

УДК 544.77:544.636

Сименюк Галина Юрьевна, к.х.н.

(ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово)

Пузынин Андрей Владимирович, к.х.н.

(ФИЦ УУХ СО РАН, КузГТУ, г. Кемерово)

Нетребенко Павел Александрович, магистрант

(КемГУ, г. Кемерово)

Simenyuk Galina, candidate of chemical sciences

(FRC CCC SB RAS, Kemerovo)

Puzynin Andrey, candidate of chemical sciences

(FRC CCC SB RAS, KuzSTU, Kemerovo)

Netrebenko Pavel, undergraduate

(KemSU, Kemerovo)

МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

METAL-CARBON NANOCOMPOSITE AS PROSPECTIVE ELECTRODE MATERIALS FOR SUPERCAPACITORS

Аннотация

Получены наноконпозиты Au/C, Ag/C, Pt/C, Cu/C и изучены их электрохимические свойства. Показано, что введение благородных металлов в состав электродных материалов приводит к увеличению емкости и уменьшению внутреннего сопротивления ячеек суперконденсаторов.

Abstract

Nanocomposites Au/C, Ag/C, Pt/C, Cu/C have been prepared and their electrochemical properties were studied. It has been shown that the introduction of precious metals in electrode materials results in increase in capacitance and decrease in internal resistance of supercapacitor cells.

Наноконпозиты (НК) на основе нанопористых углеродных материалов (НПУМ), наполненных наноразмерными частицами металлов, находят широкое применение в качестве катализаторов, сенсоров, электродных материалов. Особый интерес представляет использование данных материалов в системах сохранения, преобразования и передачи энергии, например в качестве электродного материала суперконденсаторов (СК) [1-6] или электрокатализаторов в топливных ячейках [7-9]. В качестве электродных материалов СК, накапливающих энергию за счет двойного электрического слоя, используют различные углеродные материалы: активированный

уголь, нанотрубки, нановолокна, графен, луковичный углерод и др. [10-12]. Вследствие низкой себестоимости, высокой удельной поверхности и доступности наиболее широко для этих целей применяют различные активированные угли. Однако активированный уголь имеет недостаточно высокую электропроводность, что ограничивает его применение в системах, где необходима высокая мощность [13-14]. Нанесение на поверхность углеродного материала монослоя металлов должно способствовать уменьшению внутреннего сопротивления ячеек, временной постоянной, а, следовательно, приводить к увеличению емкости и мощности ячеек СК. Однако процесс декорирования поверхности углеродной матрицы наночастицами наполнителя сопровождается блокировкой пор матриц, в результате значительно снижается удельная поверхность и объем пор [1,2,15], что приводит к уменьшению емкости. Для решения данной проблемы необходимо оптимизировать условия получения и составы композитов, чтобы достичь максимально возможной степени покрытия поверхности углеродных материалов металлами при минимизации закупорки пор.

В настоящей работе разработаны методики получения металлоуглеродных нанокompозитов на основе НПУМ [16], получаемого карбонизацией смеси гидрохинона и фурфурола в ФИЦ УУХ СО РАН, наполненного наночастицами благородных металлов (Au, Ag, Pt) или меди. Параметры пористой структуры исходного углеродного материала: удельная поверхность $2874 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $3,7 \text{ см}^3/\text{г}$, в том числе объем микропор $0,48 \text{ см}^3/\text{г}$. Нанокompозиты Au/C и Ag/C получали восстановлением растворов прекурсоров HAuCl_4 или AgNO_3 непосредственно углеродной матрицей без введения дополнительных восстанавливающих веществ. Нанокompозиты Pt/C и Cu/C получали восстановлением растворов прекурсоров (H_2PtCl_6 и CuSO_4) гидразином. Содержание металлической фазы в НК 1 масс. %.

