ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 3, с. 459-464

# ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА: ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 541.16

# ГЕТЕРОЗАМЕЩЕНИЕ В ГРАФЕНОВЫХ СЛОЯХ АЗОТОМ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИК СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ЭЛЕКТРОЛИТАМИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2021 г. Е. А. Архипова<sup>*a*,\*</sup>, А. С. Иванов<sup>*a*</sup>, К. И. Маслаков<sup>*a*</sup>, С. А. Черняк<sup>*a*</sup>, С. В. Савилов<sup>*a*,*b*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, 119991, Россия

\* e-mail: ekaterina.a.arkhipova@gmail.com Поступила в редакцию 06.08.2020 г. После доработки 06.08.2020 г. Принята к публикации 10.09.2020 г.

Пиролизом пиридина получены азотзамещенные малослойные графеновые фрагменты с высоким содержанием азота (6.6 ат. %) и развитой мезопористостью. Материалы изучены в составе суперконденсаторных сборок на основе неводного электролита — 1.2 М раствора ионной жидкости  $N^+Et_4TFSI^-$  в ацетонитриле. Установлено, что введение азота в углеродные слои приводит практически к трёхкратному росту удельной емкости электрода по сравнению с недопированными структурами.

*Ключевые слова:* суперконденсатор, гетерозамещение, малослойные графитовые фрагменты, ионные жидкости, удельная емкость

DOI: 10.31857/S0044453721030031

Широкое развитие микроэлектроники ставит задачи миниатюризации устройств хранения и преобразования энергии. В отличие от традиционных аккумуляторных батарей, суперконденсаторы (СК) компактны, обладают высокой энергоемкостью и высокой мощностью. Удельные характеристики СК зависят от типа электродного материала и электролита [1-3]. Углеродные наноматериалы широко применяют при создании электродов суперконденсаторных сборок благодаря высоким значениям удельной площади поверхности, электропроводности, термо- и электростабильности. Удельная энергия СК определяется удельной емкостью и шириной рабочего напряжения устройства как  $E = (1/2)CV^2$ . В отличие от водных электролитов, потенциал которых ограничен электрохимической стабильностью воды, ионные жидкости (ИЖ) демонстрируют широкие значения электрохимического окна (до 4-5 В [4]), позволяющие достигать высоких значений энергоемкости СК. В последнее время активированные угли (АУ) активно применяют при создании электродов СК. В зависимости от условий активации удается получить АУ с высокоразвитой поверхностью и удельной площадью до 3000 м<sup>2</sup>/г [5]. Однако, такие условия обработки

зачастую приводят к формированию большого числа микропор в структуре материала, размер которых стерически затрудняет доступ ионам неводных электролитов и, следовательно, препятствует эффективному накоплению заряда [6]. Кроме того, электропроводность АУ падает при увеличении площади поверхности. В отличие от многостенные углеродные нанотрубки AУ. (УНТ) обладают значительно большей электропроводностью. Однако, УНТ могут характеризоваться наличием закрытых концов, вследствие чего внутренняя поверхность трубки становится недоступной для формирования двойного электрического слоя (ДЭС) в процессе накопления заряда. В случае графена сильные ван-дер-ваальсовые взаимодействия, присутствующие между углеродными плоскостями, также могут ограничивать доступ ионам электролита в межслоевое пространство.

Одним из методов модификации электронной структуры УНМ является введение гетероатомов, в частности, атомов азота, которые создают на углеродной поверхности активные центры [7, 8]. Так, наличие азота замещающего типа способствует повышению электропроводности материала, в то время как пиридиновый и пиррольный азоты участвуют в создании псевдоемкости за счет обратимых Фарадеевских процессов [9]. В отличие от методов лазерной абляции и электродугового разряда, пиролитический синтез из газовой фазы позволяет получать однородный материал, а также контролировать и задавать параметры целевого продукта путем варьирования условий синтеза (температуры, продолжительности, типа прекурсорной смеси) [10].

