

УДК 537.9; 544.225.22
PACS 61.48.+с, 71.20.-b

Функционализация углеродных нанооболочек и ее влияние на характеристики суперконденсаторов

А. В. Сосунов¹, О. Р. Семенова¹, Г. Суманасекера²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
email: alexeiosunov@gmail.com

² Университет Луисвилля,
Луисвилль, 40292 Кентукки, США

В данной работе исследованы электрохимические характеристики функционализированных во фторной радиочастотной плазме углеродных нанооболочек. Показано, что при функционализации увеличивается концентрация присоединенных гетероатомов фтора на поверхности углеродных нанооболочек. Установлено, что удельная емкость суперконденсаторов возрастает на 20% после слабой обработки ($CF_{0.05}$) материалов по сравнению с контрольными образцами (130 Ф/г при плотности тока 1 А/г с деградацией 3% после 1000 циклов заряда/разряда) за счет псевдоемкости. Выявлено, что с повышением времени обработки материалов преобладают процессы блокировки пор с соответствующим снижением емкостных свойств суперконденсаторов до 30 Ф/г после 30 ч обработки.

Ключевые слова: суперконденсатор; углеродные нанооболочки; функционализация; электрохимические характеристики; удельная емкость; псевдоемкость.

Поступила в редакцию 30.12.2019; принята к опубликованию 25.02.2020

Functionalization of carbon nanoshells and its influence on the characteristics of supercapacitors

A. V. Sosunov¹, O. R. Semenova¹, G. Sumanasekera²

¹ Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm, Russia
email: alexeiosunov@gmail.com

² University of Louisville, KY 40292, Louisville, United States

In this work, we studied the electrochemical characteristics of carbon nanoshells functionalized in a fluorine radio-frequency plasma. During functionalization, the concentration of attached fluorine heteroatoms on the surface of carbon nanoshells increases. The specific capacitance of supercapacitors increases at 20% after small fluorination (CF_x , $x=0.05$) of materials compared to pristine samples (130 F/g at a current density of 1 A/g with 3% degradation after 1000 charge/discharge cycles) due to pseudocapacitance. However, increase in the fluorination time of materials lead to pore blocking with a corresponding decrease in the capacitive properties of supercapacitors to 30 F/g after 30 hours.

Keywords: supercapacitor; carbon nanoshells; functionalization; electrochemical characteristics; specific capacitance; pseudocapacitance

Received 30.12.2019; accepted 25.02.2020

doi: 10.17072/1994-3598-2020-2-57-64

1. Введение

Развитие современных электронных устройств сильно зависит от наличия эффективных источников энергии. Потребность в эффективных, легких, гибких, стабильных и экологически чистых источниках энергии является причиной исследований наноматериалов для электродов суперконденсаторов. Суперконденсаторы – это устройства, используемые для накопления энергии на границе раздела между материалом электрода и электролитом. Накопление энергии обычно происходит путем адсорбции электростатического заряда на поверхности электрод-электролит и называется двойным электрическим слоем (EDLC) [1]. В механизме накопления энергии не задействованы какие-либо химические вещества, что позволяет суперконденсаторам быстро заряжаться/разряжаться в сравнении с обычными электрическими батареями [2, 3]. Таким образом, суперконденсаторы, которые могут быстро доставлять накопленную энергию, являются устройствами большой мощности. Кроме того, физические процессы, происходящие внутри суперконденсаторов, делают механизм накопления энергии практически полностью обратимым, поддерживая тысячи циклов заряда/разряда. Однако эти преимущества сопровождаются проблемами, связанными с малым количеством запасаемой энергии, что обусловило развитие обширных исследований в этой области. Повышение емкости без ущерба для мощности суперконденсаторов и разработка новых эффективных наноматериалов в настоящее время являются одними из наиболее важных направлений развития портативных источников энергии [4, 5].

Наличие двойного электрического слоя и подвижность ионов в объеме материала электродов сильно влияют на емкостные характеристики суперконденсаторов. Углеродные материалы для электродов суперконденсаторов являются наиболее перспективными вследствие их высокой электропроводности, отличной химической стойкости, низкой стоимости, веса и разнообразия химического состава [6, 7].