НК охарактеризованы комплексом взаимодополняющих физико-химических методов исследования: порошковая рентгеновская дифракция (ДИФРЕЙ 401), малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (КРМ-1), сорбтометрия (ASAP2000 Micrometrics). Электрохимические измерения проводили с помощью прибора Parstat 4000: циклическая вольтамперометрия (ЦВА) при скоростях сканирования потенциала 5-300 мВ/с в потенциальном окне от -1 В до +1В; гальваностатический заряд/разряд (ГСЗР) при токах зарядки/разрядки 1-64 мА и времени заряда/разряда $5 \div 50$ с; импедансометрия при синусоидальном токе с частотой 0,01-10000 Гц). В качестве электролита использовали 30% раствор гидроксида калия. Методики измерений представлены в работах [1,17-19].

Для нанокompозитов Au/C, Ag/C и Pt/C на дифрактограммах наблюдаются рефлексы только соответствующей металлической фазы; других соединений металлов не обнаружено. Для нанокompозитов Cu/C дифрактограммы имеют сложный вид, так как металлическая медь частично окисляется до оксидов одно- и двухвалентной меди.

Основное внимание в работе уделялось исследованию электрохимических характеристик нанокompозитных электродов для оценки возможности их практического применения в производстве СК. На рис. 1 представлены кривые ЦВА асимметричных электрохимических ячеек СК с рабочими электродами на основе: а) Au/C; б) Ag/C; в) Cu/C; г) Pt/C и противоэлектродом (НПУМ). Для сравнения приведены кривые ЦВА симметричной ячейки с двумя электродами на основе исходного НПУМ (рис. 1. д).

