

УДК 544.65

ХИМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫЕ НАНОВОЛОКНИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ[§]

© 2021 г. А. Е. Брестер^{1,*}, В. В. Головахин¹, О. Н. Новгородцева^{1,2}, Н. И. Лапекин¹,
А. А. Шестаков¹, А. В. Ухина², И. Ю. Просанов², Е. А. Максимовский³,
М. В. Попов^{1,4}, А. Г. Баннов¹

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 27.10.2021 г.

Поступило 12.07.2021 г.

После доработки 22.10.2021 г.

Принято к публикации 27.10.2021 г.

Нановолокнистый углерод, полученный каталитическим разложением метана в реакторе с виброожигенным слоем, подвергали химической обработке для повышения удельной емкости в суперконденсаторах. Полученный материал исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, циклической вольтамперометрии. Обработку материала проводили в различных средах (H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HCl) при 80°C в течение 6 ч. Установлено, что химическая обработка приводит к существенной потере массы (14–67 мас. %) и окислению материала. Было установлено, что обработка в разбавленной азотной кислоте скорее способствует переходу поверхностных слоев разупорядоченного углерода в раствор и удалению при отмывке, в то время как обработка в концентрированной кислоте более способствует окислению поверхности материала. Наибольшая удельная емкость (50.6 Ф г^{-1} при 2 мВ с^{-1}) в $3.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ электролите была достигнута при обработке нановолокнистого углерода в $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, многостенные углеродные нанотрубки, суперконденсаторы, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S2686953521060030

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы – это устройства, занимающие промежуточное место между батареями и конденсаторами. В отличие от батарей они имеют высокую скорость заряда–разряда и большую удельную энергию по сравнению с конденсаторами. В связи с быстрым ростом числа гибридных автомобилей и электромобилей суперконденсаторы имеют огромный потенциальный рынок сбыта, что делает актуальным поиск новых мате-

риалов и путей их модифицирования для использования в суперконденсаторах.

Традиционно конденсаторы изготавливают в виде набора параллельных проводящих пластин, разделенных диэлектриком. Емкостный заряд противоположного знака накапливается на соответствующих пластинах в ответ на разницу напряжений между ними. В суперконденсаторах используют углеродные материалы с высокой удельной площадью поверхности [1, 2]. В этих устройствах имеет значение емкость двойного электрического слоя и поэтому они часто упоминаются как электрохимические двухслойные конденсаторы. Заряд накапливается в двойном электрическом слое на границе раздела раствора вблизи поверхности углерода [3, 4].

Во многих работах углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна рассматриваются как перспективные электродные материалы для суперконденсаторов [1, 5–7]. Для улучшения характеристик углеродных материалов используют различные методы модификации: химический метод [8–11], плазменное окисление [12, 13], газофазное окисление [14], высокоэнергетическое из-

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск “Молодые ученые РАН”.

¹ Новосибирский государственный технический университет, 630087 Новосибирск, Россия

² Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 630128 Новосибирск, Россия

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

⁴ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: brester94@gmail.com

мельчение [15], электрохимический метод [16, 17] и другие.

Одним из достаточно перспективных материалов для практического применения является нановолокнистый углерод (НВУ), состоящий из плотных клубков углеродных нановолокон, формирующих гранулы [10]. Данный материал может использоваться в качестве наполнителя полимерных композитов [18], для получения тугоплавких соединений [19, 20] и многих других областях. Такой материал получают в гранулированном виде на высокопроцентных катализаторах. Гранулы сформированы углеродными нановолокнами, плотно переплетенными между собой. Для ряда применений (например, суперконденсаторы, сорбенты, газовые сенсоры) необходимо обеспечить высокую концентрацию поверхностных функциональных групп в НВУ. Однако исходный НВУ обладает высокой степенью графитации и на его поверхности практически не содержится кислородсодержащих функциональных групп. Вопрос применения данных материалов в суперконденсаторах остается открытым, поскольку их удельная емкость при использовании в необработанном виде сравнительно низкая, и для ее повышения требуется дополнительная обработка. Из вышеперечисленных методов модификации углеродных материалов наиболее простым и часто используемым является химическая модификация. Данный метод основан на окислении углеродных материалов различными окислителями, что приводит к образованию функциональных групп на поверхности углеродных материалов. При этом наличие функциональных групп (например, карбоксильных, карбонильных, фенольных) на поверхности НВУ будет вносить вклад в псевдоемкость.

