

## БУМАГА ИЗ СВЕРХДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

**В.В. Дё, И.С. Филимо́ненко, С.А. Урванов, Н.В. Казеннов, А.Р. Караева, В.З. Мордкович**

Виктор Владимирович Дё (ORCID 0000-0002-3780-6855)\*, Иван Сергеевич Филимо́ненко (ORCID 0000-0003-2766-1709), Сергей Алексеевич Урванов (ORCID 0000-0003-3460-5537), Никита Владимирович Ка́зеннов (ORCID 0000-0001-5731-6442), Аида Разимовна Караева (ORCID 0000-0002-9728-354X), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Центральная, 7а, Москва, Троицк, Российская Федерация, 108840

E-mail: dyo\_viktor88@mail.ru\*, filimonenkov@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, kazennov@tisnum.ru, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*В работе представлены результаты разработки и комплексного исследования гибких электродных материалов на основе сверхдлинных двустенных углеродных нанотрубок (ДУНТ) для применения в суперконденсаторах. Синтезированные нанотрубки были предварительно очищены от примесей и диспергированы в водной среде до однородного состояния. Методом вакуумной фильтрации дисперсий получены бумагоподобные материалы, формируемые за счет механического переплетения протяженных нанотрубок, без использования связующего, что позволило сохранить высокую электропроводность материала. Для улучшения электрофизических, ёмкостных и физико-химических свойств бумаги из ДУНТ проведено осаждение дисперсий с включением токопроводящих добавок: терморасширенного графита, активированного угля, ацетиленовой сажи и одностенных углеродных нанотрубок производства OCSiAl. Полученные листы были прокатаны на вальцах для уплотнения и придания большей механической прочности и использованы в качестве электродов в суперконденсаторах. В ходе электрохимических испытаний все образцы электродов демонстрируют устойчивость в 38 мас. %  $H_2SO_4$  электролите и характерное для конденсаторов поведение при перезаряде. Электроды из ДУНТ без добавок имеют удельную площадь поверхности  $239 \text{ м}^2/\text{г}$ , электропроводность  $(3,1 \pm 0,6) \cdot 10^4 \text{ См/м}$  и удельную ёмкость  $9 \text{ Ф/г}$  в пересчете на общую массу обоих электродов, что свидетельствует о перспективности разработанных материалов для создания гибких энергонакопительных устройств. В электродах из композитных материалов (ДУНТ+токопроводящая добавка) наиболее выраженный положительный эффект наблюдается при использовании добавок с высокой удельной площадью поверхности – активированного угля и одностенных углеродных нанотрубок. Их введение позволило увеличить ёмкость электродного материала, а также повысить устойчивость удельной разрядной ёмкости при повышенных скоростях разряда.*

**Ключевые слова:** углеродные материалы, углеродные нанотрубки, гибкий электрод, суперконденсатор

### Для цитирования:

Дё В.В., Филимо́ненко И.С., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Караева А.Р., Мордкович В.З. Бумага из сверхдлинных углеродных нанотрубок как электродный материал для суперконденсаторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 9. С. 43–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.5y.

### For citation:

De V.V., Filimonenkov I.S., Urvanov S.A., Kazennov N.V., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Ultra-long carbon nanotube paper as an electrode material for supercapacitors. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 9. P. 43–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.5y.

## ULTRA-LONG CARBON NANOTUBE PAPER AS AN ELECTRODE MATERIAL FOR SUPERCAPACITORS

V.V. De, I.S. Filimonenkov, S.A. Urvanov, N.V. Kazennov, A.R. Karaeva, V.Z. Mordkovich

Victor V. De (ORCID 0000-0002-3780-6855)\*, Ivan S. Filimonenkov (ORCID 0000-0003-2766-1709), Sergey A. Urvanov (ORCID 0000-0003-3460-5537), Nikita V. Kazennov (ORCID 0000-0001-5731-6442), Aida R. Karaeva (ORCID 0000-0002-9728-354X), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, National Research Centre "Kurchatov Institute", Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: dyo\_viktor88@mail.ru\*, filimonenkov@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, kazennov@tisnum.ru, karaeva@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*This study presents the development and comprehensive investigation of flexible electrode materials based on ultra-long double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) for supercapacitor applications. The raw nanotubes were initially purified and grounded in an aqueous solution to obtain homogeneous dispersions. The dispersions were subjected to vacuum filtration, producing a flexible paper-like material. This method, due to the effect of mechanical interweaving of long DWCNTs, eliminates the need for a binder and thereby allows to preserve the material's high electrical conductivity. In order to improve the electrophysical properties, as well as increase the capacitance and physicochemical characteristics of the DWCNT paper, the deposition of dispersions with the addition of conductive components was carried out. The effect of additives, such as thermally expanded graphite, activated carbon, acetylene black and single-walled carbon nanotubes manufactured by OCSiAl has been studied. The obtained samples of paper were compacted using roller pressing to enhance mechanical strength and density and used as electrodes in supercapacitors. During electrochemical testing, all electrode samples are stable in a 38 wt. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte and show capacitor-like recharging behavior. The pure DWCNTs electrodes (without additives) exhibit a specific surface area of 239 m<sup>2</sup>/g, electrical conductivity of  $(3.1 \pm 0.6) 10^4$  S/m and a specific capacitance of 9 F/g per total weight of both electrodes. These results highlight the potential of the developed materials for creating flexible energy storage applications. For composite electrodes (DWCNTs + conductive additives) the most pronounced positive effect is achieved in a combination with the high-surface-area additives, namely activated carbon and single-walled carbon nanotubes. The introducing of these additives allows to increase the capacitance of the electrode material, as well as to obtain a material with the pronounced retention of discharge specific capacitance at higher discharge rates.*