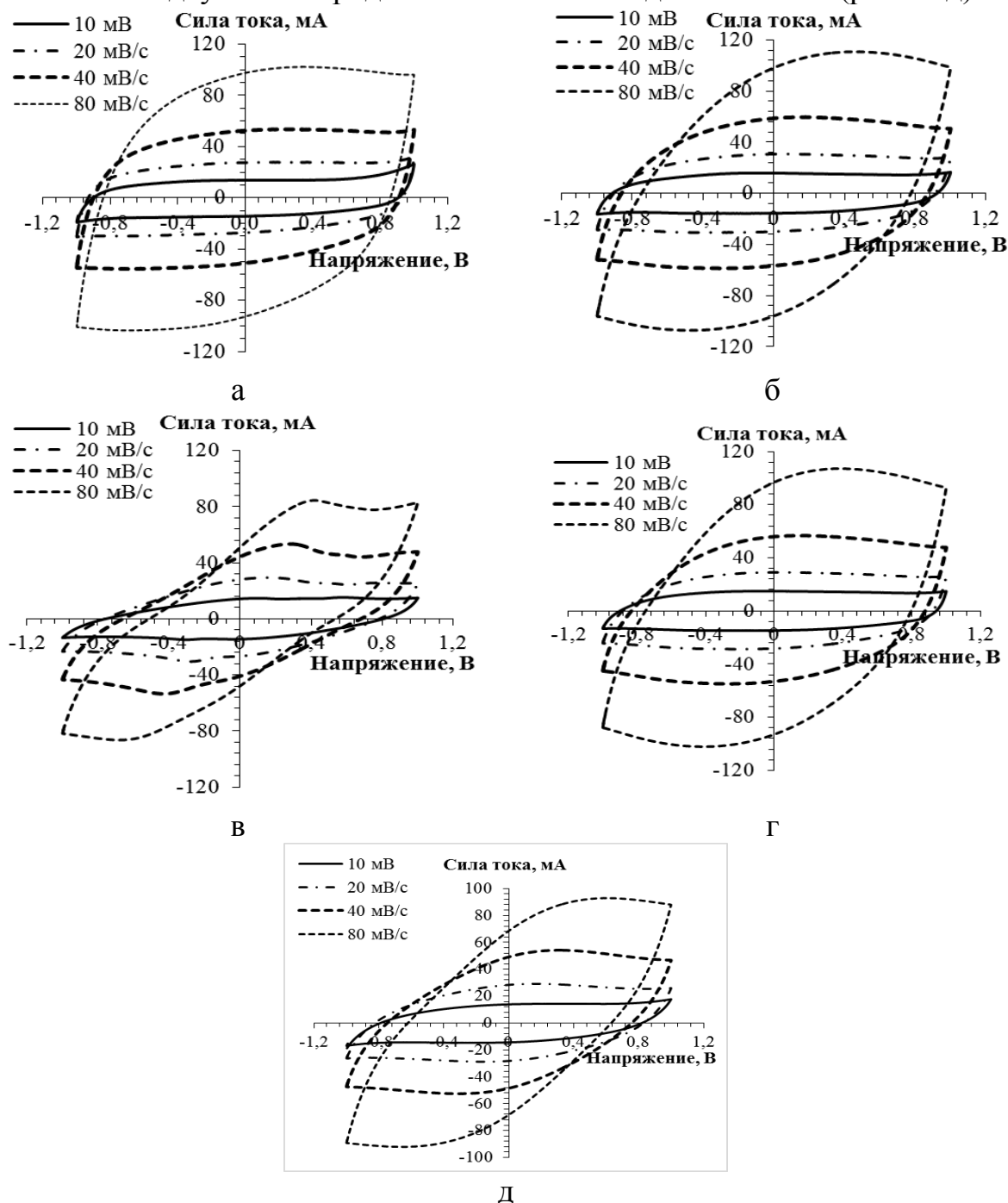


Рис. 1. Кривые ЦВА асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе нанокompозитов Au/C (а); Ag/C (б); Cu/C (в); Pt/C (г) и симметричной ячейки с электродами на основе НПУМ (д).

По площади, ограниченной кривыми ЦВА, определяли емкость ячеек СК. На рис. 2. представлены зависимости емкости ячеек от скорости сканирования потенциала. Видно, что наиболее высокая емкость наблюдается при использовании нанокompозитных электродов Au/C