В работе [21] показано, что чаще всего функционализация приводит к образованию гидроксильных, карбонильных, лактонных и карбоксильных групп. Эффективность процесса окисления оценивают с помощью количественного соотношения функциональных групп к общей массе. Для окисления могут применяться различные окислители, но чаще всего используют минеральные кислоты [22]. При этом вопрос выбора способов окисления, параметров окисления (продолжительность обработки, температура, режим перемешивания, концентрация реагента) остается открытым. Перспективным с точки зрения изучения физико-химических закономерностей является получение данных об эффективности окисления углеродных наноматериалов в новых реагентах. Например, данные о поведении углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон при их обработке в бихромовой кислоте полностью отсутствуют.

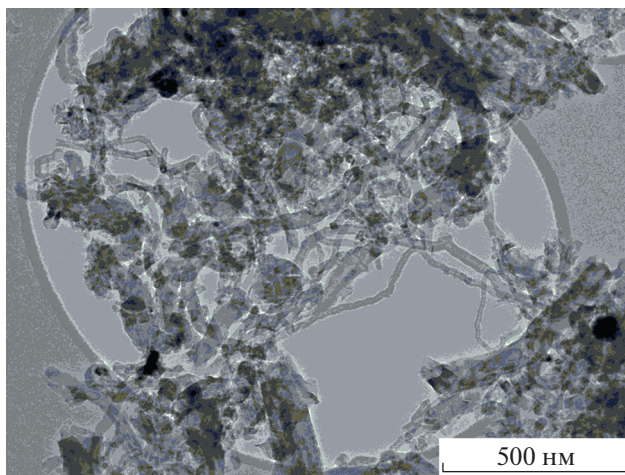


Рис. 1. Микроснимок НВУ-1, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии.

Настоящая статья посвящена исследованию химической модификации нановолокнистого углерода с целью увеличения удельной емкости суперконденсаторов. НВУ отличается от типичных многостенных углеродных нанотрубок или углеродных нановолокон тем, что он представляет собой гранулы, а не порошок. Поведение НВУ при обработке различными окислителями представляет значительный интерес с точки зрения практической реализации процесса, но данные о его использовании в суперконденсаторах полностью отсутствуют, в отличие от классических “порошковых” углеродных материалов. В задачи работы входило подбор оптимального окислителя для химической обработки НВУ, оценка выходов окисленных материалов и непосредственное определение удельной емкости электродного материала. В работе впервые использовалась обработка НВУ бихромовой кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе проводилось исследование модификации (окисления) поверхности нановолокнистого углерода (рис. 1) со структурой “вложенных конусов” (маркировка НВУ-1) с помощью химической обработки. Образец НВУ-1 синтезировали в реакторе с виброоживленным слоем каталитическим разложением метана на никелевом катализаторе, с выходом по НВУ-1 $100 \text{ г (г кат.)}^{-1}$ [23]. Удельная площадь поверхности НВУ составляла $107 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Для обработки использовали материал, который прошел через сито с размером ячейки 100 мкм . Окисление поверхности НВУ-1 проводили в разбавленных и концентрированных растворах кислот HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и HCl . Образцы обрабатывали в течение 6 ч при температуре раствора

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых образцов: исходного НВУ-1 (первая строка) и обработанного разными окислителями

Окислитель (концентрация)	Элементный состав		Потери, мас. %	Удельная емкость, Φ г ⁻¹
	Кислород, ат. %	Металл, ат. %		
–	0	Ni – 0.4	–	0.5
H ₂ SO ₄ (конц.)	0.19	Ni – 0.12	27.7	0.2
H ₂ SO ₄ (6 М)	0	Ni – 0.12	56.9	5.6
HNO ₃ (конц.)	4.34	Ni – 0.07	14.1	9.8
HNO ₃ (6 М)	0	Ni – 0.1	14.4	16.7
HNO ₃ (0.1 М)	0	Ni – 0.13	11.8	0.5
H ₂ Cr ₂ O ₇ (3.25 М)	2.69	Cr – 0.19	66.6	50.6
HCl (6 М)	1.71	Ni – 0.1	25.7	18.8

80°С. Для равномерной обработки образца в растворе смесь интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки. По завершению обработки образцы НВУ декантировали и промывали дистиллированной водой. Далее образцы сушили при 100°С в течение 12 ч.