**Keywords:** carbon materials, carbon nanotubes, flexible electrode, supercapacitor

### ВВЕДЕНИЕ

К современным устройствам хранения электрической энергии предъявляются все более высокие требования в плане увеличения рабочих мощностей. В последние годы в качестве импульсных накопителей энергии активно используются суперконденсаторы (электрохимические конденсаторы, ионисторы) из-за их более высокой плотности энергии по сравнению с обычными конденсаторами, более высокой разрядной мощности по сравнению с аккумуляторами и возможности очень быстрого заряда и разряда. Одним из ключевых направлений исследований в этой области является разработка гибких электродных материалов с улучшенными мощностными показателями и плотностью запасаемой энергии. Наряду с проводящими полимерами

и некоторыми оксидами переходных металлов, в качестве материала для электродов суперконденсаторов широко используются углеродные материалы: технический углерод [1], активированный уголь [2], углеродные микрогранулы [3], волокна [4] и ткани [5], аэрогели [6], графен [7] и углеродные нанотрубки [8,9]. Электроды на основе углерода отличаются низкой стоимостью, длительным сроком службы и высокой емкостью. Среди перечисленных материалов преимуществом использования углеродных нанотрубок (УНТ) является их уникальное сочетание механической прочности в 50-200 ГПа, большой удельной площади поверхности (не менее 100-1000 м<sup>2</sup>/г), высокой химической устойчивости ко многим электролитам и хорошей тепловой и электрической проводимости

( $10^2$ - $10^6$  См/м) [10, 11]. Индивидуальная углеродная нанотрубка представляет собой свернутый лист графена и характеризуется большим аспектным соотношением (величина, равная отношению длины к диаметру). На сегодняшний день УНТ синтезируются в коммерческих масштабах различных модификаций – одностенные (ОУНТ), двустенные (ДУНТ) и многостенные (МУНТ). Поскольку ОУНТ и МУНТ синтезируются в основном в виде порошка, для придания им макроскопической формы электрода для электрохимических применений необходимо использовать связующее. При смешивании с непроводящими полимерными связующими электроды на основе УНТ становятся механически прочными и макроскопически устойчивыми, однако добавление связующего неизбежно уменьшает электропроводность углеродного материала и приводит к появлению электроактивных примесей, которые ухудшают электрохимические характеристики электрода суперконденсатора [12, 13].

В литературе предложено несколько методов для изготовления электрода из углеродных нанотрубок без применения связующего. В работе [14] методом электрофоретического осаждения растворов УНТ получали однородные пленки с контролируемой толщиной. В работах [15, 16] осаждение пленок производили методом вакуумной фильтрации дисперсий УНТ через фильтры с размером пор 0,2-0,45 мкм. При этом УНТ задерживаются на поверхности фильтра, образуя слой с переплетенными и хаотично ориентированными нанотрубками. Также тонкопленочные электроды можно получать высушиванием концентрированных растворов УНТ, нанесенных по каплям на подложку, как предложено в работе [17]. Особый интерес представляют сверхдлинные ДУНТ, благодаря их возможности образовывать протяженные электропроводящие макроструктуры без использования связующего, что устраняет потери в передаче заряда и позволяет максимально использовать весь полезный объем материала. В нашей предыдущей работе [18] электродный материал изготавливался из цельного полотна сверхдлинных ДУНТ, синтезированных и очищенных от примесей по методике, описанной в [19], и был успешно протестирован в качестве активного материала для суперконденсаторов.

Для повышения производительности электродов для электрохимических конденсаторов активно исследуются гибридные наноструктурированные углеродные материалы [20-22]. Например, для улучшения механических, энергетических характеристик и электропроводности в материалы на

основе УНТ добавляют наночастицы  $Fe_3O_4$  [23], графен [24],  $MnO_2$  [25], максены [26-28]. Синергетические эффекты в подобных гибридных структурах в основном обусловлены высокой механической прочностью проводящих УНТ и псевдоемкостью наноразмерных добавок. Однако широкое внедрение таких материалов ограничено их высокой стоимостью и сложностью масштабирования производства, поэтому разработка эффективных методов создания гибридных материалов с доступными добавками остается актуальной задачей.

Цель настоящего исследования заключалась в изготовлении бифункционального электродного материала из ДУНТ, одновременно выполняющего роль и накопителя заряда, и токоотвода в обкладках суперконденсатора. В данной работе описан способ создания бумагоподобного материала на основе сверхдлинных ДУНТ без применения связующего. Также для улучшения физико-химических и электрохимических характеристик получаемого материала были использованы добавки в виде терморасширенного графита (ТРГ), активированного угля с высокой удельной площадью поверхности, ацетиленовой сажи и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Подобные добавки широкодоступны и за счет различного размера и формы частиц могут выступать эффективным материалом для заполнения сопоставимых по размеру полостей между пучками ДУНТ, тем самым обеспечивая лучший электрический контакт между ними. Исследовано влияние природы добавок на удельное электрическое сопротивление, удельную площадь поверхности и электрохимическую емкость полученных бумагоподобных электродных материалов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Материалы.** В качестве основного активного материала для изготовления электродов суперконденсаторов были использованы ДУНТ (INFRA) [19]. Активными добавками для улучшения характеристик электродного материала выступали ацетиленовая сажа (Alfa Aesar, содержание углерода не менее 99,9%, плотность 170-230 г/л), активированный уголь марки ТОВ-УЕС-8А (Xiamen Tob New Energy Technology Co., Ltd), терморасширенный графит марки ТРГ-50/4 (ЗАО НПО «УНИХИМТЕК», содержание углерода не менее 99,5 мас.%), ОУНТ (OCSiAl).