Перспективным методом улучшения емкостных свойств суперконденсаторов на основе углеродных материалов является функционализация. Функционализацию можно осуществлять различными методами, такими как добавление проводящих полимеров [8], органических материалов [9], присоединение гетероатомов (B, N, S, F) [10], вве-

дение дополнительных нанопор [11], плазменная обработка [12] и гибридные методы [1], объединяющие в себе одновременно несколько методов.

В работе [13] подробно исследованы различные альтернативные методы фторирования углеродных нанотрубок, которые могут найти применение в различных приложениях в зависимости от концентрации присоединенных атомов фтора: электрохимии, трибологии, очистке воды и т.д. Электрохимия функционализированных фтором углеродных нанотрубок демонстрирует перспективные возможности улучшения функциональных характеристик суперконденсаторов [14, 15].

Целью данной работы являются проведение функционализации углеродных наночастиц (УНО) во фторной радиочастотной плазме и анализ ее влияния на электрохимические характеристики суперконденсаторов.

2. Методы исследования

УНО были синтезированы методом термолитической смеси ацетата никеля и лимонной кислоты, который ранее был описан нашей группой в работе [16], а функционализация – в работе [17].

Микро- и наноструктуру полученных образцов контролировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI F20 Tecnai с возможностью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S3400N. Исследования на ПЭМ проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ, а СЭМ – 20 кВ.

Эволюцию структуры УНО в процессе их функционализации определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). РФС проводили с использованием системы VG Scientific MultiLab 3000 под ультравысоким вакуумом 10^{-8} Торр, Al K α -рентгеновским источником и CLAM4-полусферическим электронным анализатором. Спектры получены под углом 54.7° относительно нормали поверхности. Анодное напряжение составляло 14.9 кВ.

Электрохимические измерения полученных образцов проводили с целью использования их в качестве электродов суперконденсаторов. Электроды изготавливали с использованием 80 масс. % активного материала, 15 масс. % тefлонированной ацетиленовой сажи и 5 масс. % связывающего материала из политетрафторэтилена, разбавленного в этаноле. Эту пасту хорошо перемешивали и укладывали на токопроводящие

электроды из нержавеющей стали, а также высушивали при 100 °С в течение 2 ч под вакуумом. Электрохимические характеристики измеряли в симметричной системе конфигурации ячейки Swagelok® с использованием целлюлозного сепаратора и 1 М H₂SO₄-электролита. Тестирование суперконденсаторов (измерение заряд/разряд) проводили в диапазоне от 0 до 0.9 В в контрольно-измерительном приборе WaveDriver 20. Удельную емкость суперконденсаторов рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{4I\Delta t}{m\Delta V}, \quad (1)$$

где I , Δt , m и ΔV – приложенный ток, время разряда, общая масса активного материала и изменение напряжения, соответственно.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

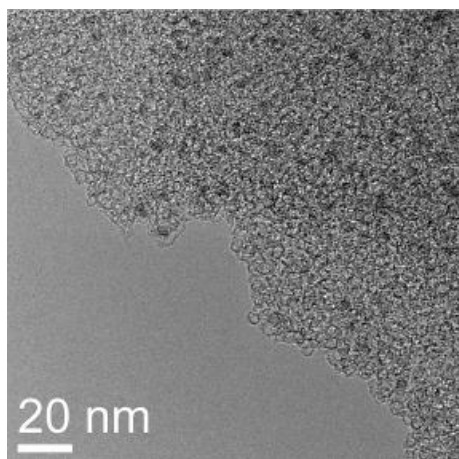
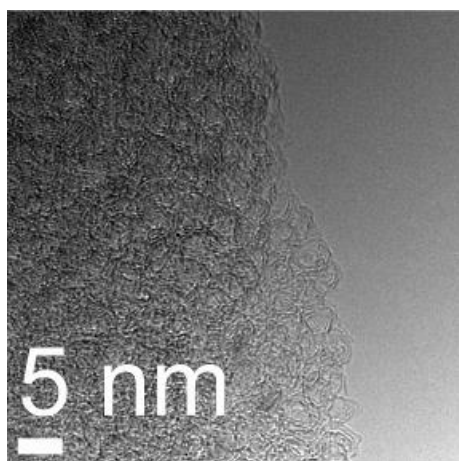


Рис. 1. ПЭМ-изображения наноструктуры УНО

В результате проведенного синтеза был получен массив УНО с размером пор 2–3 нм (рис. 1). Полученный образец представляет собой 3D-сеть тонких, тесно взаимодействующих друг с другом

УНО. Энергодисперсионный анализ показал отсутствие наночастиц никеля после их вытравливания в процессе синтеза. Тем не менее видны некоторые темные пятна, похожие на остатки металла. Эти особенности могут ограничивать электрохимические характеристики суперконденсаторов, как отмечено в работе [18]. Микроструктура материала, представленная на рис. 2, имеет достаточно однородную поверхность без видимых крупных дефектов.