В данной работе предложен простой темплатный синтез, позволяющий получать малослойные графеновые фрагменты (МГФ) с деформированными краями, препятствующими формированию конгломератов. Полученные материалы, в том числе допированные азотом, изучены в составе суперконденсаторных сборок на основе неводного электролита — 1.2 М раствора ИЖ тетраэтиламмоний бис(трифторметансульфонил)имида N<sup>+</sup>Et<sub>4</sub>TFSI<sup>-</sup> в ацетонитриле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# Получение МГФ

Синтез МГФ проводили согласно методике [11] в кварцевом реакторе (L = 1.5 м, d = 50 мм), помещенном в трехзонную печь Carbolite TZF 12/100/900. В процессе нагрева до температуры синтеза 900°С через реактор пропускали азот (200 мл/мин) с целью вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы. После достижения требуемой температуры переключали потоки газа-носителя на формирователе потока и азот (1000 мл/мин) барботировали через склянку Дрекселя с находящимся в ней прекурсором, пары которого разлагались на темплате MgO ( $S_{\text{BET}} =$ = 140  $M^2/\Gamma$ ), расположенном в центре реактора. Пиридин (>99.8%, "Sigma Aldrich") использовали как азотсодержащий прекурсор, обеспечивающий формирование азотных функциональных групп на поверхности и в структуре  $M\Gamma\Phi$ . С целью варьирования пористых характеристик получаемых материалов пиролиз пиридина проводили в течение 15 (N-МГФ-15), 30 (N-МГФ-30) и 90 (N-МГФ-90) мин. Для изучения влияния гетерозамещения на характеристики суперконденсатора пиролитическим разложением гексана (99.9%, "Peaxим") в течение 15 мин (МГФ-15) получены МГФ, не содержащие атомов азота. Удаление примесей темплата осуществляли путем кипячения полученных материалов в растворе соляной кислоты (10 мас. %) в течение 8 часов с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и сушкой при 120°С до постоянной массы.

#### Характеризация материалов

Микрофотографии МГФ получали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100 F UHR/Cs, снабженного анализатором спектров энергетических потерь электронов (EELS), а также корректором и хроматическими аберрациями (Cs). Методом низкотемпературной азотной порометрии определяли пористые характеристики МГФ (анализатор поверхности "Autosorb-1C/MS/TPR"). Перед измерением образец дегазировали при 250°С в течение 3 ч. Удельную площадь поверхности рассчитывали согласно модели ВЕТ, распределение пор по размерам – ВЈН. Характеризацию поверхностного состава и типа функциональных групп проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС регистрировали на спектрометре "Axis Ultra DLD" ("Kratos Analytical Ltd."), используя монохроматическое рентгеновское излучение Al $K_{\alpha}$  (1486.6 эВ).

## Изучение суперконденсаторных сборок

Для приготовления электродной пасты смешивали МГ $\Phi$ , токопроводящую сажу Super C65 (Shandong GELON LIB Co., LTD), связующее поливинилиденфторид (Arkema), взятых в массовом отношении 8:1:1. Полученную смесь тщательно перетирали в ступке, переносили в бюкс и добавляли н-метилпирролидон ("х.ч.", Компонент-реактив). После перемешивания на магнитной мешалке в течение 24 ч суспензию наносили на никелевую пену (d = 10 мм), которую использовали в качестве токосъемника, и сушили при 120°С в течение 72 ч. После сушки для улучшения контакта между токосъемником и нанесенным углеродным материалом электроды прокатывали в вальцах (Shandong GELON LIB Co., LTD). Монтаж сборок проводили в герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ-02М (ЗАО "Спектроскопические системы") в атмосфере аргона. Для этого электроды пропитывали электролитом, в качестве которого использовали 1.2 М раствор ионной жидкости в ацетонитриле (≥99.8%, "Sigma Aldrich") - тетраэтиламмоний бис(трифторметансульфонил)имида N<sup>+</sup>Et<sub>4</sub>TFSI<sup>-</sup> (≥99.0%, "Sigma Aldrich"). Данная концентрация обеспечивает наиэлектропроводность N<sup>+</sup>Et<sub>4</sub>TFSI<sup>-</sup> большую в CH<sub>3</sub>CN [12]. После пропитки два симметричных электрода разделяли сепаратором "Whatman" и прессовали в герметичном контейнере coin-cell 2032 с использованием гидравлического пресса.