**Изготовление бумаги из ДУНТ.** Исходным материалом для изготовления электродов суперконденсаторов служили ДУНТ в виде войлока,

синтезированные методом газофазного разложения этанола с плавающим железосодержащим катализатором [19]. Для удаления аморфного углерода и других углеродных примесей, не относящихся к нанотрубкам, образцы отжигали в атмосфере воздуха при 430 °С в течение 4 ч. Остаточный железный катализатор удаляли обработкой раствором 17 мас.% HCl при 70 °С в течение 4 ч. После обработки кислотой образцы промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и сушили в сушильном шкафу при 110 °С в течение 5 ч. Очищенные от углеродных примесей и остаточного катализатора ДУНТ нарезали на более мелкие фрагменты и затем измельчали в воде диспергатором с керамическими лезвиями со скоростью 3000 об/мин. Полученные дисперсии отфильтровывали через мембранный фильтр из политетрафторэтилена (Экоплен-F, размер пор 0,5 мкм) на воронке Бюхнера. Вакуум создавали водоструйным насосом. Полученный бумагоподобный материал сушили под прессом. Степень просушки контролировали весовым методом. Для уплотнения материала его дополнительно прокатывали на вальцах. Добавки вносили в ДУНТ на стадии диспергирования: активированный уголь (17 мас.%), терморасширенный графит (50 мас.%), ацетиленовую сажу (17 мас.%) и ОУНТ (10 и 25 мас.%). Схема приготовления бумаги из ДУНТ показана на рис. 1.

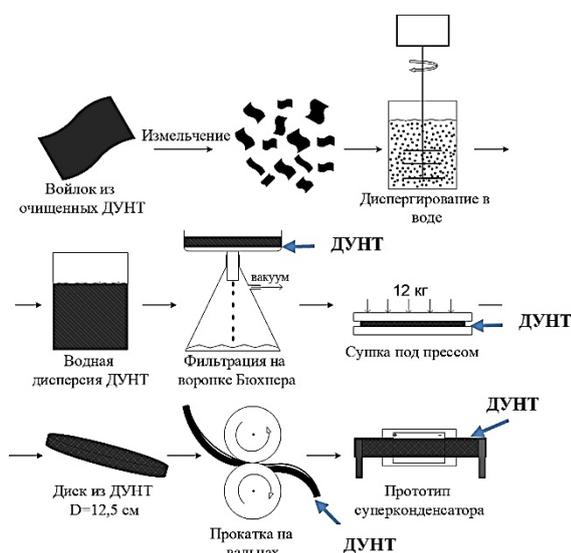


Рис. 1. Схема поэтапного изготовления бумаги из ДУНТ для использования в суперконденсаторах  
 Fig. 1. The stages of producing the DWCNT-based paper for the use in supercapacitors

**Изготовление прототипов суперконденсаторов.** Для электрохимических испытаний были использованы образцы исходной бумаги из ДУНТ

и бумаги, содержащей добавки. Из указанных материалов вырезали по 2 полоски (20×5 мм) в качестве «свободностоящих» электродов, одна половина которых предназначалась для пропитки электролитом, другая – для герметизации воском и приклеивания токоотводов. Полоски разделяли полипропиленовым сепаратором (толщина 25 мкм), помещали между двух полипропиленовых пластин (корпус), пропитывали электролитом (10-20 мкл 38 мас.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), после чего запаивали корпус. К свободным концам полосок, служащих токоотводами, с помощью серебряной пасты (ПСП-2, ООО «НПП ДЕЛЬТА-ПАСТЫ», Россия) приклеивали дополнительные медные токоотводы для удобства подключения к потенциостату. Изображения прототипов суперконденсаторов приведены на рис. 2.

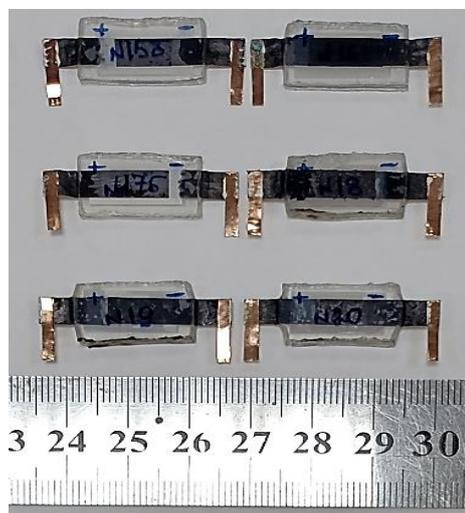


Рис. 2. Прототипы изготовленных суперконденсаторов с электродами на основе ДУНТ  
 Fig. 2. Prototypes of supercapacitors made using DWCNTs-based electrodes

**Методы анализа.** Микроизображения электродных материалов получали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-7600 (JEOL), оснащённом энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) – INCA Energy 350/X-MAX 50 (Oxford Instruments). Содержание железа определяли с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1 в тиглях из оксида алюминия со скоростью нагрева 10 °С/мин в динамической атмосфере синтетического воздуха (50 мл/мин). Удельную площадь поверхности определяли методом адсорбционной низкотемпературной азотной порометрии на приборе Quantachrome Nova Touch LX2 (Quantachrome Instruments) в приближении БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Электрическое сопротивление измеряли при комнатной