Потери массы образца после обработки по сравнению с исходным образцом определяли путем отношения разницы массы исходного и обработанного образцов к массе исходного образца. Данная характеристика во многом соотносится с эффективностью окисления поверхности углеродного наноматериала при воздействии кислот.

Структуру углеродных нановолокон изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM-2010, JEOL, Япония; ускоряющее напряжение 200 кВ). Энергодисперсионную спектроскопию проводили на растровом электронном микроскопе (микроскоп S-3400N, Hitachi, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (Oxford Instruments, Англия).

Качественный состав функциональных групп определяли с помощью ИК-Фурье спектрометра ФТ-801 (“СИМЕКС”, Россия).

Для расчета удельной емкости исследуемых образцов были проведены измерения методом циклической вольтамперметрии при различной скорости развертки потенциала (2, 5, 10 мВ с⁻¹). Вольтамперные кривые регистрировали с использованием потенциостата ИРС-сопрат (Россия). Для измерений использовали трехэлектродную схему. Вспомогательный электрод – Pt, электрод сравнения – Ag/AgCl (насыщенный KCl). Потенциалы в работе приведены относительно хлор-серебряного электрода Ag/AgCl. Удельную емкость исследуемых углеродных материалов определяли по формуле:

$$C_{\text{уд}} = \frac{J}{vm} \quad (1)$$

где $C_{\text{уд}}$ – удельная емкость, Φ г⁻¹; J – сумма катодного и анодного токов ($J = J_{\text{к}} + J_{\text{а}}$) при 500 мВ, мА; m – масса материала, г; v – скорость развертки, мВ с⁻¹.

В качестве индикаторного электрода использовали модифицированный НВУ-1, подготовленный по следующей методике. Образец НВУ-1 смешивали с 10–15%-й ацетиленовой сажи (Alfa Aesar, Россия), отбирали 0.01 г полученного композита и смешивали с 10%-м вазелинового масла (Россия) до пастообразного состояния. Полученную массу равномерно наносили на графитовый электрод ($S = 1 \text{ см}^2$). Далее электроды погружали в 3.5 М раствор серной кислоты и с помощью прямой вольтамперметрии регистрировали циклические вольтамперные кривые при изменении электрического потенциала на рабочем электроде от 0 до 1 В.

ОБСУЖДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Обработка углеродных наноматериалов в большинстве случаев приводит к значительным потерям массы, поскольку они хорошо окисляются вплоть до разрыва С–С-связей, как правило, с образованием СО или СО₂. По данным выходов материала после обработки (табл. 1) видно, что значения потерь варьировались в диапазоне от 11.8 до 66.6%, что в большей степени связано с окислением исходного материала, при этом наибольшие потери массы наблюдались при обработке в серной и бихромовой кислотах. Несмотря на то что при обработке 6 М серной кислотой происходит значительная потеря материала (59.6%), удельная емкость НВУ-1 сильно не отличается. Интересны значения потерь массы после обработки НВУ-1 в HNO₃ (конц.) и HNO₃ (6 М). Потери были практически одинаковыми, но в то же время по данным энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) образец, обработанный кон-