Изучение суперконденсаторных сборок проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряд-разряда (ГЗР). Характеристики суперконденсаторных сборок (удельную емкость, энергию и мощность)



**Рис. 1.** Микрофотографии ПЭМ МГФ-15 (а), N-МГФ-15 (б) и N-МГФ-90 (в).

рассчитывали по уравнениям, представленным в работе [3].

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено (рис. 1), что МГФ представляют собой слоистые структуры, состоящие из стопки нескольких графеновых слоев и повторяющие форму темплата. Наличие различных искривлений на краях углеродных плоскостей снижает агрегацию "чешуек" МГФ и, соответственно, улучшает доступ ионам электролита к внутренней поверхности пор в процессе накопления заряда. Введение азота в структуру материала не приводит к изменению морфологических особенностей, в отличие от углеродных нанотрубок, допирование структуры которых атомами азота, как правило, сопровождается образованием многочисленных перетяжек внутри каналов [13, 14].

Анализ поверхностного состава проводили методом РФЭС. Пиролиз пиридина приводит к формированию на углеродной поверхности различных азотных групп. В обзорных спектрах РФ-ЭС (рис. 2) наблюдаются сигналы углерода (282 эВ), азота (402 эВ) и кислорода (532 эВ). Спектр N1s N-МГФ содержит линии, энергии связи которых соответствуют азоту в пиридиновой (398.1 эВ; N6), пиррольной (399.4 эВ; N5) и замещающей (401.1 эВ; N-G) конфигурациях, а также окисленным формам: N-оксидам пиридина (402.5 эВ), R–ONO (403.8 эВ), R–NO<sub>2</sub> (405.5 эВ) и R–ONO<sub>2</sub> (407.4 эВ) [15] (таблица 1). Общее содержание азота практически не зависит от времени синтеза и составляет 6.2–6.6 ат. %.

С целью изучения влияния допирования атомами азота структуры МГФ на их емкостные характеристики углеродные материалы тестировали в двухэлектродной ячейке типа coin-cell. Форма полученных вольт-амперных кривых (рис. 3а) близка к прямоугольной, характерной для суперконденсаторов, механизм накопления заряда в которых основан на электростатической адсорбции ионов электролита в пористой структуре электродов. Наличие небольших обратимых пиков в области потенциалов 2.5-2.8 В указывает на протекание окислительно-восстановительных процессов с участием азотных групп, вносящих вклад в реализацию псевдоемкости. В частности, азот пиррольного и пиридинового типа повышают емкость за счет Фарадеевских реакций. в то время как замещающий азот улучшает электропроводность материала, а также его смачиваемость растворами электролита [16]. Введение азота в структуру МГФ приводит к заметному росту удельной емкости, наибольшее значение которой, рассчитанное при скорости циклирования 5 мB/с, составляет 123  $\Phi/\Gamma$  (N-МГФ-15), 93  $\Phi/\Gamma$ 



Рис. 2. Обзорные спектры РФЭС и спектр N1s N- $M\Gamma\Phi$ -15.