температуре четырехконтактным методом с использованием источника постоянного тока (Keithley 6220, США), пикоамперметра (Keithley 6485, США) и нановольтметра (Keithley 2182 A, США). Удельное сопротивление  $\rho$  рассчитывалось по формуле  $\rho = R \cdot h \cdot b \cdot L^{-1}$ , где  $R$  – электрическое сопротивление образца,  $h$  и  $b$  – толщина и ширина образца соответственно, а  $L$  – расстояние между внутренними контактами. Электрохимические данные для полученных прототипов суперконденсаторов регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата Vertex.1A (Ivium Technologies B.V., Нидерланды). Толщину полученных образцов измеряли микрометром.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно нашим предыдущим исследованиям [29], термическое окисление в атмосфере воздуха при 430 °С в течение 4 ч приводит к эффективному удалению аморфного углерода и других углеродных образований, не относящихся к УНТ. Последующая обработка 17 мас.% раствором HCl при 70 °С в течение 4 ч позволяет удалить остатки железного катализатора. По данным ТГА (рис. 3) остаточное содержание железа составляет 3,6 мас.%. Для расчета содержания Fe массу зольного остатка  $Fe_2O_3$  умножали на стехиометрический коэффициент 0,7. Неполное удаление железного катализатора связано с тем, что частицы железа заключены в графитовые оболочки, которые экранируют железо от действия соляной кислоты [30]. Однако закапсулированное железо не влияет на производительность электродного материала, так как электролит не проходит через графитовую оболочку и не взаимодействует с железом. Изображения РЭМ ДУНТ до и после очистки приведены на рис. 4.

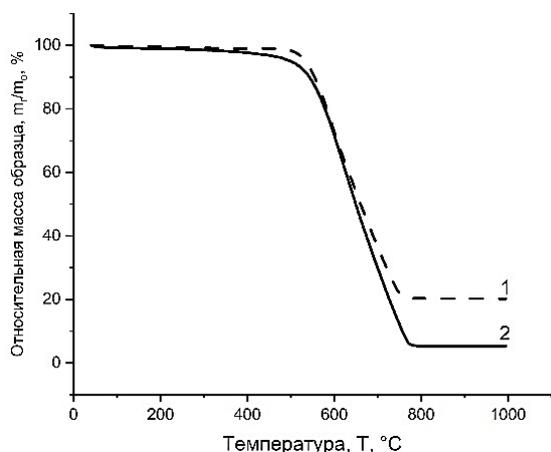


Рис. 3. Кривые ТГА для ДУНТ до очистки (1) и после очистки (2)

Fig. 3. TGA curves for DWCNTs before (1) and after (2) purification

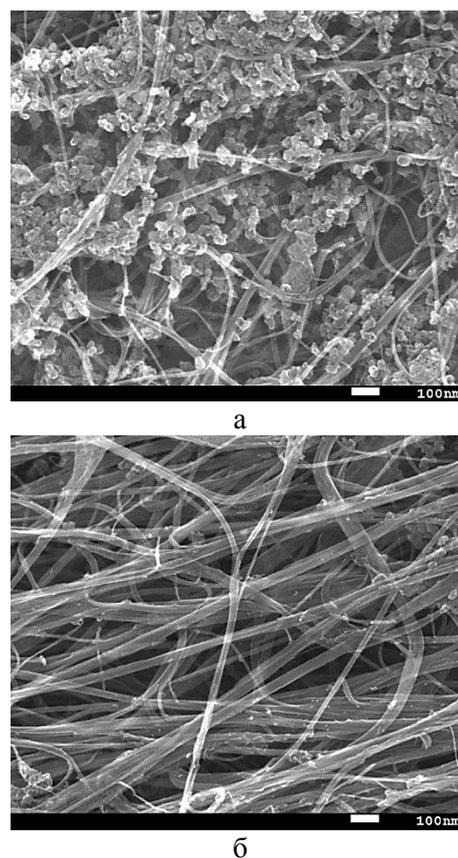


Рис. 4. Изображения РЭМ ДУНТ: а – до очистки, б – после очистки

Fig. 4. SEM images of DWCNTs: а – before purification, б – after purification

Очищенный материал имел вид войлока. Электродные материалы изготавливались методом вакуумной фильтрации дисперсий, описанным в методике эксперимента. При фильтрации ДУНТ эффективно удерживаются фильтрами с размером пор 0,2-0,45 мкм [15, 16] благодаря большой длине нанотрубок. В нашей работе высокую эффективность показали фильтры из политетрафторэтилена Экоплен-F с размером пор 0,5 мкм. Полученный лист сушили под прессом с нагрузкой 12 кг, чтобы он не стягивался в процессе сушки, имел ровную поверхность и равномерную толщину. Данный подход, благодаря способности сверхдлинных ДУНТ переплетаться между собой, образую протяженную сетку, позволил получить гибкий бумагоподобный материал без использования связующего. Для сравнения, при фильтрации растворов с ОУНТ нанотрубки хуже удерживались фильтром, а полученный материал не обладал механической устойчивостью в водном растворе электролита. Также стоит отметить, что ОУНТ OCSiAl, имеющие намного меньшую длину по сравнению с ДУНТ, не задерживаются на молекулярных ситах, таких как агароза, декстран или модифицированный хлопок [31], что

подчеркивает ключевую роль длины нанотрубок в процессе формирования мембран методом фильтрации.

В качестве электродного материала исследовался полученный лист из ДУНТ в исходном виде и после уплотнения путем прокатки на вальцах. Для получения гибридных электродных материалов к ДУНТ на стадии диспергирования добавляли следующие компоненты: 50 мас.% ТРГ, 17 мас.% активированного угля, 17 мас.% ацетиленовой сажи, 10 мас.% ОУНТ и 25 мас.% ОУНТ. Полученные образцы были пронумерованы следующим образом:

Образец №1 – лист из ДУНТ до прокатки на вальцах.

Образец №2 – лист из ДУНТ после прокатки на вальцах.