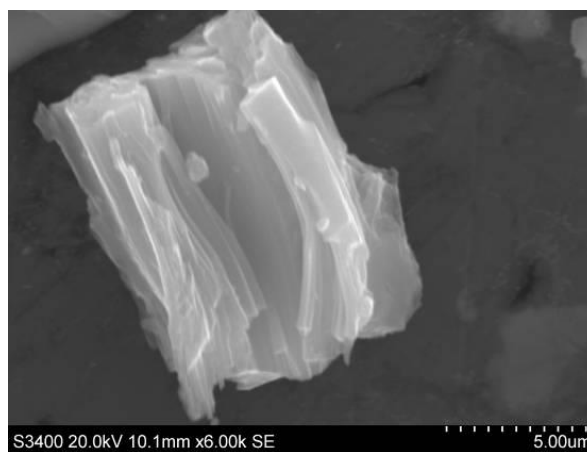


Рис. 2. СЭМ-изображение микроструктуры УНО

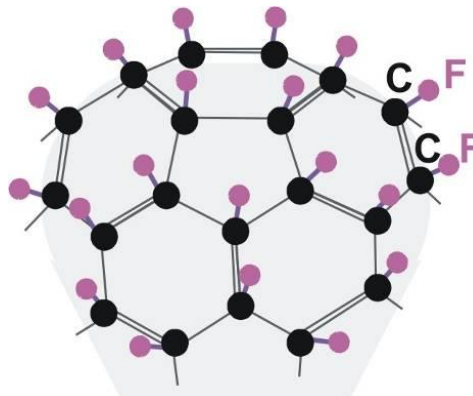


Рис. 3. Модель структуры УНО после функционализации во фторной плазме [17]

Функционализацию образцов проводили в течение 5, 15 и 30 ч. Также имелся контрольный образец без предварительной обработки. Модель функционализации УНО во фторной плазме представлена на рис. 3. На рис. 4 показаны результаты РФС. Функционализация УНО приводит к модификациям С, F и O-пиков. Анализ спектра контрольного образца подтверждает наличие связи пар С–С в конфигурациях связывания sp^2 (292 эВ) и sp^3 (293 эВ)-гибридизациях, а также гидроксильную С–О (294 эВ) и карбонильную С=О (298 эВ) группы [19]. В результате повышения времени обработки образцов линия С–С размывается, а линия С–F постепенно увеличивается, что соответствует росту концентрации присоединенных атомов фто-