и Ag/C, особенно при высоких скоростях сканирования. Самая низкая емкость при использовании нанокompозитных электродов Cu/C.

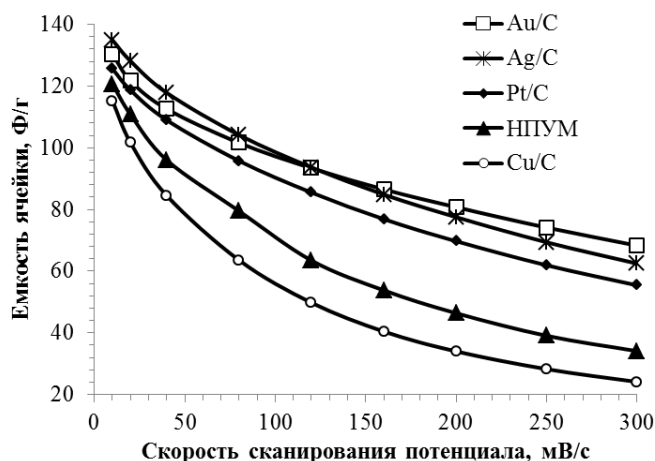


Рис. 2. Зависимости емкости ячеек от скорости развертки потенциала.

На рис. 3 приведены характерные заряд-разрядные кривые исследуемых систем. В таблице приведены рассчитанные значения внутреннего сопротивления и емкости ячеек по ГСЗР-кривым при постоянной силе тока 5 мА и времени заряда-разряда, равном 50 с.

