitrogen atoms in a 40 % NH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> medium at a temperature of 600–750 °C. The modified N-SWCNTs were found to contain four nitrogen species: pyridinic, pyrrolic, graphitic (quaternary), and oxidized ones. As the treatment temperature of SWCNTs in an ethylene-ammonia mixture was raised, the fraction of pyridinic nitrogen decreased and the fraction of graphitic nitrogen increased. Capacitance characteristics of carbon nanotubes were studied in a two-electrode electrochemical cell (the prototype of a symmetric supercapacitor) using an organic electrolyte represented by the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF<sub>4</sub>). The shape of cyclic voltammetry (CVA) curves was virtually similar for all samples. However, the modified N-SWCNT samples had a lower resistance as compared to the initial material, which was indicated by a smaller broadening of their CVA curves. The maximum specific capacitance for all samples was reached at a slow charging-discharging of electrodes. Nitrogen doping of SWCNTs decreased the capacitance of the material, which showed up as a higher capacitance at an increased charging-discharging rate. Upon raising the nitrogen doping temperature, the specific surface area of the samples substantially decreased from 960 m<sup>2</sup>/g for SWCNTs and N-SWCNT (600 °C) to 410 m<sup>2</sup>/g for N-SWCNT (750 °C), whereas the specific capacitance calculated per 1 m<sup>2</sup> increased.*

**Key words:** carbon nanotubes, supercapacitor, modification, nitrogen

### Для цитирования:

Чичкань А.С., Чесноков В.В. Исследование электроемкостных свойств углеродных нанотрубок, модифицированных азотом. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 57-60

### For citation:

Chichkan A.S., Chesnokov V.V. Investigation of electro-capacitive properties of carbon nanotubes modified by nitrogen. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 57-60

Основные преимущества суперконденсаторов – это значительно меньшее время, требуемое на перезарядку, и на порядки большее количество выдерживаемых циклов заряда-разряда. Основное отличие суперконденсатора от аккумулятора заключается в том, что накопление и отдача электрической энергии происходит не за счет электрохимических реакций, а за счет двойного электрического слоя (ДЭС), формирующегося на развитой

поверхности электродов конденсатора. Суперконденсаторы с активированным углем в качестве активного материала являются самыми распространенными из-за их низкой стоимости, высокой ёмкости и стабильности при длительном циклировании [1]. Высокопористые углеродные материалы используются в качестве электродного материала, благодаря их высокой площади поверхности и электрохимической стабильности; чаще всего при-

меняются углеродные материалы с площадью поверхности (1500-2000 м<sup>2</sup>/г). В таких устройствах накопление заряда электростатическое, и ионы электролита обратимо адсорбируются в ДЭС структуры электрода из пористого углерода. В работах [2, 3] было установлено, что замещение атомов углерода на гетероатомы оказывает значительное влияние на электронные свойства углеродных нанотрубок (УНТ). Например, внедрение атомов азота в углеродную структуру улучшает электропроводность УНТ.

В настоящей работе была исследована возможность применения однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), модифицированных азотом, в качестве электродов в суперконденсаторах. Модификация поверхности азотом проводилась при обработке УНТ в среде 60% NH<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при температурах 600-750 °С.

Для синтеза образцов серии N-УНТ использовали коммерческие однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) марки TUBALL «OCSiAl». Сначала ОУНТ обрабатывали в соляной кислоте для максимального удаления остатков катализатора. После обработки в кислоте ОУНТ промывали до нейтрального рН и высушивали в течение 0,5 ч при 200 °С. В итоге образец ОУНТ содержал 10 % железа, которое инкапсулировано в углероде. Поверхность ОУНТ модифицировали атомами азота в среде 40 % NH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (рис. 1). Количество атомов азота варьировалось от 0,2 до 1,0 масс.%. Обнаружено 4 формы азота: пиридиновый, пиррольный, графитоподобный (четвертичный) и окисленная форма азота. С увеличением температуры синтеза уменьшалась доля пиридинового и увеличивалась доля графитоподобного азота.

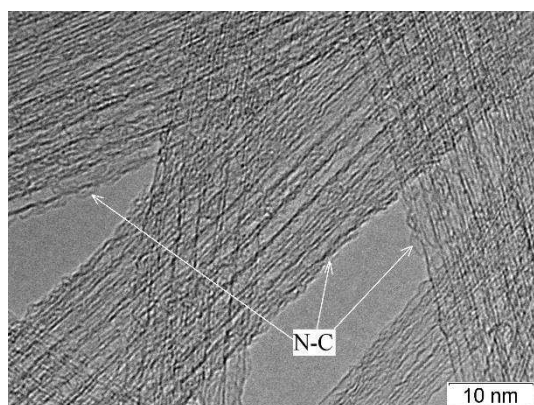


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок углеродных нанотрубок, модифицированных азотом  
Fig. 1. Electron-microscope image of carbon nanotubes modified with nitrogen

Электроемкостные характеристики углеродных материалов исследовали в двухэлектродной электрохимической ячейке (прототип симметричного суперконденсатора) с использованием органического электролита – ионная жидкость (1-бутил-3-метилимидазол тетрафторборат, BMIMBF<sub>4</sub>). Суммарная масса углеродного материала в ячейке была одинаковой для всех образцов и равна 12 мг. Контроль напряжения и тока осуществлялся при помощи потенциостата Autolab PGSTAT-30. В качестве образца сравнения использовали ОУНТ. Отмечено, что для всех образцов вид ЦВА (циклических вольтамперных) кривых практически одинаковый. Однако модифицированные образцы обладают меньшим сопротивлением по сравнению с исходным материалом, о чем говорит меньшая растянутость ЦВА кривых модифицированных материалов. Используя метод потенциометрии в гальваностатическом режиме, были получены электроемкостные характеристики исследованных материалов. Максимальные значения удельной емкости достигаются при медленной зарядке-разрядке электродов. Для исходных ОУНТ максимальное значение емкости самое высокое и совпадает с образцом N-ОУНТ (600 °С), остальные модифицированные ОУНТ имеют более низкие значения емкости (рис. 2).