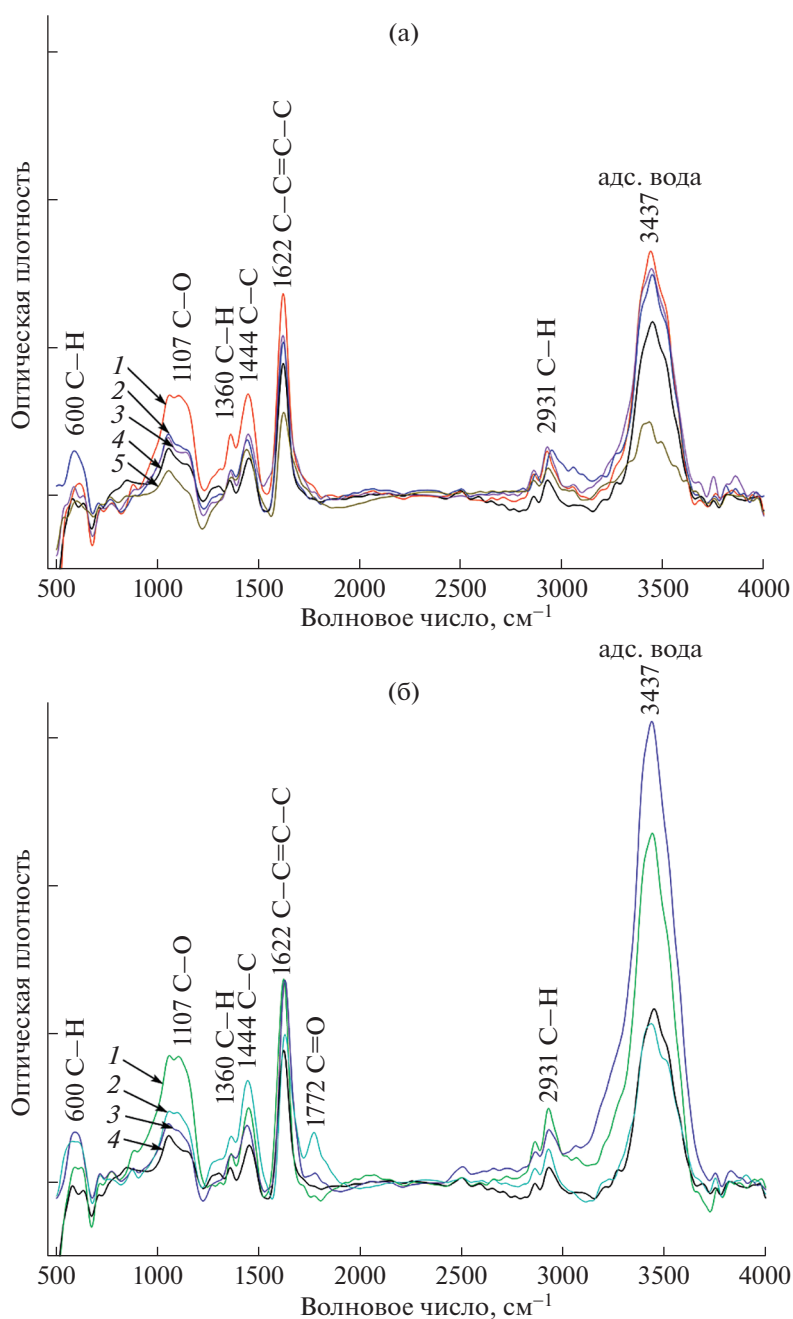


Рис. 2. ИК-Фурье спектры исходного образца НВУ-1 и образцов химически обработанного НВУ-1: (а) HNO_3 (6 М) – 1; H_2SO_4 (6 М) – 2; HNO_3 (0.1 М) – 3; исходный НВУ-1 – 4; H_2SO_4 (конц.) – 5; (б) HCl (6 М) – 1; $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3.25 М) – 2; HNO_3 (конц.) – 3; исходный НВУ-1 – 4.

центрированной HNO_3 , содержал кислорода 4.34 ат. %, а второй образец – 0 ат. % соответственно. Стоит предположить, что обработка в разбавленной азотной кислоте скорее способствует переходу поверхностных слоев разупорядоченного углерода в раствор и удалению при отмывке, в то время как обработка в концентрированной кислоте более способствует окислению поверхности материала без значительной эрозии.

При анализе результатов энергодисперсионной спектроскопии можно заметить, что в некоторых обработанных образцах НВУ-1 кислород либо отсутствует, либо присутствует в очень малых количествах (табл. 1). Данное явление связано с тем, что с поверхности углеродного материала вытравливается часть разупорядоченного углерода, образующегося в результате обработки. Наличие же кислорода указывает на присутствие

