

УДК 621.357:546.74

О.В. Каймович, В.В. Жилинский, Д.С. Раткевич
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Аннотация. В работе рассматривается метод очистки и окисления углеродных нанотрубок для суперконденсаторов и источников тока при помощи смеси серной и азотной кислот. Установлено, что окисление в смеси кислот повышает обратимость при циклировании в 20 % H_2SO_4 углеродных нанотрубок до 0,99.

O.V. Kaimovich, V.V. Zhylinski, D.S. Ratkevich
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

CHEMICAL OXIDATION OF CARBON NANOTUBES FOR SUPERCAPACITORS AND CURRENT SOURCES

Abstract. The method of purification and oxidation of carbon nanotubes for supercapacitors and current sources using a mixture of sulfuric and nitric acids is considered in the paper. It was found that oxidation in a mixture of acids increases the reversibility when cycling in 20% H_2SO_4 carbon nanotubes to 0.99.

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в электронике, сорбции водорода, сенсорах и катализаторах. Но суперконденсаторы должны обладать высокой объемной плотностью энергии, а материалы электродов должны быть уплотнены. УНТ обладают характеристиками превосходной электропроводности и теплопроводности, высокой химической стабильностью и большой удельной поверхностью, что является очень важным направлением исследований в области электродных материалов для суперконденсаторов. Ожидается, что это послужит основой для разработки высокоэффективных углеродных суперконденсаторов [1].

Однако УНТ и графен являются легко агломерируемыми материалами из-за их большой удельной поверхности, и потеря легкодоступной удельной поверхности приводит к снижению емкостных характеристик [2]. Кроме того, практическое использование УНТ ограничено отсутствием контролируемых методов очистки, активации и модификации УНТ [3].

Проблема заключается в организации технологически и технически возможных методов активации УНТ и оценке их эффективности [4].

Целью данной работы является изучение электрохимических, конденсаторных свойств и морфологической структуры УНТ после их химической обработки в концентрированных серной, азотной и фосфорной кислот и перекиси водорода.

В качестве исходных УНТ использовались материалы насыпной плотностью до $0,8 \text{ г/см}^3$, состоящие из аморфного углерода (не менее 59 вес. %), углеродных нановолокон диаметром 20–40 нм, длиной 1–15 мкм и многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20–80 нм и длиной 1–10 мкм, полученные из метано-воздушной смеси в неравновесной плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении [5].

Для активации УНТ, удаления аморфного углерода и фрагментов катализатора использована смесь серной и азотной кислот квалификации «х.ч.» в объемном соотношении 3:1. Обработку проводили при температуре $90 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительностью до 2-х часов.

На рис. 1 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходных и активированных УНТ.