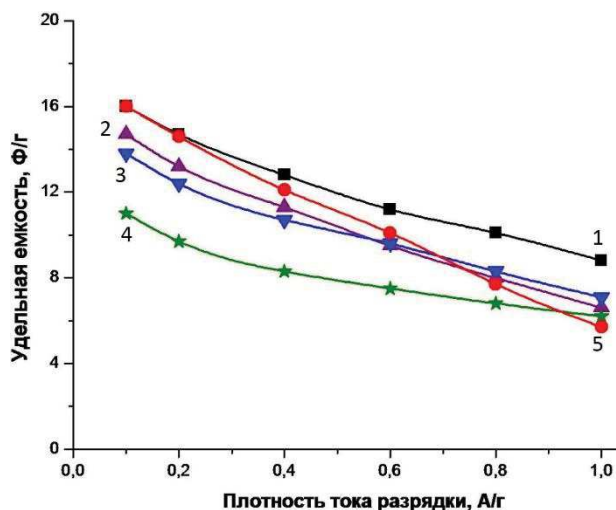


Рис. 2. Емкость ОУНТ (5) и ОУНТ, модифицированных азотом при разных температурах: 1 – 600 °С, 2 – 650 °С, 3 – 700 °С, 4 – 750 °С. 2х-электродная ячейка, электролит – BMIMBF<sub>4</sub>  
Fig. 2. The capacity of SWCNT (5) and SWCNTs modified with nitrogen at different temperatures: 1 – 600 °С, 2 – 650 °С, 3 – 700 °С, 4 – 750 °С. 2-electrode cell, the electrolyte – BMIMBF<sub>4</sub>

Однако модификация ведет к снижению сопротивления материала, что проявляется в более высоких значениях емкости при увеличении скорости зарядки-разрядки. Таким образом, в ионной

**Таблица**  
**Удельная емкость исследуемых образцов**  
**Table. Specific capacity of samples under study**

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельная емкость, Ф/г материала	Удельная емкость, Ф/м <sup>2</sup> материала
ОУНТ	960	16,0	0,016
N-ОУНТ 600°C	960	16,0	0,016
N-ОУНТ 650°C	550	14,7	0,027
N-ОУНТ 700°C	460	13,8	0,030
N-ОУНТ 750°C	410	11,0	0,027

Примечание: \* - удельная энергия рассчитана для напряжения 3 В

Note: \* specific energy was calculated for voltage of 3 V

жидкости BMIMBF<sub>4</sub> модификация исходных ОУНТ с диаметром 1-3 нм при 600 °С в среде 40% NH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ведет к улучшению электроемкостных характеристик. Повышение температуры обработки при модификации приводит к снижению удельной емкости, что связано со значительным снижением удельной поверхности (таблица), однако, удельная емкость, рассчитанная на 1 м<sup>2</sup>, увеличивается.

*Авторы благодарят Кузнецова А.Н. за проведение исследований электроемкостных свойств.*

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М., Воротынцев М.А., Квачева Л.Д., Конев Д.В., Крестинин А.В., Кряжев Ю.Г., Кузнецов В.Л., Кукушкина Ю.А., Мухин В.М., Соколов В.В., Червонобродов С.П. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов. *Электрохим. энергетика*. 2012. Т. 12. № 4. С. 167-180.
2. Sevilla M., Yu L., Zhao L., Ania C.O., Titirici M.-M. Surface Modification of CNTs with N-Doped Carbon: An Effective Way of Enhancing Their Performance in Supercapacitors. *Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 2. P. 1049–1055. DOI: 10.1021/sc500069h.
3. Maldonado S., Morin S., Stevenson K.J. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon* 2006. V. 44. P. 1429-1437. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.11.027.

#### REFERENCES

1. Rychagov A.Yu., Volkovich Yu.M., Vorotyntsev MA, Kvacheva L.D., Konev D.V., Krestinin A.V., Kryazhev Yu.G., Kuznetsov V.L., Kukushkina Yu.A., Mukhin V.M., Sokolov V.V., Chervonobrodov S.P. Prospective electrode materials for supercapacitors. *Electrochim. Energetika*. 2012. V. 12. N 4. P. 167-180 (in Russian)
2. Sevilla M., Yu L., Zhao L., Ania C.O., Titirici M.-M. Surface Modification of CNTs with N-Doped Carbon: An Effective Way of Enhancing Their Performance in Supercapacitors. *Sustainable Chem. Eng.* 2014. V. 2. P. 1049–1055. DOI: 10.1021/sc500069h.
3. Maldonado S., Morin S., Stevenson K.J. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon* 2006. V. 44. P. 1429-1437. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.11.027.

*Поступила в редакцию 04.07.2017*

*Принята к опубликованию 07.09.2017*

*Received 04.07.2017*

*Accepted 07.09.2017*