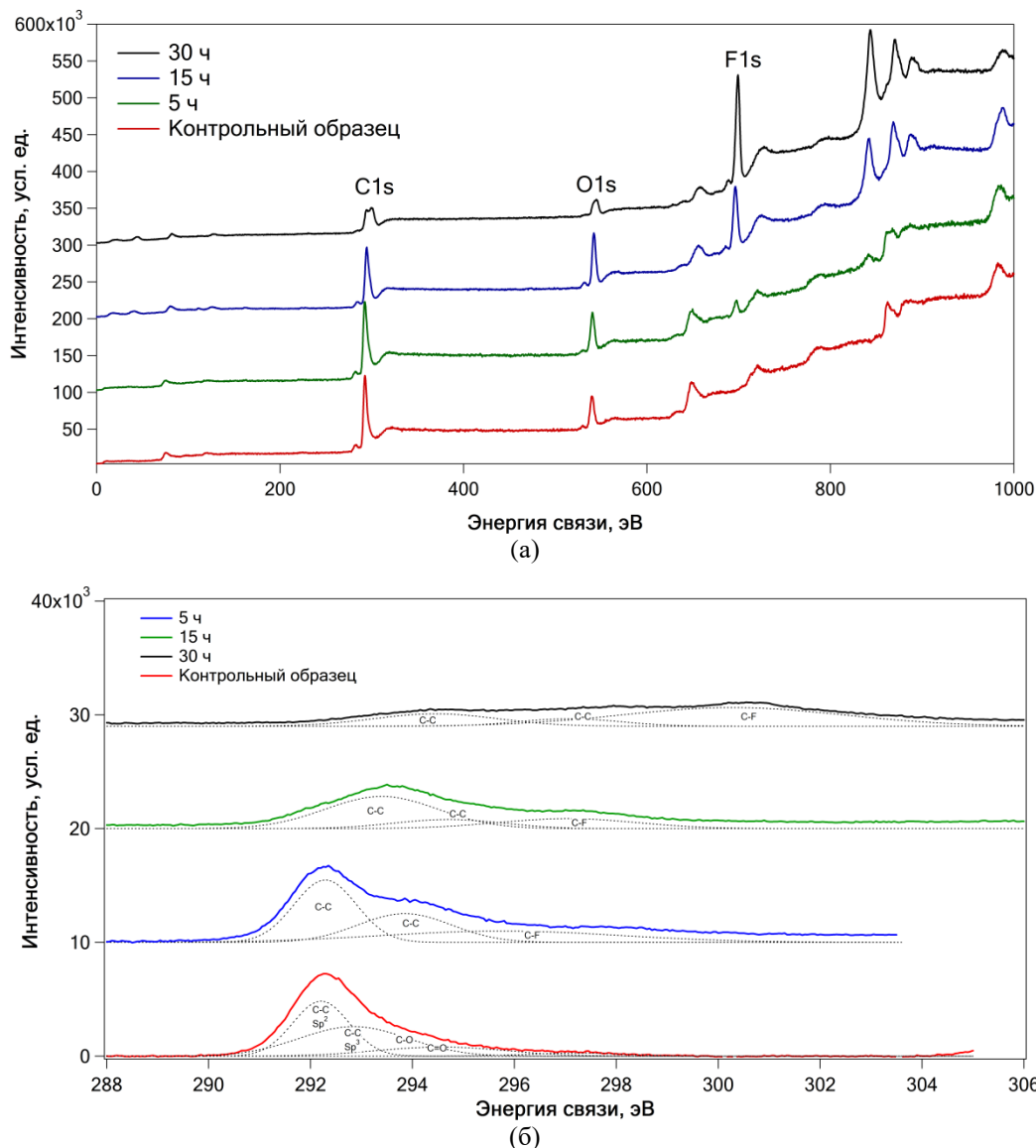


Рис. 4. Спектры исследуемых образцов: а – эволюция структуры поверхности УНО после функционализации; б – особенности С-пика

ра. Также с повышением времени обработки образцов происходит и увеличение количества кислородных дефектов на поверхности УНО. Исходя из полученных данных с учетом коэффициентов для данного метода анализа поверхности материалов [20] образцы идентифицированы следующим образом $CF_{0.05}$, $CF_{0.31}$ и $CF_{0.50}$ для 5, 15 и 30 ч обработки, соответственно.

Электрохимические измерения проводили для оценки производительности (удельной емкости и стабильности) суперконденсаторов на основе функционализированных во фторной плазме УНО. Все испытания проводились при плотностях тока 0.5, 1.0, 1.5 и 3.0 А/г и напряжении от 0 до 0.9 В. На рис. 5 представлены результаты измерений удельной емкости исследуемых образцов. Как видно из рис. 5, емкость первого цикла составила 103 Ф/г – контрольный образец, 126 Ф/г – после 5 ч

обработки, 77 Ф/г – после 15 ч обработки и 36 Ф/г – после 30 ч обработки с потерей емкости не более 3 % для каждого из исследуемых образцов после 1000 циклов заряда/разряда суперконденсаторов. Объяснить полученные результаты можно следующим образом. Емкость двойного электрического слоя существенно зависит от площади поверхности рабочих электродов. Функционализация УНО (присоединение атомов фтора) блокирует часть площади поверхности углерода (пор), тем самым значительно снижая емкость суперконденсаторов, подтверждая результаты работы [21], где авторами показано, что ковалентное присоединение атомов фтора к атомам углерода на открытых концах нанотрубок делает внутренний канал недоступным даже для малых молекул. С другой стороны, электроно-донорные свойства гетероатомов фтора, присоединенных к решетке углерода, влияют