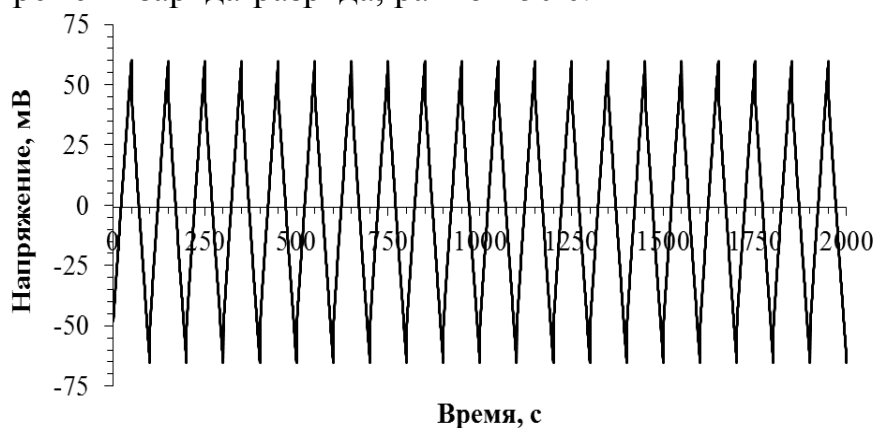


Рис. 3. Кривые ГСЗР асимметричной ячейки с рабочим электродом Au/C ($I=5$ мА, время заряда-разряда – 50 с)

Результаты исследования НК методом электрохимической импедансной спектроскопии: годографы импеданса (диаграммы Найквиста) и зависимости фазового угла от частоты (диаграммы Боде) для всех исследованных систем представлены на рис. 4 и 5.

Установлено, что данные импедансометрии согласуются с данными ЦВА и ГСЗР. Наиболее высокая емкость и наименьшее внутреннее сопротивление наблюдается для нанокompозитов Au/C и Ag/C.

Таблица. Значения емкости и внутреннего сопротивления ячеек, рассчитанные методом ГСЗР

Электродный материал	Внутреннее сопротивление, Ом	Емкость ячейки, Ф/г
Au/C	3,8	74
Ag/C	4,8	70
Pt/C	5,2	65
Cu/C	18,2	53
НПУМ	13,4	62

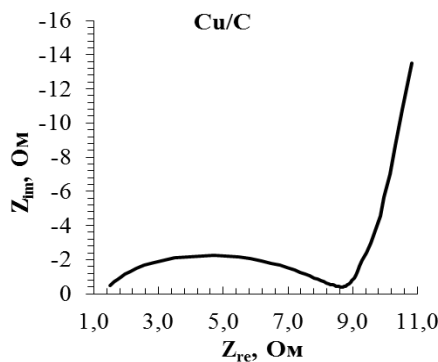
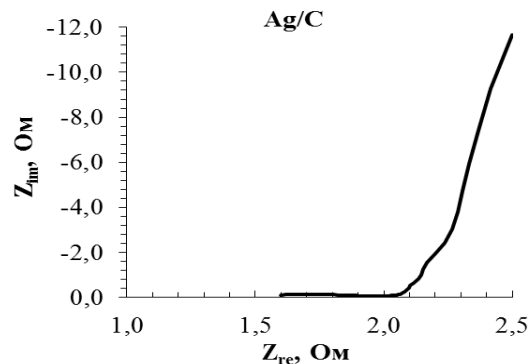
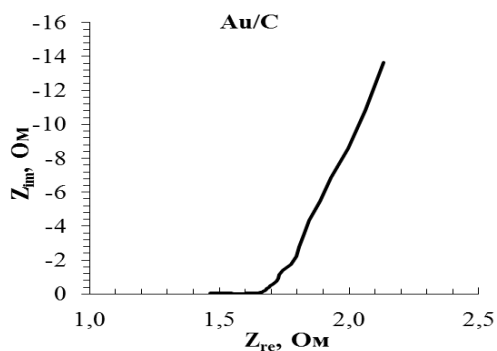
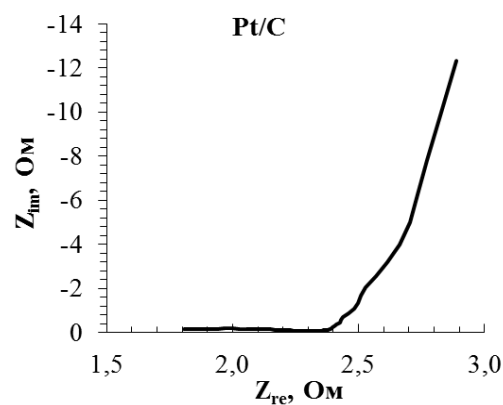
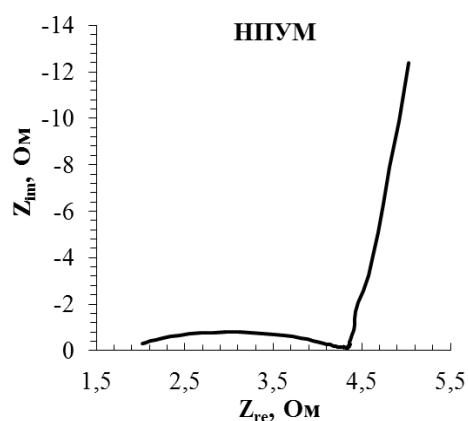