Образец	Содержание азотных групп							Элементный состав		
	N6	N5	N-G	Оксиды N6	R-ONO	R–NO <sub>2</sub>	R-ONO <sub>2</sub>	[N]	[C]	[0]
МГФ-15	-	_	_	_	_	_	—	_	98.4	1.6
Ν-ΜΓΦ-15	1.3	0.8	2.8	0.5	0.5	0.3	0.2	6.4	91.8	1.8
Ν-ΜΓΦ-30	1.4	0.8	2.7	0.6	0.6	0.3	0.2	6.6	92.2	1.2
Ν-ΜΓΦ-90	1.7	0.8	2.2	0.5	0.5	0.3	0.2	6.2	92.0	1.7

Таблица 1. Поверхностный состав МГФ и N-МГФ, определенный методом РФЭС

 $(N-M\Gamma\Phi-30)$  и 82  $\Phi/\Gamma$  (N-MГ $\Phi$ -90) и значительно выше емкости недопированных МГФ-15 (41  $\Phi/\Gamma$ ). Снижение емкости с ростом скорости развертки обусловлено уменьшением времени заряда и, соответственно, снижением доли пор, участвующих в формировании двойного электрического слоя, особенно пор сложной морфологии или пор, доступ в которые затруднен. Значения удельной емкости, рассчитанные методом ГЗР, согласуются с данными ЦВА и достигают 36 Ф/г  $(M\Gamma\Phi-15), 117 \Phi/\Gamma (N-M\Gamma\Phi-15), 88 \Phi/\Gamma (N-M\Gamma\Phi-$ 30) и 77 Ф/г (N-МГФ-90) при плотности тока 0.5 А/г (рис. 36). Методом РФЭС установлено, что распределение азотных групп на поверхности N-МГФ, практически не зависит от длительности синтеза. Таким образом, в ряду N-МГФ емкостные параметры определяются главным образом пористыми характеристиками рассматриваемых материалов. Как показано в работе [17], удельная емкость двойнослойного суперконденсатора пропорциональна диэлектрической проницаемости электролита є и площади поверхности электрода на границе раздела фаз электрод/электролит *S* как  $C = \varepsilon S/d$ , где d -эффективная толщина ДЭС. Методом низкотемпературной азотной порометрии установлено, что удельная площадь поверхности S<sub>вет</sub> падает с ростом времени синтеза с 910 м<sup>2</sup>/г (N-МГФ-15) до 700 м<sup>2</sup>/г (N-МГФ-30) и 560 м<sup>2</sup>/г (N-МГФ-90). Действительно, как показано методом ПЭМ, длительный пиролиз приводит к укрупнению частиц МГФ и росту числа углеродных слоев, обуславливая снижение площади поверхности. Кроме того, наблюдается увеличение среднего размера пор в структуре материала и, как следствие, уменьшение поверхности, доступной для накопления заряда. Несмотря на то, что удельная площадь поверхности МГФ-15 (590 м<sup>2</sup>/г) выше N-МГФ-90, удельная емкость данного материала значительно ниже. Данный факт указывает на то, что введение атомов азота в углеродные слои приводит к формированию активных азотных центров и оказывает определяющее влияние на емкостные характеристики электродного материала.

Энергетические характеристики СК-сборок представлены на диаграмме Рагона (рис. 3в). В отличие от недопированных МГФ, использование азотдопированных материалов позволяет достигать большую удельную энергию, величина которой при плотности тока 0.5 А/г составляет 36.2 Вт ч/кг (N-МГФ-15), 27.0 Вт ч/кг (N-МГФ-30) и 23.7 Вт ч/кг (N-МГФ-90), в то время как для МГФ-15 не превышает 11.1 Вт ч/кг. Рассчитанные в данной работе значения удельной энергии сопоставимы со значениями удельной энергии, полученными для СК на основе N-углеродных нанопен (26.6-63.4 Вт ч/кг [18]), N-графена (36 Вт ч/кг [19]), АУ (19.2 Вт ч/кг [20], углеродных нанолистов (45.5 Вт ч/кг [21]) и электролитов – ионных жидкостей. Кроме того, СК на основе изученных МГФ и N-МГФ сохраняют высокую электрохимическую стабильность в процессе длительного циклирования в течение 1000 циклов (рис. 3г).