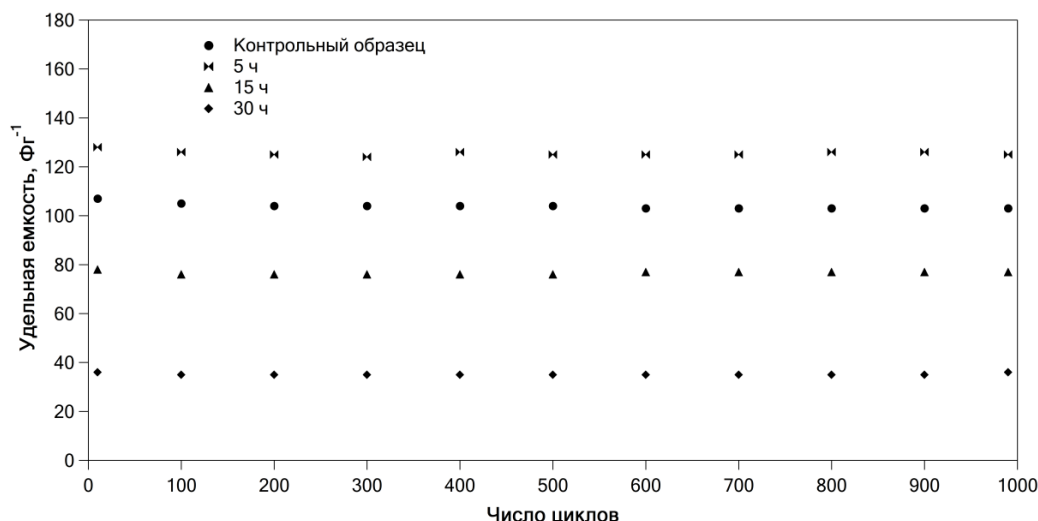


Рис. 5. Зависимость удельной емкости исследуемых образцов от количества циклов

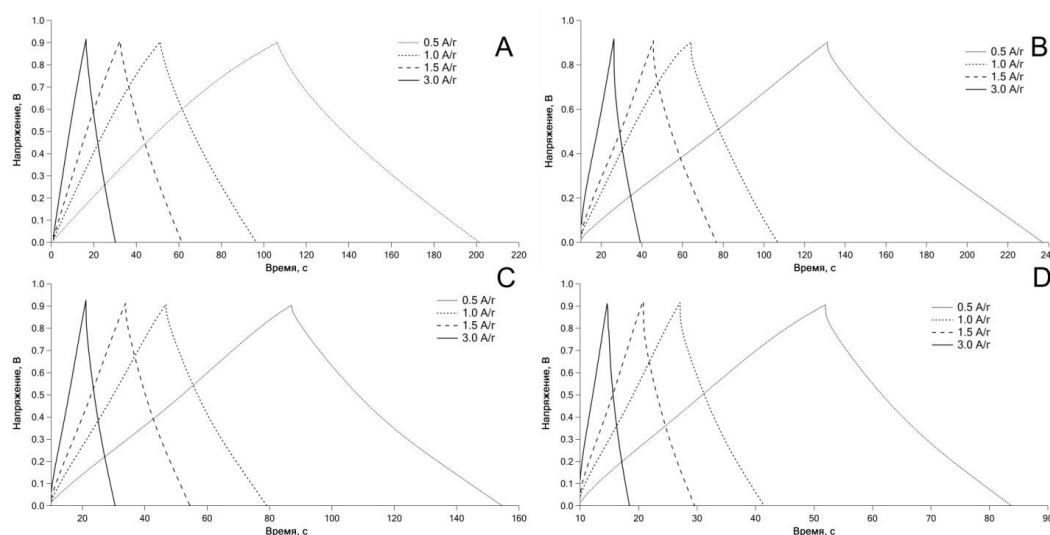


Рис. 6. Кривые напряжение–время: А – контрольный образец; В – 5 ч; С – 15 ч; D – 30 ч

на pseudocapacity суперконденсаторов, что подтверждается нелинейностью кривых напряжение–время, представленных на рис. 6. Отметим, что, как контрольный образец, так и все прошедшие функционализацию образцы показали хорошую стабильность результатов во время циклических испытаний (рис. 5).

Циклическая вольтамперометрия (в единицах удельной емкости) для этих образцов, представленная на рис. 7, была записана со скоростью сканирования в диапазоне от 10 до 100 мВ/с. Почти прямоугольная форма кривых, даже при высокой скорости сканирования, указывает на достаточно хорошие функциональные свойства УНО с быстрой диффузией и легкой транспортировкой ионов электролита к границе раздела с электродом. Наличие «хвостов» (в диапазоне 0.8–0.9 В) при низких скоростях сканирования может быть связано с влиянием остаточного металла в структуре УНО.