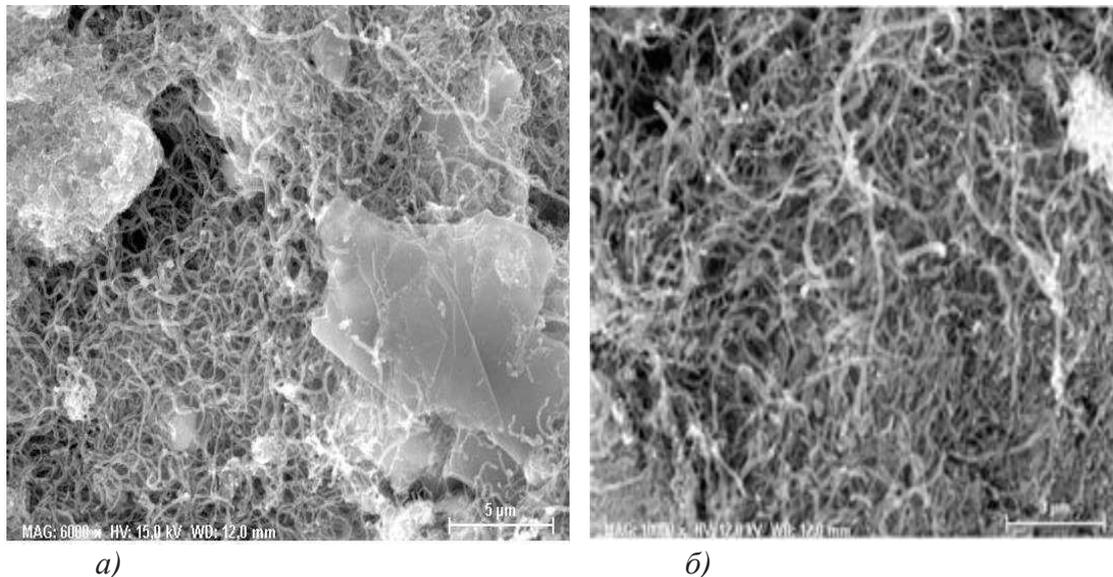


Рис. 1 - СЭМ-изображение исходных (а) и активированных (б) углеродных нанотрубок

Активация в смеси кислот приводит к удалению агломератов неструктурированного углерода.

Зарядно-разрядные и вольтамперометрические исследования проводили в трехэлектродной ячейке при помощи потециостата

AUTOLAB. Измерения проводили в среде 20 % H₂SO₄ и 6 М КОН при температуре 25 °С.

По данным кривых циклической вольтамперометрии были рассчитаны зарядно-разрядные характеристики, а также обратимость процесса заряда-разряда путем соотношения удельной емкости разряда к удельной емкости заряда. Зарядно-разрядные характеристики исходных УНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зарядно-разрядные характеристики исходных УНТ при различных скоростях развертки потенциала в 20 % H₂SO₄ и 6 М КОН

Скорость развертки потенциала v , мВ/с	Емкость заряда C_z , Кл		Емкость разряда C_p , Кл		Обратимость μ	
	20 % H ₂ SO ₄	6 М КОН	20 % H ₂ SO ₄	6 М КОН	20 % H ₂ SO ₄	6 М КОН
5	249,6	–	14,4	–	0,058	–
10	1053,0	3840,0	–	2000,0	–	0,52
28	58,0	360,0	–	168,0	–	0,46
46	96,0	125,0	–	65,0	–	0,52
64	49,3	59,5	–	24,5	–	0,41
82	30,4	42,0	–	12,0	–	0,29
100	22,4	27,8	–	8,6	–	0,31

Обратимость процесса заряда-разряда для исходных УНТ падает с увеличением скорости развертки, что связано с фарадеевским процессом накопления заряда, т.е. окислением и восстановлением метастабильных молекул водорода, который образовался в ходе циклирования. В условиях быстрой смены полярности электрода образование водорода в газовой фазе маловероятно, а процесс циклирования протекает с обратимостью 0,31 при 100 мВ/с, что указывает на окисление поверхности исходных УНТ.

Зарядно-разрядные характеристики активированных УНТ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зарядно-разрядные характеристики активированных УНТ при различных скоростях развертки потенциала в 20 % H₂SO₄

Скорость развертки потенциала v , мВ/с	Емкость заряда C_z , Кл	Емкость разряда C_p , Кл	Обратимость μ
10	802,7	720,0	0,99
28	142,5	114,0	0,80
46	135,0	105	0,70
64	47,3	31,5	0,60
82	28,5	23,8	0,83
100	18,8	15,0	0,80

Более того процесс заряда/разряда в щелочном электролите невозможен, что связано с формированием кислородсодержащих групп кислотного характера.

Экспериментально подтверждено, что окисление наноматериалов в присутствии серной и азотной кислот, в результате которого в материале удаляются наночастицы никеля, приводит к сдвигу баланса фарадеевской и нефарадеевской составляющих, дающего возможность стабильной обратимой работы материала при циклировании (обратимость 0,99) при сравнительно высоком уровне емкости.

Проведенные исследования показали, что разработанная технология позволяет значительно улучшить их качественные и количественные показатели, что сделало возможным использование их в суперконденсаторах и источниках тока.

Список использованных источников

1. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Изд-во «Александр Рутман», 2002. 512 с.

2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с

3. Мищенко С.В. Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.

4. Вигдорович В.И., Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Наноструктурированные материалы и технологии. Современное состояние, проблемы и перспективы // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2007. Т. 13. № 4. Рубрика 02. Препринт 22. 40 с

5. Дроздович В. Б., Жилинский В. В., Жданок С. А., Крауклис А. В. // Тезисы докладов Пятой российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», С-Пб., 16-18 ноября 2009 г., С. 217-218.