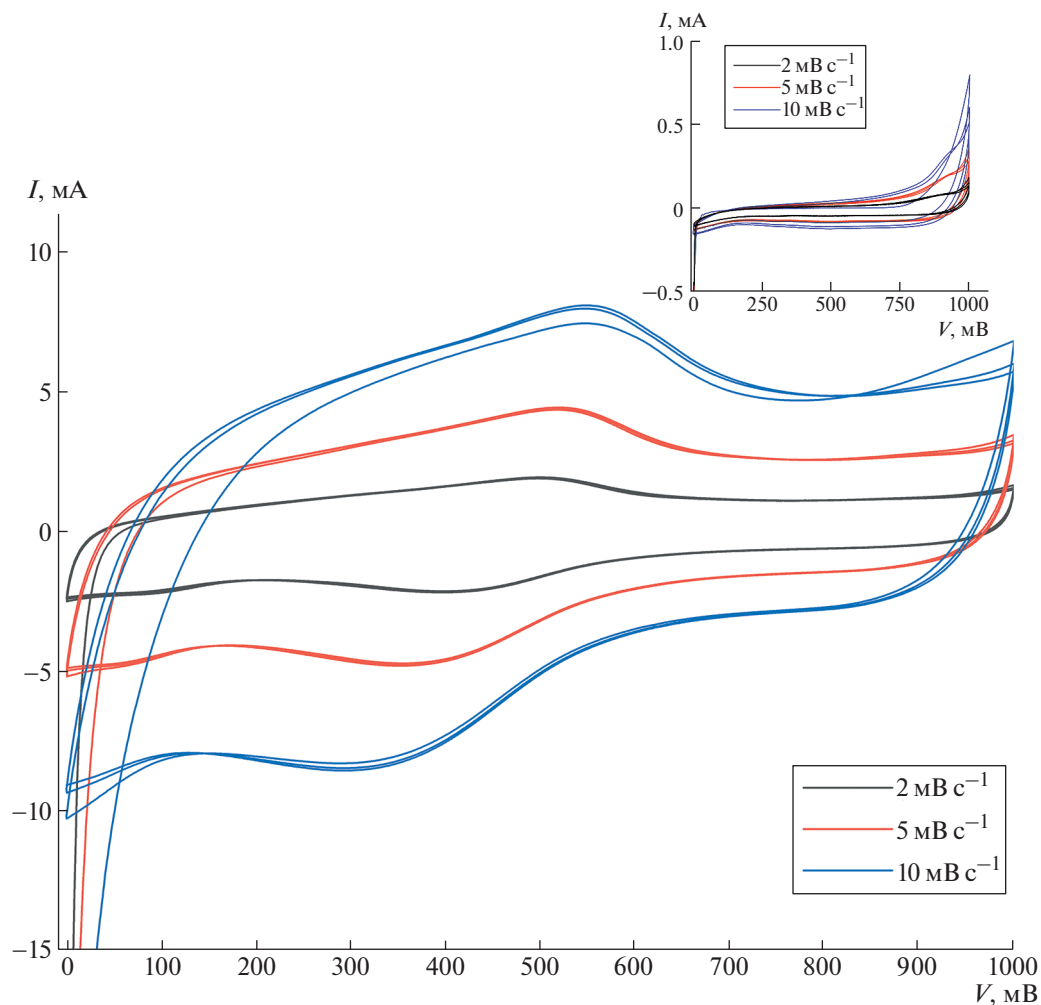


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы НВУ-1, обработанного в $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3.25 М), полученные в сернокислом электролите (3.5 М раствор H_2SO_4) при различных скоростях развертки по трехэлектродной схеме (на вставке представлены ЦВА исходного образца НВУ-1).

различных функциональных групп. Так, например, для образца, обработанного в $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3.25 М), потери массы которого наибольшие, содержание кислорода составило ~ 2.6 ат. %. Для образцов, обработанных в HNO_3 (конц.), содержание кислорода наибольшее и составляет ~ 4.5 ат. %. Согласно данным ЭДС в образцах НВУ до и после обработки содержался никель (за исключением образца, обработанного в $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). В составе исходного НВУ-1 содержалось 0.4 ат. % Ni, который представлен наночастицами катализатора, используемого для синтеза материала. Все виды обработки приводили к снижению содержания никеля в материале как результат его взаимодействия с кислотами, но полное удаление не достигалось. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), частицы никеля покрыты углеродным чехлом. При обработке кислотами

этот чехол окисляется и делает металлические частицы доступными для окисления.

