

Влияние химического окисления углеродных нанотрубок как электродных материалов суперконденсаторов на их ёмкостные характеристики

Жилинский В.В.^{1,@}, Каймович О.В.¹, Сончик Д.С.¹

¹*Белорусский государственный технологический университет,*

г. Минск, Беларусь

@ zhilinski@yandex.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в электронике и катализаторах из-за высокой удельной поверхности, химической стабильности и электрической проводимости, что делает перспективным применение УНТ в источниках тока (накопители водорода, электродные материалы суперконденсаторов и т. п.) [1, 2]. Однако УНТ являются легкоагломерируемыми материалами, что приводит к ухудшению емкостных характеристик [3]. Кроме того, практическое использование УНТ ограничено отсутствием контролируемых методов очистки, активации и модификации УНТ [2, 3]. Существующие методы «активации», такие как обработка в окислительных средах, в основном в концентрированных растворах HNO_3 и ее смесях с H_2SO_4 , позволяют активировать УНТ, одновременно функционализируя их поверхность [2]. После такой активации в наноматериалах наблюдается присутствие гетероатомов кислорода и водорода в виде поверхностных функциональных групп, таких как $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$. Эти функциональные группы значительно влияют на их ёмкостные характеристики УНТ [2].

Одной из основных проблем при получении чистых УНТ является эффективное удаление аморфного углерода, который образуется при синтезе углеродных нанотрубок из углеводородов и других соединений углерода.

Цель данного исследования заключается в изучении эффективности обработки углеродных нанотрубок, полученных путем каталитического пиролиза из метано-воздушной смеси в неравновесной плазме

высоковольтного разряда при на Ni/Fe катализаторе, смесью азотной и серной кислот и перекиси водорода. В ходе исследования будет оценено влияние состава смеси кислот и перекиси водорода, температуры и продолжительности обработки на емкостные свойства углеродных нанотрубок в 6 М КОН и 20 мас. % H_2SO_4 .

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 [3].

Для активации УНТ, удаления фрагментов аморфного углерода и катализатора использована смесь серной и азотной кислот и перекиси водорода квалификации «х.ч.» (табл. 1).

Таблица 1

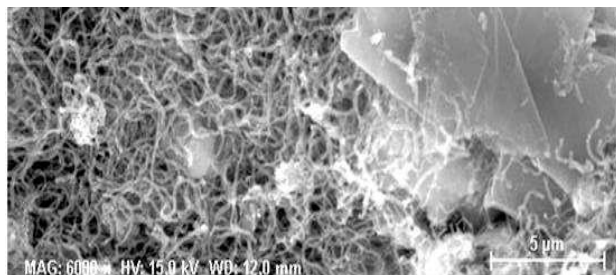
Составы химической очистки УНТ

Номер состава	Объёмы растворов, мл		
	20 мас. % H_2SO_4	63 мас. % HNO_3	37 мас. % H_2O_2
1	50	25	–
2	50	–	50
3	–	–	100
4	50	50	50

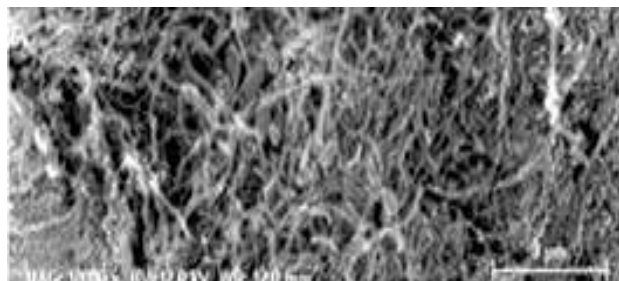
Обработку проводили при температуре 90°C продолжительностью до двух часов. После обработки УНТ декантировали из суспензии, промывали до $\text{pH} = 3$ и сушили при температуре $110 \pm 1^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

На рисунке представлены изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходных УНТ № 0 и УНТ № 1.

Окисление в смеси кислот приводит к удалению агломератов неструктурированного углерода. Результаты элементного анализа представлены в табл. 2.



a



б

СЭМ-снимок исходных УНТ № 0 (*a*) и окисленных (*б*) УНТ

Таблица 2

Результаты элементного анализа УНТ после окисления

Элемент	Исходные УНТ № 0, мас. %	УНТ № 1, мас. %	УНТ № 2, мас. %	УНТ № 3, мас. %	УНТ № 4, мас. %
С	89,44	90,05	89,85	89,04	88,61
О	5,33	4,80	4,55	5,82	5,65
N	4,93	5,15	5,60	5,14	5,74
Fe	0,30	—	—	—	—

По результатам элементного анализа после обработки углеродных нанотрубок в смеси серной и азотной кислот содержание углерода в УНТ № 1 по сравнению с исходными УНТ № 0 увеличивается на 0,61 мас. %. После обработки в УНТ № 2 наблюдается возрастание доли кислорода и азота в углеродном материале. В образцах УНТ № 3 и УНТ № 4 происходит увеличение содержание кислорода, что свидетельствует о присутствии различных функциональных групп на поверхности УНТ.