Образец №3 – лист из ДУНТ с 50 мас.% ТРГ.

Образец №4 – лист из ДУНТ с 17 мас.% активированного угля.

Образец №5 – лист из ДУНТ с 17 мас.% ацетиленовой сажи.

Образец №6 – лист из ДУНТ с 10 мас.% ОУНТ.

Образец №7 – лист из ДУНТ с 25 мас.% ОУНТ.

Данные по удельной площади поверхности очищенных ДУНТ и вводимых компонентов представлены в табл. 1.

**Таблица 1**

**Удельная площадь поверхности электродного материала и вводимых компонентов**  
**Table 1. Specific surface area of the electrode material and the additives**

Образец	S <sub>уд.</sub> по БЭТ, м <sup>2</sup> /г
Очищенные ДУНТ в виде бумаги	251
Активированный уголь	1832
ОУНТ	1685
ТРГ	43
Ацетиленовая сажа	78

Для полученных гибких электродов производили расчет средней плотности (по отношению массы вырезанного прямоугольного образца к его объему, оцененному перемножением линейных размеров образца на его среднюю толщину), а также измеряли электропроводность и удельную площадь поверхности. Данные физических измерений приведены в табл. 2.

Для электрохимических испытаний из исследуемых материалов изготавливали прототипы

суперконденсаторов методом, описанным в методике эксперимента. Емкостные характеристики в пересчете на суммарные объем или массу электродов приведены в табл. 3.

**Таблица 2**

**Результаты измерений физических свойств электродных материалов**

**Table 2. Physical properties of electrode materials**

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Электропроводность σ, См/м	S <sub>уд.</sub> по БЭТ, м <sup>2</sup> /г
№1	0,24 ± 0,02	(1,1 ± 0,1) · 10 <sup>4</sup>	251
№2	0,62 ± 0,11	(3,1 ± 0,6) · 10 <sup>4</sup>	239
№3	0,74 ± 0,11	(2,6 ± 0,5) · 10 <sup>4</sup>	126
№4	0,48 ± 0,08	(2,9 ± 0,6) · 10 <sup>4</sup>	619
№5	0,45 ± 0,09	(2,1 ± 0,4) · 10 <sup>4</sup>	226
№6	0,73 ± 0,07	(2,9 ± 0,5) · 10 <sup>4</sup>	228
№7	1,01 ± 0,09	(8,2 ± 2,5) · 10 <sup>4</sup>	596

**Таблица 3**

**Результаты измерения емкости прототипов суперконденсаторов**

**Table 3. Capacitances of supercapacitor prototypes**

Образец	Удельная емкость <sup>1</sup> материала	
	Ф/см <sup>3</sup> (двух электродов)	Ф/Г (двух электродов)
№1	3,3	8,5
№2	6,3	9,0
№3	3,8	5,5
№4	5,6	10,1
№5	3,2	7,4
№6	8,8	6,6
№7	6,6	6,2

Примечания: 1-Разрядная емкость в интервале от 0,8 до 0 В при скорости разряда 10 мВ/с

Notes: 1-Discharge capacitance in the range from 0.8 to 0 V at a discharge rate of 10 mV/s

На рис. 5 приведены гальваностатические зарядно-разрядные кривые прототипа суперконденсатора на основе уплотненной бумаги из ДУНТ, полученные путем последовательного заряда-разряда в интервале напряжений от 0 до +0,8 В с постоянным током в диапазоне от ±0,2 до ±10 мА. Кривые имеют квазилинейную форму, что свидетельствует о перезарядении, типичном для конденсаторов, а не аккумуляторов. Для остальных образцов гальваностатические кривые также имели квазилинейную форму.

Образец бумаги из очищенных ДУНТ (образец №1) представляет собой гибкий лист в форме диска диаметром 12,5 см, со средней плотностью 0,24 г/см<sup>3</sup> и толщиной, варьируемой в пределах 132-280 мкм. Удельная площадь поверхности по БЭТ составляет 251 м<sup>2</sup>/г. Для улучшения контакта между нанотрубками образец прокатывали на валь-

цах. Это позволило уменьшить толщину бумаги до 63-80 мкм, а её плотность увеличить до 0,62 г/см<sup>3</sup>, что привело к увеличению электропроводности с  $1,1 \cdot 10^4$  См/м до  $3,1 \cdot 10^4$  См/м (образец №2). При этом площадь удельной поверхности по БЭТ незначительно уменьшилась до 239 м<sup>2</sup>/г, что может быть связано с уменьшением пористости материала в процессе уплотнения. Прототип суперконденсатора на основе исходной бумаги имеет ёмкость 3,3 Ф/см<sup>3</sup> (8,5 Ф/г) в расчёте на общий объём (общую массу) двух электродов. Прокатка бумаги на вальцах позволила увеличить ёмкость прототипа до 6,3 Ф/см<sup>3</sup> (9 Ф/г). Подобная процедура уплотнения производилась для всех электродных материалов.