Рис. 4. Диаграммы Найквиста симметричной СК с электродами на основе НПУМ и асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе нанокompозитов Pt/C, Au/C, Ag/C, Cu/C и противоэлектродами на основе НПУМ.

Наличие максимумов в высокочастотной области для симметричной ячейки с НПУМ и асимметричной ячейки с Cu/C (рис. 4 и 5) наблюдается вследствие протекания окислительно-восстановительных процессов (псевдоемкости), которые для НПУМ обусловлены наличием кислородсодержащих поверхностных функциональных групп (карбокислых, карбонильных, гидроксильных), для композита Cu/C – преимущественно взаимопревращениями соединений меди в степенях окисления 0; +1 и +2.

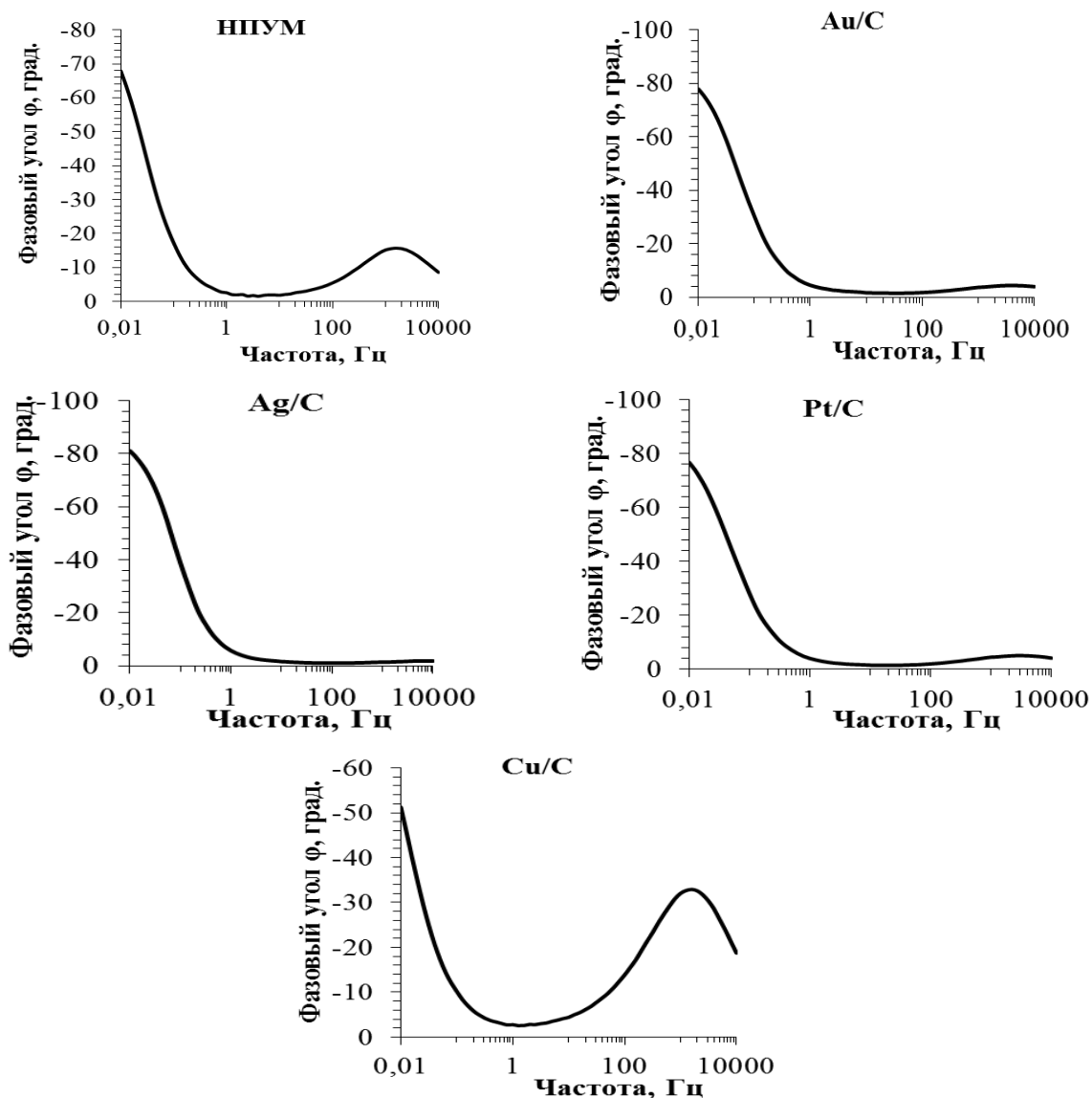


Рис. 5. Диаграммы Бode симметричной ячейки СК с электродами на основе НПУМ и асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе нанокompозитов и противоэлектродами на основе НПУМ.

Представляет интерес дальнейшее исследование НК Ag/C, которые практически не уступают по емкостным характеристикам НК на основе Au/C, но гораздо дешевле. Емкость асимметричных ячеек с композитными электродами Ag/C и Au/C при скорости сканирования 40÷300 мВ/с в 1,4÷2,2 раза выше, чем для симметричных ячеек с НПУМ. Также необходимо продолжать исследования систем Cu/C, так как при оптимизации условий можно не только сохранить высокую емкость двойного электрического слоя матрицы НПУМ, но и повысить псевдоемкость, что должно привести к увеличению общей емкости электродов СК на их основе.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН. Авторы выражают благодарность д.х.н. Барнакову Ч.Н. и к.х.н. Самарову А.В. за предоставленные образцы НПУМ.