При анализе ИК-спектров поглощения исходных углеродных нанотрубок (УНТ № 0) и обработанных УНТ № 1, а также УНТ № 2 наблюдаются выраженные пики при 3459 см^{-1} и 2851 см^{-1} , что отражает колебания связей С–Н и С–ОН. Пик при 1716 см^{-1} соответствует

связи C=O, которая характерна для кетонных и карбоксильных групп. Последние могут катализировать процессы электрохимической сорбции и восстановления водорода. Выраженные пики при 1568 см^{-1} и 800 см^{-1} обусловлены деформациями ароматической структуры. Для УНТ № 4 в отличие от УНТ № 1 характерен пик при 1035 см^{-1} , указывающий на присутствие значительного количества связей C=O. Модифицированные УНТ № 0 и УНТ № 2 имеют более выражены пики связей C=O и C–OH, что указывает на увеличение числа каталитически активных групп. Сглаженные пики, соответствующие ароматическим структурам и связям $\text{sp}^2\text{ C–H}$, наиболее вероятно, отражают процессы удаления аморфных структур углерода при функционализации УНТ № 4. После функционализации на поверхности УНТ № 3 появляются карбоксильные группы (пик при 1747 см^{-1}).

Зарядно-разрядные и вольтамперометрические исследования проводили в трехэлектродной ячейке при помощи потенциостата AUTOLAB. Измерения проводили в среде 20 % H_2SO_4 и 6 М КОН при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$.

На основании анализа ЦВА кривых УНТ № 0–4 можно выделить две группы кривых – с фарадеевским и нефарадеевским характером протекающих электродных процессов. Согласно вольтамперометрическим исследованиям, фарадеевские процессы подавлены в УНТ № 1 в щелочной и кислой среде. На ЦВА кривых УНТ № 1 не наблюдается характерных пиков. Это говорит о том, что заряд – разряд идет преимущественно за счет заряда – разряда двойного электрического слоя на границе «электрод – электролит». Вклад фарадеевской составляющей превалирует в случае использования в качестве окислителя пероксида водорода (УНТ № 3).

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 табл. 3.

**Зарядно-разрядные характеристики исходных УНТ при скоростях
развертки потенциала 10 мВ/с в 20 % H₂SO₄ и 6 М КОН**

Номер партии УНТ	Емкость заряда C _з , Кл		Емкость разряда C _р , 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
0	1408,4	80,093	243,64	46,436	0,173	0,579
1	1445,7	1392	1109,1	999,5	0,767	0,718
2	749,04	985,96	555,11	388,48	0,741	0,394
3	1258,5	603,3	260,09	267,23	0,207	0,443
4	664,36	1483,5	467,15	632,17	0,703	0,426

Удельная емкость в щелочном электролите УНТ № 1 оказалась значительно больше, чем у УНТ № 0, 2, 3, 4, хотя значение удельной поверхности образцов УНТ № 1 составляло 71 м²/г по азоту (метод БЭТ). Следует отметить, что УНТ № 1 имеет микро-мезопористую структуру, а УНТ № 4 – микропористую с поверхностью 91 м²/г по азоту (метод БЭТ). Отсюда можно предположить, что ёмкость УНТ № 1 связана с большим объёмом мезопор, в то время как микропоры в УНТ № 4 остались недоступны для взаимодействия при заряде – разряде в 6 М КОН и 20 мас. % H₂SO₄.

- [1] Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
- [2] Вигдорович, В.И. Наноструктурированные материалы и технологии. Современное состояние, проблемы и перспективы / В.И. Вигдорович, С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2007. Т. 13. № 4. Рубрика 02. Препринт 22. 40 с.
- [3] Дроздович В.Б., Жилинский В.В., Жданок С.А., Крауклис А.В. Влияние литий-фторидной электрохимической активации на водородосорбционные и емкостные свойства наноуглеродных материалов // Физические проблемы водородной энергетики: тезисы докладов Пятой российской конференции, СПб., 16–18 ноября 2009 г. СПб., 2009. С. 217–218.