

УДК 620.93; 620.91

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
НАПОЛНЕННЫХ ГИДРОКСИДОМ МЕТАЛЛА  
В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА**

*А. В. Пузынин, А. В. Самаров, А. Н. Воронай, А. П. Козлов, Ч. Н. Барнаков, З. Р. Исмагилов*

**INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF HIGHLY POROUS CARBON  
MATERIALS WITH METAL HYDROXIDE TO PRODUCE COMPOSITED ELECTRODES  
WITH A HIGH CAPACITY**

*A. V. Puzynin, A. V. Samarov, A. N. Voropay, A. P. Kozlov, Ch. N. Barnakov, Z. R. Ismagilov*

*При поддержке проекта 24.51 программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Научные основы получения новых углеродных наноматериалов для хранения химической и электрической энергии».*

В работе показана возможность увеличения емкостных характеристик композитных электродов Ni(OH)<sub>2</sub>/C, синтезированных на основе высокопористого углеродного материала (ВПУМ). Известно, что введение Ni(OH)<sub>2</sub> в углеродные материалы приводит к увеличению емкости.

The paper shows the possibility of increasing the capacity characteristics of composite electrodes Ni(OH)<sub>2</sub>/C, synthesized on the basis of a highly porous carbon material (HPCM). It is known that the introduction of Ni(OH)<sub>2</sub> in the carbon materials results in increased capacity.

**Ключевые слова:** суперконденсатор, углеродный материал, метод циклической вольтамперометрии.

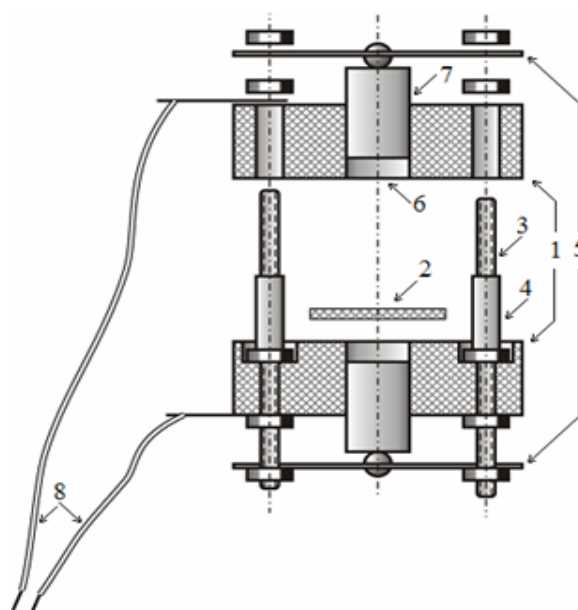
**Keywords:** supercapacitor, carbon material, cyclic voltammetry (CVs) method.

**Введение**

В работе показана возможность увеличения емкостных характеристик композитных электродов Ni(OH)<sub>2</sub>/C, синтезированных на основе высокопористого углеродного материала (ВПУМ). Известно, что введение Ni(OH)<sub>2</sub> в углеродные материалы приводит к увеличению емкости [1; 2].

**Лабораторная установка для исследования электрохимических свойств углеродных материалов и композитов на их основе**

Для измерения электрохимических свойств углеродных материалов и композитов на их основе была разработана экспериментальная ячейка СК, позволяющая использовать в качестве электролита щелочи и кислоты. Экспериментальную ячейку изготовили из фторопласта, материала, обладающего необходимыми свойствами (инертного к агрессивным средам, обладающего высокой диэлектрической способностью). В качестве электродов использовались графитовые стержни Ø 6 мм. Схема экспериментальной ячейки представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Экспериментальная ячейка СК для измерения емкости: 1 – цилиндры из фторопласта, 2 – сепаратор, 3 – шпильки, 4 – изолирующий клей, 5 – стягивающие пластины (пружинны), 6 – специальные отверстия для электродов, 7 – стальные цилиндры, 8 – провода

**Материалы и методы исследования**

Синтез ВПУМ проводили следующим образом: смесь фенола и фурфурола смешивали с эквимолярной смесью гидроксидов Na и K в соотношении 1:5 по массе; полученную смесь подвергали плавлению с последующей карбонизацией при 700 – 900<sup>0</sup> С; карбонизат отмывали водой до нейтральной среды и сушили до постоянного веса при температуре 105<sup>0</sup>С. Особенности синтеза образцов ВПУМ и исследование их свойств представлены в работах [3 – 5]. Для получения

композитных электродов ВПУМ пропитывали по влагоемкости раствором  $\text{NiCl}_2$  и выдерживали на воздухе при комнатной температуре до полного испарения воды. Затем обрабатывали раствором  $\text{NaOH}$  (в сверхстехиометрическом количестве). Концентрацию растворов подбирали с учетом объема пор, удельной поверхности углеродного материала и требуемого содержания гидроксида никеля в композите (10÷40 вес. %). Полученный композит промывали водой и высушивали под вакуумом при  $60^\circ\text{C}$  до постоянного веса.