Таким образом, при проведении слабой обработки ($CF_{0.05}$), когда блокируется только малая часть поверхности УНО, преобладает эффект электронно-донорных свойств гетероатомов фтора (пseudocapacity), что приводит к повышению удельной емкости суперконденсаторов на 20 % по сравнению с контрольными образцами. С повышением же времени функционализации блокируется большая часть пор, обуславливая существенную деградацию результатов.

4. Заключение

Функционализация УНО во фторной плазме приводит к тому, что концентрация гетероатомов фтора, присоединенных к sp^2 -решетке углерода, увеличивается с повышением времени их обработки в плазме.

Электрохимические измерения полученных образцов демонстрируют высокую циклическую ста-

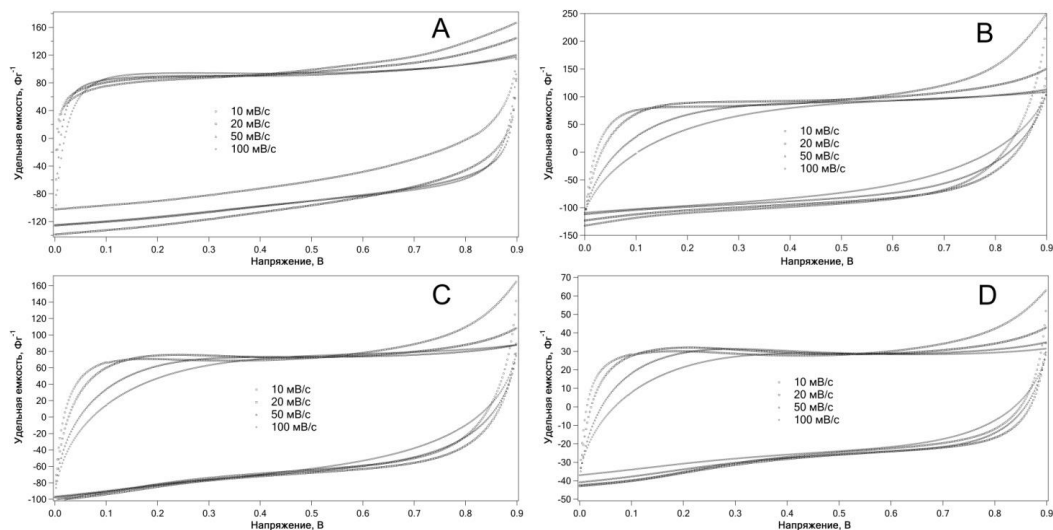


Рис. 7. Циклическая вольтамперометрия в единицах удельной емкости: А – контрольный образец; В – 5 ч; С – 15 ч; D – 30 ч

бильность результатов (деградация 3%) после 1000 циклов заряда/разряда суперконденсаторов.

Емкостные характеристики суперконденсаторов быстро уменьшаются с повышением времени их обработки за счет процесса блокировки пор УНО. С другой стороны, слабая обработка ($CF_{0.05}$) приводит к повышению емкости на 20 % по сравнению с контрольными образцами УНО (со 103 до 126 Ф/г при плотности тока 1 А/г) за счет псевдоемкости функциональных групп. То есть при слабой обработке вклад псевдоемкости превышает негативные последствия блокировки пор УНО.

Дальнейшие исследования углеродных наноболочек в совокупности с функционализацией их проводящими полимерами или органическими материалами (гибридные материалы) могут привести к появлению новых композитов с улучшенными емкостными характеристиками углеродных суперконденсаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-42-590271) и Министерства образования и науки Пермского края (проект С-26/798).