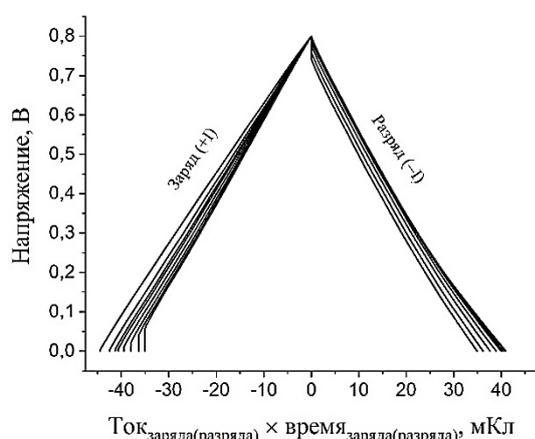


Рис. 5. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые, полученные для образца №2 при токах заряда-разряда от  $\pm 0,2$  мА до  $\pm 10$  мА

Fig. 5. Galvanostatic charge-discharge curves registered for the sample N 2 at charge-discharge currents from  $\pm 0.2$  mA to  $\pm 10$  mA

Одним из ключевых параметров, влияющих на производительность суперконденсатора, является площадь поверхности электродов, контактирующая с электролитом. При использовании водных растворов электролитов площадь такого контакта напрямую зависит от удельной площади поверхности материала электродов. Активированный уголь, благодаря своей высокой удельной площади поверхности (1832 м<sup>2</sup>/г), может выступать в качестве эффективной добавки для улучшения емкостных характеристик электродного материала. Введение 17 мас.% активированного угля в ДУНТ позволило увеличить удельную площадь поверхности в бумаге после проката до 619 м<sup>2</sup>/г, за счет чего удельная емкость в пересчете на массу электродов увеличилась на 12% (см. образец №4). Однако введение активированного угля привело к небольшому разрыхлению материала, что ухудшило его электропроводность.

ОУНТ также характеризуются высокой удельной площадью поверхности (1685 м<sup>2</sup>/г), но, как и активированный уголь, плохо подвергаются формованию с получением гибкого материала. При использовании в качестве компонента для модифицирования бумаги из ДУНТ они показали высокую эффективность. Добавление 25 мас.% ОУНТ (образец №7) привело к увеличению удельной площади поверхности с 239 м<sup>2</sup>/г до 596 м<sup>2</sup>/г, что впоследствии позволило получить материал с большей емкостью, нормированной на объем. Также добавление ОУНТ привело к заметному увеличению электропроводности. В ходе фильтрации смешанной дисперсии частицы ОУНТ эффективно заполняют образующиеся поры и пустоты между пучками ДУНТ и улучшают электрический контакт между ними. При этом при введении меньшего количества ОУНТ (10 мас.%, образец №6) электропроводность и удельная площадь поверхности практически не меняются. Таким образом, синергетический эффект возникает при достижении определенной доли ОУНТ, удельная площадь поверхности и электропроводность которых существенно больше, чем ДУНТ, и подход с совместным осаждением системы ДУНТ-ОУНТ представляет большой интерес с точки зрения создания электродного материала с улучшенными показателями эффективности и производительности.

Терморасширенный графит (ТРГ) и ацетиленовая сажа благодаря хорошей электропроводности широко используются в качестве проводящих добавок к электродным материалам. При добавлении ТРГ к ДУНТ в соотношении 1:1 по массе толщина формируемого листа получается гораздо больше, чем в случае чистых ДУНТ, за счет большого вклада частиц ТРГ в суммарный объем. Однако после прокатки лист спрессовывается до сопоставимых величин в диапазоне 72-91 мкм (образец №3). Электропроводность полученного композитного листа составляет  $(2,6 \pm 0,5) \cdot 10^4$  См/м, емкость прототипа суперконденсатора – 3,8 Ф/см<sup>3</sup> (5,5 Ф/г). Добавление 17 мас.% ацетиленовой сажи к ДУНТ привело к уменьшению электропроводности до  $(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^4$  См/м. Также наблюдается снижение удельной емкости материала до 3,2 Ф/см<sup>3</sup> (7,4 Ф/г). Снижение электрохимических показателей в гибридных материалах на основе нитевидных ДУНТ, содержащих пластинки ТРГ и наносферы ацетиленовой сажи, может быть связано с неоптимальным контактом между скоплениями нанотрубок и протеканием тока преимущественно по каркасу из частиц ТРГ и сажи. Кроме того, по данным

низкотемпературной сорбции азота, ТРГ и ацетиленовая сажа имеют относительно небольшие удельные площади поверхности – 43 и 78 м<sup>2</sup>/г, соответственно, что также привело к уменьшению удельной площади поверхности готового электродного материала – до 126 и 226 м<sup>2</sup>/г, и емкости прототипа суперконденсатора – до 3,8 и 3,2 Ф/см<sup>3</sup> (5,5 и 7,4 Ф/г), соответственно. В связи с полученными результатами представляет интерес исследование материалов с меньшим содержанием ТРГ и ацетиленовой сажи.

Наряду с емкостью, одной из главных характеристик суперконденсаторов является способность быстро накапливать заряд и быстро его отдавать во внешнюю цепь. Скорость перезарядки, в свою очередь, будет зависеть в том числе от электропроводности материала, что и наблюдается для полученных в данной работе материалов. Так, наибольшая стабильность удельной разрядной емкости при увеличении скорости разряда обнаружена для образцов с наилучшей электропроводностью – уплотненной бумаги из ДУНТ и бумаги из ДУНТ с добавкой ОУНТ (см. рис. 6). При этом для всех прототипов суперконденсаторов наблюдается падение емкости при скорости разряда >100 мВ/с.