Список литературы

1. Simenyuk G.Y. Highly porous carbon materials filled with gold and manganese oxide nanoparticles for electrochemical use / G.Y. Simenyuk, Y.A. Zakharov, N.V. Pavelko, V.G. Dodonov, V.M. Pugachev, A.V. Puzynin, T.S. Manina, C.N. Barnakov, Z.R. Ismagilov // *Catalysis Today*. – 2015. – V. 249. – P. 220-227.
2. Simenyuk G.Y. Ultrasonic Assisted Fabrication of Nanocomposite Electrode Materials Au/C for Low-Voltage Electronics / G.Y. Simenyuk, Y.A. Zakharov, A.V. Puzynin, A.A. Vladimirov, N.V. Ivanova, V.M. Pugachev, V.G. Dodonov, C.N. Barnakov, T.S. Manina, Z.R. Ismagilov // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2016. – V. 31. – No.6. – P. 739-744.
3. Сименюк Г.Ю. Синтез и свойства электродов суперконденсаторов на основе пористого углеродного материала, содержащего наночастицы золота / Сименюк Г.Ю., Манина Т.С., Пузынин А.В., Барнаков Ч.Н., Захаров Ю.А., Козлов А.П., Исмагилов З.Р. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2015. – Т. 23. – № 2. – С. 157-162.
4. Spanakis E. Effect of gold and silver nanoislands on the electrochemical properties of carbon nanofoam / E. Spanakis, M. Pervolaraki, J. Giapintzakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, D. Vernardou // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 111. – P. 305-313.
5. Chaudhari K.N. Synthesis and supercapacitor performance of Au-nanoparticle decorated MWCNT / K.N. Chaudhari, S. Chaudhari, J.-S. Yu // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2016. – V. 761. – P. 98-105.
6. Yu Z. Electrodeposition of gold nanoparticles on electrochemically reduced graphene oxide for high performance supercapacitor electrode materials / Z. Yu, S. Sun, M. Huang // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2016. – V. 11. – P. 3643-3650.
7. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications. (ed. J. Zhang). – London: Springer, 2008. – 1137 p.

8. Bagotsky V.S. Electrochemical power sources: batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors / V.S. Bagotsky, A.M. Skundin, Y.M. Volkovich. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2015. – 372 p.
9. Geraldes A.N. Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation / A.N. Geraldes, D.F. Da Silva, E.S. Pino, J.C.M. Da Silva, R.F.B. De Souza, P. Hammer, E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, M.C. Dos Santos // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 111. – P. 455-465.
10. Yu A. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications / A. Yu, V. Chabot, J. Zhang. – Boca Raton: CRC Press. Taylor & Francis Group, 2013. – 348 p.
11. Tingting Y. Nitrogen and sulphur-functionalized multiple graphene aerogel for supercapacitors with excellent electrochemical performance / Y. Tingting, L. Ruiyi, L. Xiaohuan, L. Zaijun, G. Zhiguo, W. Guangli, L. Junkang // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V.187. – P. 143-152.
12. Gu W. Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene / W. Gu, G. Yushin // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. – 2013. – V.3. – P. 424-473.
13. Jäckel N. Comparison of carbon onions and carbon blacks as conductive additives for carbon supercapacitors in organic electrolytes / N. Jäckel, D. Weingarh, M. Zeiger, M. Aslan, I. Grobelsek, V. Presser // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 272. – P. 1122-1133.
14. Weingarh D. Carbon additives for electrical double layer capacitor electrodes / D. Weingarh, D. Cericola, F.C.F. Mornaghini, T. Huckle, R.Kötz // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 266. – P. 475-480.
15. Захаров Ю.А. Наноструктурированные композиты на основе высокопористых углеродных матриц, наполненных золотом / Ю.А. Захаров, Г.Ю. Сименюк, В.М. Пугачев, В.Г. Додонов, Н.В. Павелко, Т.С. Манина, Ч.Н. Барнаков // *Российские нанотехнологии*. – 2015. – Т. 10. – № 5-6. – С. 51-61.
16. Барнаков Ч.Н. Структурные особенности мезопористых углеродных материалов, синтезированных щелочной карбонизацией смесей фенол - фурфурол и гидрохинон – фурфурол / Ч.Н. Барнаков, А.В. Самаров, Н.В. Шикина, Д.Г. Якубик // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2015. – Т. 23. – № 2. – С. 219-223.
17. Burke A. Testing of electrochemical capacitors: Capacitance, resistance, energy density, and power capability / A. Burke, M. Miller // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55. – P. 7538-7548.
18. Yoo, H.D. Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors / H.D. Yoo, J.H. Jang, J.H. Ryu, Y. Park, S.M. Oh // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V.267. – P. 411-420.

19. Стевич З. Упрощенный метод измерений при исследовании суперконденсаторов / З. Стевич, М. Райчич-Вуясинович, З. Стоилькович // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2002. – № 4—5. – С. 19-20.