Список литературы

1. Yu G., Xie X., Pan L., Bao Z., et al Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors // *Nano Energy*. 2013. Vol. 2. P. 213–234.
2. Chen X., Paul R., Dai L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage // *Natl. Sci. Rev.* 2017. Vol. 4. P. 453–489.
3. Simon P., Gogots Y. Materials for electrochemical capacitors // *Nature*. 2008. Vol. 7. P. 845–854.
4. Bakandritsos A., Jakubec P., Pykal M., Otyepka M. Covalently functionalized graphene as a supercapacitor electrode material // *Flat Chem*. 2019. Vol. 13. P. 25–33.
5. Табаров Ф. С., Астахов М. В., Калашник А. Т. и др. Микро-мезопористый углеродный материал, полученный из стеблей борщевика (*Heracleum*), как электродный материал для суперконденсаторов // *Электрохимия*. 2019. Т. 55. № 4. С. 406–413.
6. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 797–828.
7. Lin T., Chen I.W., Liu F., Yang C. et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage // *Science*. 2015. Vol. 350. P. 1508–1513.
8. Sha R., Badhulika S. Binder free platinum nanoparticles decorated graphene-polyaniline composite film for high performance supercapacitor application // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 251. P. 505–512.
9. An N., Hu Z., Wu H., Yang Y. et al. Organic multi-electron redox couple-induced functionalization for enabling ultrahigh rate and cycling performances of supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 25420–25430.
10. Guo H., Gao Q.J. Boron and nitrogen Co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 186. P. 551–556.
11. Zhao J., Jiang Y., Fan H., Liu M. et al. Porous 3D few-layer graphene-like carbon for ultrahigh-power supercapacitors with well-defined structure-performance relationship // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29, 1604569.
12. Wang B., Wang J., Zhu J. Fluorination of graphene: a spectroscopic and microscopic study // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8. P. 1862–1870.
13. Zhang W., Spinelle L., Dubois M. et al. New synthesis methods for fluorinated carbon nanofibers and applications // *J. Fluorine. Chem.* 2010. Vol. 131. P. 676–683.

14. Jung M.-J., Jeong E., Kim S. et al. Fluorination effect of activated carbon electrodes on the electrochemical performance of electric double layer capacitor // *J. Fluorine. Chem.* 2011. Vol. 132. P. 1127–1133.
15. Bahugana G., Chaudhary S., Sharma R. K., Gupta R. Electrophilic fluorination of graphitic carbon for enhancement in electric double-layer capacitance // *Energy Tech.* 2019. Vol. 7, 1900667.
16. Рудаков Г. А., Сосунов А. В., Пономарев Р. С., Хеннер В. К. и др. Синтез полых углеродных наноболочек и их применение для суперконденсаторов // *Физика твердого тела.* 2018. Т. 60. № 1. С. 165–170.
17. Сосунов А. В., Циберкин К. Б., Хеннер В. К. Влияние функционализации углеродных наноболочек на их электрические свойства // *Вестник Пермского университета. Физика.* 2019. № 2. С. 63–68.
18. Lei Z., Zhang J., Zhang L. L., Kumar N. A. et al. Functionalization of chemically derived graphene for improving its electrocapacitive energy storage properties // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9. P. 1891–1930.
19. Ziolkowska D. A., Jangam J. S. D., Rudakov G., Paronyan T. M. et al. Simple synthesis of highly uniform bilayer-carbon nanocages // *Carbon.* 2017. Vol. 115. P. 617–624.
20. Wagner C. D., Davis L. E., Zeller M. V., Taylor J. A. et al. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis // *Surface and Interface Analysis.* 1981. Vol 3. P. 211–225.
21. Крестинин А. В., Харитонов А. П., Шульга Ю. М., Жигалина О. М. и др. Получение и характеристика фторированных однослойных углеродных нанотрубок // *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 4. № 1–2. С. 115–131.
5. Tabarov F. S., Astakhov M. V., Kalashnik A. T. et al. Micro-mesoporous carbon materials prepared from the hogweed (*Heracleum*) stalks as electrode materials for supercapacitors. *Russ. J. Electrochem.* 2019, vol. 55, pp. 265–271. DOI: 10.1134/S1023193519020125
6. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 2012, vol. 41, pp. 797–828. DOI: 10.1039/c1cs15060j.
7. Lin T., Chen I.W., Liu F., Yang C. et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage. *Science.* 2015, vol. 350, pp. 1508–1513. DOI: 10.1126/science.aab3798.
8. Sha R., Badhulika S. Binder free platinum nanoparticles decorated graphene-polyaniline composite film for high performance supercapacitor application. *Electrochem. Acta.* 2017, vol. 251, pp. 505–512. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.140
9. An N., Hu Z., Wu H., Yang Y. et al. Organic multi-electron redox couple-induced functionalization for enabling ultrahigh rate and cycling performances of supercapacitors. *J. Mater. Chem. A.* 2017, vol. 5, pp. 25420–25430. DOI: 10.1039/C7TA07389E
10. Guo H., Gao Q. J. Boron and nitrogen Co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor. *J. Power Sources.* 2009, vol. 186, pp. 551–556. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.024
11. Zhao J., Jiang Y., Fan H., Liu M., et al. Porous 3D few-layer graphene-like carbon for ultrahigh-power supercapacitors with well-defined structure-performance relationship. *Adv. Mater.* 2017, vol. 29, 1604569. DOI: 10.1002/adma.201604569
12. Wang B., Wang J., Zhu J. Fluorination of graphene: a spectroscopic and microscopic study. *ACS Nano.* 2014, vol. 8, pp. 1862–1870. DOI: 10.1021/nn406333f
13. Zhang W., Spinelle L., Dubois M. et al. New synthesis methods for fluorinated carbon nanofibers and applications. *J. Fluorine. Chem.* 2010, vol. 131, pp. 676–683. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2010.02.007
14. Jung M.-J., Jeong E., Kim S. et al. Fluorination effect of activated carbon electrodes on the electrochemical performance of electric double layer capacitor. *J. Fluorine. Chem.* 2011, vol. 132, pp. 1127–1133. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.06.046
15. Bahugana G., Chaudhary S., Sharma R. K., Gupta R. Electrophilic fluorination of graphitic carbon for enhancement in electric double-layer capacitance. *Energy Tech.* 2019, vol. 7, 1900667. DOI: 10.1002/ente.201900667
16. Rudakov G. A., Sosunov A. V., Ponomarev R. S., Henner V. K. et al. Synthesis of hollow carbon nanoshells and their application for supercapaci-