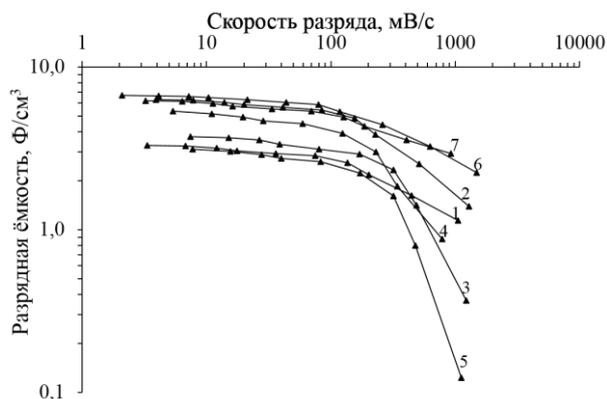


Рис. 6. Величины удельной разрядной емкости прототипов суперконденсаторов №№ 1-7 в зависимости от скорости разряда, полученные из гальваностатических зарядно-разрядных кривых

Fig. 6. Discharge rate dependence of specific discharge capacitance values for supercapacitor prototypes N N 1-7, calculated from galvanostatic charge-discharge curves

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вакуумной фильтрации водной дисперсии сверхдлинных двустенных углеродных нанотрубок получены гибкие бумагоподобные материалы, которые успешно протестированы в качестве активного материала для электродов суперконденсаторов. Электроды на основе ДУНТ имеют

удельную площадь поверхности 239 м<sup>2</sup>/г, электропроводность  $(3,1 \pm 0,6) \cdot 10^4$  См/м и обеспечивают емкость прототипа суперконденсатора на уровне 9 Ф/г (6,3 Ф/см<sup>3</sup>) в расчете на общую массу (общий объем) обоих электродов. Данный подход в сочетании со способностью сверхдлинных ДУНТ образовывать протяженные структуры позволяет получать гибкий материал, устойчивый в электролитах. Также на стадии диспергирования к активному материалу можно добавлять компоненты, которые могли бы улучшить его емкость и электропроводность. Исследовано влияние добавок в виде терморасширенного графита (ТРГ), ацетиленовой сажи, активированного угля и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) на электрохимические характеристики электродного материала. Наибольшее улучшение ключевых характеристик наблюдается при использовании активированного угля с высокой удельной площадью поверхности и ОУНТ. Добавление 17 мас.% активированного угля привело к увеличению удельной площади поверхности материала с 239 до 619 м<sup>2</sup>/г, за счет чего удельная емкость в пересчете на массу электродов увеличилась на 12%. При добавлении 25 мас.% ОУНТ удельная площадь поверхности увеличилась до 596 м<sup>2</sup>/г, а удельная емкость на объем электродов возросла на 39% по сравнению с электродами из ДУНТ без добавок. Кроме того, введение 10 и 25 мас.% ОУНТ позволило получить материал, способный к более высоким скоростям заряда/разряда без существенной потери емкости. Введение ТРГ и ацетиленовой сажи не привело к заметному улучшению физико-химических и электрохимических характеристик бумаги на основе ДУНТ.

### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» ТИСНУМ.*

*Авторы выражают благодарность М.А. Хаскову за предоставление данных ТГА и Н.И. Батовой за предоставление данных РЭМ.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The work was performed using the equipment of TISNCM Shared-Use Equipment Center “Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials”.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