Кроме того, наличие функциональных групп, образовавшихся на поверхности модифицированного материала, определяли с помощью ИК-Фурье спектроскопии. На рис. 2 показан сложенный ИК-Фурье спектр образца обработанного в $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3.25 М), который показывает четыре основные полосы поглощения при 1107, 1360, 1622 и 1772 cm^{-1} , соответствующие колебаниям групп $\text{RCO}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}/\text{OH}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ соответственно. Результаты ИК-Фурье спектроскопии подтверждают, что полученный образец содержит различные функциональные группы.

Наибольшее значение удельной емкости, рассчитанной по данным циклических вольтамперограмм (рис. 3), получено для образца, обработанного в бихромовой кислоте в течение 6 ч (59.5 Ф г^{-1}). Это значение удельной емкости сопоставимо со

значениями, полученными на оксидах графита [24]. В то же время содержание кислорода в оксидах графита было достаточно высоким (37–38 мас. %) и существенно выше по сравнению с модифицированным НВУ, исследуемым в данной работе. На рис. 3 видно, что на вольтамперной кривой наблюдаются участки фарадеевского тока, возникающие за счет наличия активного кислорода на поверхности НВУ-1. На кривых присутствует пик в области 510–530 мВ, соответствующий редокс-процессам трансформации функциональных групп $-\text{CNO} \leftrightarrow -\text{CON}$ [25].

Ранее было показано [9, 26], что при химической модификации на поверхности углеродных материалов образуются кислородсодержащие группы, выступающие в роли активных центров. Согласно [27] карбоксильные и карбонильные группы преимущественно вносят вклад в псевдоемкостные процессы. В то время как гидроксильные группы в значительной мере не оказывают такого влияния. То есть увеличение числа поверхностных кислородсодержащих групп при химической модификации способствует повышению удельной емкости нановолокнистого углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что химическая обработка приводит к существенному окислению нановолокнистого углерода и значительным потерям (14–67 мас. %), но не всегда ведет к росту его удельной емкости. Установлено, что при модификации НВУ-1 наибольшая потеря массы происходит при использовании в качестве окислителя 3.25 М раствора $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Данный образец обладает наибольшей удельной емкостью. Установлено, что повышение удельной емкости при обработке нановолокнистого углерода, главным образом, связано с участием функциональных групп в окислительно-восстановительных процессах.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F.* // J. Power Sources. 2006. V. 157. № 1. P. 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
2. *Yang Z., Tian J., Yin Z., Cui C., Qian W., Wei F.* // Carbon. 2019. V. 141. P. 467–480. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.010>
3. *Azwar E., Mahari W.A.W., Chuah J.H., Vo D.V.N., Ma N.L., Lam W.H., Lam S.S.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 45. P. 20811–20821. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.111>
4. *Deng L., Zhong W., Wang J., Zhang P., Fang H., Yao L., Liu X., Ren X., Li Y.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 228. P. 398–406. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.099>
5. *Pan H., Li J., Feng Y.P.* // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 5. № 3. P. 654–668. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9508-2>
6. *Du J., Liu L., Wua H., Chen A.* // Nanoscale. 2019. V. 11, № 47. P. 22796–22803. <https://doi.org/10.1039/C9NR07428G>
7. *Zhou H., Zhi X., Zhai H.J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 39. P. 18339–18348. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.168>
8. *Bannov A.G., Varentsov V.K., Chukanov I.S., Gorodilova E.V., Kuvshinov G.G.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2012. V. 48. № 2. P. 199–206. <https://doi.org/10.1134/S2070205112020037>
9. *Uvarov N.F., Mateyshina Y.G., Ulihin A.S., Yusin S.I., Varentsova V.I., Varentsov V.K.* // ECS Trans. 2010. V. 25. № 21. P. 11. <https://doi.org/10.1149/1.3299286>
10. *Aslam M.M.A., Kuo H.W., Den W., Usman M., Sultan M., Ashraf H.* // Sustain. 2021. V. 13. № 10. P. 1–54. <https://doi.org/10.3390/su13105717>
11. *Suri A., Yadav S.K., Dasari A.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. № 24. P. 10775–10781. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0289-6>
12. *Kolacyak D., Ihde J., Merten C., Hartwig A., Lommatzsch U.* // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 359. № 1. P. 311–317. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.069>
13. *Naseh M.V., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., Pourfayaz F., Alizadeh O., Maghrebi M.* // Carbon. 2010. V. 48. № 5. P. 1369–1379. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.027>
14. *Xia W., Jin C., Kundu S., Muhler M.* // Carbon. P2009. V. 47. № 3. P. 919–922. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.12.026>
15. *Bannov A.G., Uvarov N.F., Ukhina A.V., Chukanov I.S., Dyukova K.D., Kuvshinov G.G.* // Carbon. 2012. V. 50. № 3. P. 1090–1098. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.018>
16. *Senokos E., Rana M., Santos C., Marcilla R., Vilatela J.J.* // Carbon. 2019. V. 142. P. 599–609. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.082>
17. *Khantimerov S.M., Togulev P.N., Kukovitsky E.F., Lyadov N.M., Suleimanov N.M.* // J. Nanotechnol. 2016. V. 2016. P. 1–5. <https://doi.org/10.1155/2016/8034985>
18. *Bannov A.G., Uvarov N.F., Shilovskaya S.M., Kuvshinov G.G.* // Nanotechnol. Russia. 2012. V. 7. № 3–4. P. 167–177. <https://doi.org/10.1134/S1995078012020048>
19. *Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Bataev I.A.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 3. P. 3212–3217. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146>
20. *Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkharev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solov'ev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G.* // Nanotechnol. Russia. 2013. V. 8. № 3–4.