References

1. Yu G., Xie X., Pan L., Bao Z. et al. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy.* 2013, vol. 2, pp. 213–234. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.10.006
2. Chen X., Paul R., Dai L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. *Natl. Sci. Rev.* 2017, vol. 4, p. 453–489. DOI: 10.1093/nsr/nwx009
3. Simon P., Gogots Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature.* 2008, vol. 7, pp.845–854. DOI: 10.1038/nmat2297.
4. Bakandritsos A., Jakubec P., Pykal M., Otyepka M. Covalently functionalized graphene as a supercapacitor electrode material. *Flat Chem.* 2019, vol. 13, pp. 25–33. DOI: 10.1016/j.flatc.2018.12.004

- tors. *Physics of the Solid State*. 2018, vol. 60, pp. 167–172. DOI: 10.1134/S1063783418010213
17. Sosunov A. V., Tsiberkin K. B., Henner V. K. The effect of functionalization of carbon nanoshells on their electrical properties. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, no. 2, pp. 63–68. DOI: 10.17072/1994-3598-2019-2-63-68
18. Lei Z., Zhang J., Zhang L. L., Kumar N. A. et al. Functionalization of chemically derived graphene for improving its electrocapacitive energy storage properties. *Energy Environ. Sci.* 2016, vol. 9, pp. 1891–1930. DOI: 10.1039/C6EE00158K
19. Ziolkowska D. A., Jangam J. S. D., Rudakov G., Paronyan T. M. et al. Simple synthesis of highly uniform bilayer-carbon nanocages. *Carbon*. 2017, vol. 115, p. 617–624. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.055
20. Wagner C. D., Davis L. E., Zeller M. V., Taylor J. A. et al. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis*. 1981, vol 3, pp. 211–225. DOI: 10.1002/sia.740030506
21. Krestinin A. V., Kharitonov A. P., Shul'ga Yu. M., Zhigalina O. M. et al. Fabrication and characterization of fluorinated single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnologies in Russia*. 2009, vol. 4, pp. 60–78. DOI: 10.1134/S1995078009010078

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Сосунов А. В., Семенова О. Р., Суманасекера Г. Функционализация углеродных нанооболочек и ее влияние на характеристики суперконденсаторов // Вестник Пермского университета. Физика. 2020. № 2. С. 57–64. doi: 10.17072/1994-3598-2020-2-57-64

Please cite this article in English as:

Sosunov A. V., Semenova O. R., Sumanasekera G. Functionalization of carbon nanoshells and its influence on the characteristics of supercapacitors. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2020, no. 2. 57–64. doi: 10.17072/1994-3598-2020-2-57-64