*The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

ЛИТЕРАТУРА  
REFERENCES

1. **Singh A., Srivastava V.C., Janowska I.** Utilization of carbon-black industry waste to synthesize electrode material for supercapacitors. *Energy Storage*. 2024. V. 6. N 677. DOI: 10.1002/est2.677.
2. **Журилова М.А., Янилкин И.В., Киселева Е.А., Атаманюк И.Н., Школьников Е.И.** Нанопористые активированные угли для суперконденсаторов с водным и органическим электролитами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 82-87. DOI: 10.6060/tcct.2017604.5520. **Zhurilova M.A., Yanilkin I.A., Kiseleva E.A., Atamanyuk I.N., Shkolnikov E.I.** Nanoporous activated carbons for super capacitors with aqueous and organic electrolytes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 6. N 4. P. 82-87. DOI: 10.6060/tcct.2017604.5520.
3. **Ma X., Liu M., Gan L., Zhao Y., Chen L.** Synthesis of micro- and mesoporous carbon spheres for supercapacitor electrode. *J. Solid State Electrochem.* 2013. V. 17. P. 2293–2301. DOI: 10.1007/s10008-013-2110-7.
4. **Jang I., Lee S., An G.** High-performance carbon-fiber-based supercapacitors: Enhanced performance through the porosity modification of electrodes containing a redox mediator. *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 637. N 157894. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.157894.
5. **Liu X., Xu W., Zheng D., Li Z., Zeng Y., Lu X.** Carbon cloth as an advanced electrode material for supercapacitors: progress and challenges. *J. Mater. Chem. A Mater.* 2020. V. 8. P. 17938–17950. DOI: 10.1039/D0TA03463K.
6. **Lee J.-H., Lee S.-Y., Park S.-J.** Highly Porous Carbon Aerogels for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Nanomaterials*. 2023. V. 13. N 817. DOI: 10.3390/nano13050817.
7. **Yang Z., Tian J., Yin Z., Cui C., Qian W., Wei F.** Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review. *Carbon*. 2019. V. 141. P. 467–480. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.10.010.
8. **Pan H., Li J., Feng Y.** Carbon Nanotubes for Supercapacitor. *Nanoscale Res. Lett.* 2010. V. 5. P. 654–668. DOI: 10.1007/s11671-009-9508-2.
9. **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. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6239. **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. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 7. P. 74-81. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6239.
10. **Qian D., Wagner G.J., Liu W.K., Yu M.-F., Ruoff R.S.** Mechanics of carbon nanotubes. *Appl. Mech. Rev.* 2002. V. 55. P. 495–533. DOI: 10.1115/1.1490129.
11. **Liu X.-M., Huang Z.D., Oh S.W., Zhang B., Ma P.-C., Yuen M., Kim J.-K.** Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review. *Compos. Sci. Technol.* 2012. V. 72. P. 121–144. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.11.019.
12. **Daraghmeh A., Hussain S., Servera L., Xuriguera E., Cornet A., Cirera A.** Impact of binder concentration and pressure on performance of symmetric CNFs based supercapacitors. *Electrochim. Acta*. 2017. V. 245. P. 531-538. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.186.
13. **Zhu Z, Tang S, Yuan J, Qin X., Deng Yu., Qu R., Haarberg G.M.** Effects of Various Binders on Supercapacitor Performances. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. V. 11. P. 8270-8279. DOI: 10.20964/2016.10.04.
14. **Cho J., Konopka K., Roźniatowski K., García-Lecina E., Shaffer M.S.P., Boccaccini A.R.** Characterization of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition. *Carbon*. 2009. V. 47. P. 58–67. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.08.028.
15. **Qian M, Feng T, Wang K, Ding H., Chen Y., Li Q., Sun Z.** Field emission of carbon nanotube films fabricated by vacuum filtration. *Physica E: Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 2010. V. 43. P. 462-465. DOI: 10.1016/j.physe.2010.08.032.
16. **Grace T.S.L., Gibson C.T., Gascooke J.R., Shapter J.G.** The Use of Gravity Filtration of Carbon Nanotubes from Suspension to Produce Films with Low Roughness for Carbon Nanotube/Silicon Heterojunction Solar Device Application. *Appl. Sci.* 2020. V. 10. N 6415. DOI: 10.3390/app10186415.
17. **Du C., Yeh J., Pan N.** High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes. *Nanotechnology*. 2005. V. 16. P. 350–353 DOI: 10.1088/0957-4484/16/4/003.
18. **Filimonenkov I.S., Urvanov S.A., Kazennov N.V., Tarelkin S.A., Tsirlina G.A., Mordkovich V.Z.** Carbon nanotube cloth as a promising electrode material for flexible aqueous supercapacitors. *J. Appl. Electrochem.* 2022. V. 52. P. 487–498. DOI: 10.1007/s10800-021-01652-z.
19. **Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Ermolaev V.S., Zhukova E.A., Karaeva A.R.** Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools. *Diam. Relat. Mater.* 2018. V. 83. P. 15–20. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.01.017.
20. **Muzaffar A., Ahamed M. B., Deshmukh K., Thirumalai J.** A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 101. P. 123–145. DOI: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
21. **Liu L., Feng Y., Wu W.** Recent progress in printed flexible solid-state supercapacitors for portable and wearable energy storage. *J. Power Sources*. 2019. V. 410–411. P. 69–77. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.012.
22. **Братков И.В., Донцов М.Г., Ершова Т.В.** Исследование электрохимически диспергированного графита в качестве электропроводящей добавки в электрохимических двойнослойных конденсаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 83-88. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6870. **Bratkov I.V., Dontsov M.G., Ershova T.V.** Investigation of electrochemical exfoliated graphite as electrical conductive additive in electrochemical double-layer capacitors. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 9. P. 83-88. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6870.
23. **Krajewski M., Liao P.-Y., Michalska M., Tokarczyk M., Lin J.-Y.** Hybrid electrode composed of multiwall carbon nanotubes decorated with magnetite nanoparticles for aqueous supercapacitors. *J. Energy Storage*. 2019. V. 26. 101020. DOI: 10.1016/j.est.2019.101020.
24. **Bardi N., Giannakopoulou T., Vavouliotis A., Trapalis C.** Electrodeposited Films of Graphene, Carbon Nanotubes, and Their Mixtures for Supercapacitor Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. P. 10003-100013. DOI: 10.1021/acsnm.0c02002.
25. **Zhang L., Zhang X., Wang J., Seveno D., Fransær J., Locquet J.-P., Seo J.W.** Carbon Nanotube Fibers Decorated with MnO<sub>2</sub> for Wire-Shaped Supercapacitor. *Molecules*. 2021. V. 26. N 3479. DOI: 10.3390/molecules26113479.

В.В. Дё и др.

26. **Liang W., Zhitomirsky I.** MXene–carbon nanotube composite electrodes for high active mass asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A Mater.* 2021. V. 9. P. 10335–10344. DOI: 10.1039/D0TA12485K.
27. **Liang W., Zhitomirsky I.** Composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MXene-Carbon Nanotube Electrodes for Supercapacitors Prepared Using the New Colloidal Method. *Materials.* 2021. V. 14. 2930. DOI: 10.3390/ma14112930.
28. **Yang L., Zheng W., Zhang P., Chen J., Tian W.B., Zhang Y.M., Sun Z.M.** MXene/CNTs films prepared by electrophoretic deposition for supercapacitor electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 830–831. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.10.024.
29. **Filimonenkov I.S., Urvanov S.A., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Skryleva E.A., Mordkovich V.Z., Tsirlina G.A.** Carbon nanotube cloth for electrochemical charge storage in aqueous media. *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 827. P. 58–63. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.09.004.
30. **Наумова В.А., Мордкович В.З., Хасков М.А., Дё В.В., Кульницкий Б.А., Караева А.Р.** Роль воды в процессе деме­таллизации продуктов каталитического синтеза длинных углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 66–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.5y. **Naumova V.A., Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R.** The role of water in the process of demetallization of products of the catalytic synthesis of long carbon nanotubes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 66-74. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.5y.
31. **Khamidullin T., Galyaltdinov S., Valimukhametova A., Brusko V., Khannanov A., Maat S., Kalinina I., Dimiev A.M.** Simple, cost-efficient and high throughput method for separating single-wall carbon nanotubes with modified cotton. *Carbon.* 2021. V. 178. P. 157–163. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.03.003.

Поступила в редакцию 09.01.2025

Принята к опубликованию 17.02.2025

Received 09.01.2025

Accepted 17.02.2025