Таким образом, в данной работе показано, что пиролиз пиридина на темплате MgO позволяет получать малослойные графитовые фрагменты с развитой мезопористостью и высоким содержанием азота (6.6 ат. %). Полученные материалы изучены в составе суперконденсаторных сборок на основе неводного электролита — 1.2 М раствора ИЖ N<sup>+</sup>Et<sub>4</sub>TFSI<sup>-</sup> в ацетонитриле. Установлено, что удельная емкость электрода зависит от содержания азота и удельной площади поверхности. В отличие от недопированных структур, введение азота позволяет значительно повысить удельную емкость материала и достичь высокой плотности энергии суперконденсатора за счет комбинации следующих эффектов:

1. Допирование графеновых слоев атомами N приводит к формированию на углеродной поверхности активных азотных центров, которые не только вносят вклад в формирование псевдоемкости, но также повышают электропроводность материала и улучшают смачивание поверхности электрода раствором электролита.

2. Развитая мезопористость N-МГФ улучшает транспорт ионов электролита к внутренней по-



**Рис. 3.** Удельная емкость (*C*) МГФ и N-МГФ от скорости циклирования (а) и плотности тока (б), диаграмма Рагона (в), длительное циклирование (i = 2 A/r); *E* – удельная энергия,  $\rho$  – плотность тока,  $\tau$  – время, *v* – скорость циклирования, *N* – номер цикла,  $\delta$  – потенциал, *H* – удельная мощность.

верхности пор и обеспечивает эффективное накопление заряда в процессе формирования ДЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00713 А).

Эта статья посвящается светлой памяти замечательного человека — нашего учителя — академика РАН В.В. Лунина. Вся его жизнь была посвящена служению людям, народному образованию, Московскому университету и химическому факультету. Память о нем навсегда останется в сердцах многих поколений студентов и сотрудников МГУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Чернявина В.В., Бережная А.Г., Жихарева Е.А. // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18. № 3. С. 192–198.
- 2. Баскаков С.А., Баскакова Ю.В., Лысков Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1748.
- Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 294. P. 109851.
- 4. Ong S.P., Andreussi O., Wu Y. et al. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 11. P. 2979.
- 5. Mensah-Darkwa K., Zequine C., Kahol P., Gupta R. // Sustainability. 2019. V. 11. № 2. P. 414.
- 6. *Inagaki M., Konno H., Tanaike O. //* J. Power Sources. 2010. V. 195. № 24. P. 7880.
- 7. *McCreery R.L.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2646.

- 8. *Terrones M., Ajayan P.M., Banhart F. et al.* // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2002. V. 74. № 3. P. 355.
- 9. Hulicova-Jurcakova D., Seredych M., Lu G.Q., Bandosz T.J. // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. № 3. P. 438.
- Shah K.A., Tali B.A. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2016. V. 41. P. 67.
- Savilov S.V., Arkhipova E.A., Ivanov A.S. et al. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 69. P. 7.
- 12. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 297. P. 842.
- Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Strokova N.E. et al. // Carbon. 2017. V. 125. P. 20.
- Liu H., Zhang Y., Li R., Sun X. et al. // Carbon. 2010. V. 48. № 5. P. 1498.

- 15. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., Savilov S. V. // Electrochim. Acta. 2020. V. 353. P. 136463.
- 16. *Sun L., Tian C., Fu Y. et al.* // Chem. A Eur. J. 2014. V. 20. № 2. P. 564.
- Frackowiak E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 15. P. 1774.
- Ramakrishnan P., Shanmugam S. // J. Power Sources. 2016. V. 16. P. 60.
- 19. Suresh Balaji S., Karnan M., Sathish M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 8. P. 4044.
- Krause A., Balducci A. // Electrochem. Commun. 2011.
  V. 13. № 8. P. 814.
- Zhou D., Wang H., Mao N. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 241. P. 202.