- P. 191–198.
<https://doi.org/10.1134/S1995078013020109>
21. Chawla S., Rawal R., Pundir C.S. // *J. Biotechnol.* 2011. Vol. 156. № 1. P. 39–45.
<https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2011.08.008>
22. Lin T., Bajpai V., Ji T., Dai L. // *Australian J. Chem.* 2003. V. 56. № 7. P. 635–651.
<https://doi.org/10.1071/CH02254>
23. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Kuvshinov D.G. // *Catal. Today.* 1998. V. 42. № 3. P. 357–360.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00115-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00115-1)
24. Bannov A.G., Timofeeva A.A., Shinkarev V.V., Dyukova K.D., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Yusin S.I. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2014. V. 50. № 2. P. 183–190.
<https://doi.org/10.1134/S207020511402004X>
25. Kobets A.A., Iurchenkova A.A., Asanov I.P., Okotrub A.V., Fedorovskaya E.O. // *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2019. V. 256. № 9. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201800700>
26. Shibaev A.A., Yusin S.I., Maksimovskii E.A., Ukhina A.V., Bannov A.G. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 5. P. 793–745.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216050098>
27. Li L.X., Li F. // *New Carbon Mater.* 2011. V. 26. № 3. P. 224–228.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(11\)60078-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(11)60078-4)

CHEMICALLY TREATED NANOFIBER CARBON MATERIALS FOR SUPERCAPACITORS

A. E. Brester^{a#}, V. V. Golovakhin^a, O. N. Novgorodtseva^{a,b}, N. I. Lapekin^a, A. A. Shestakov^a, A. V. Ukhina^b, I. Yu. Prosanov^b, E. A. Maksimovskii^c, M. V. Popov^{a,d}, and A. G. Bannov^a

^a Novosibirsk State Technical University, 630087 Novosibirsk, Russian Federation

^b Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630128 Novosibirsk, Russian Federation

^c Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

^d N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

[#] E-mail: brester94@gmail.com

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 27.10.2021

Nanofiber carbon obtained by catalytic decomposition of methane in a vibro-fluidized bed reactor was chemically treated to increase the specific capacity in supercapacitors. Transmission electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, FTIR spectroscopy, cyclic voltammetry were used to study the material. The material was processed in various media (H₂SO₄, HNO₃, H₂Cr₂O₇, HCl) at 80°C for 6 h. It was found that chemical treatment led to a significant weight loss (14–67 wt. %) and oxidation of the material. Treatment in dilute nitric acid rather promoted the transition of surface layers of disordered carbon into solution and removal during washing, while treatment in concentrated acid was more conducive to oxidation of the surface of the material. The highest specific capacity (50.6 F g⁻¹ at 2 mV s⁻¹) was achieved in 3.5 M H₂SO₄ electrolyte when processing nanofibrous carbon in H₂Cr₂O₇.

Keywords: carbon nanofibers, multi-walled carbon nanotubes, supercapacitors, cyclic voltammetry