Фазовый состав и средний размер кристаллитов гидроксида никеля оценивали по методу XRD на приборе «Дифрей 401». Массовые функции распределения неоднородностей по размерам (МФНР) рассчитывали по кривым малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Параметры пористой структуры образцов оценивали по изотермам адсорбции-десорбции азота при  $77^\circ\text{K}$  на анализаторе «ASAP 2020 Micrometrix».

Электрохимические свойства исследовали на экспериментальной лабораторной ячейке суперконденсатора (асимметричная конструкция) методом циклической вольтамперометрии (CVs) на измерительно-питающем устройстве «ИПУ-1» в интервале от -1 В до 1 В при разных скоростях развертки потенциала. В результате обработки экспериментальных данных построены вольтамперные кривые, из которых рассчитана емкость электродной ячейки по формуле (1). Из формулы (2) рассчитана емкость композитного электрода. В нашей серии экспериментов частота сканирования составляла величину 10, 20, 40 и 80 мВ/с.

$$C_{\text{яч}} = \int I(U) dU / mv \Delta V \quad (1)$$

$$1/C_{\text{яч}} = 1/C_{\text{эл}} + 1/C_0, \quad (2)$$

где:  $C_{\text{яч}}$  – емкость электродной ячейки;

$C_{\text{эл}}$  – емкость композитного электрода;

$C_0$  – емкость противоиэлектрода (Кемерит-5,

$C_0 = 348 \text{ Ф/г}$  при 10 мВ/с);

$m$  – масса композитного электрода (0.01 г);

$v$  – скорость сканирования (В/с);

$\Delta V$  – окно потенциала (2 В);

$\int I(U) dU$  – площадь ограниченная CVs-кривой (А×В).

### Результаты работы и обсуждение

Удельная поверхность ( $S_{\text{сп}}$ ) ВПУМ по БЭТ и общий объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) углеродного материала составили  $\sim 2900 \text{ м}^2/\text{г}$  and  $3,7 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. На микро-

фотографии ВПУМ (рис. 2) отчетливо видны структурные фрагменты размером до нескольких нм.

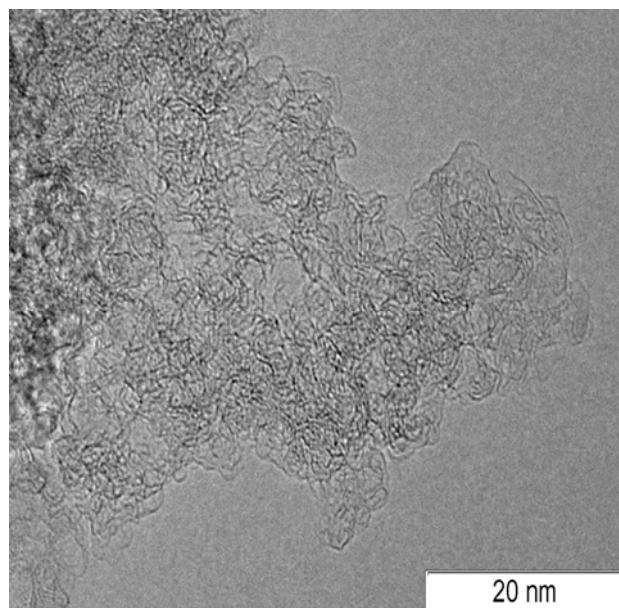


Рис. 2. Микрофотография ВПУМ, отснятая с помощью ПЭМ

Рентгенограмма композита представлены на рис. 3а. Установлено, что в композите присутствуют анизометричные, пластинчатые кристаллиты  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , со средними размерами 24 нм, оцененным по рефлексу 100 ( $42^\circ$ ) вдоль пластинок; и менее 4 нм по направлениям 101 ( $49^\circ$ ) и 110 ( $67^\circ$ ). Анализ МФНР (рис. 3б) показал, что для композита 40%  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ВПУМ и ВПУМ характерно большое количество неоднородностей с узким распределением по размерам (до 10 нм).

Вольтамперные кривые исследуемых композитных электродов (рис. 4) демонстрируют псевдоемкостное поведение: форма области, ограничиваемой CVs-кривыми, в значительной степени отклоняется от прямоугольной за счет формирования отчетливых пиков тока в области потенциалов от -0,55 до 0,45 В. Емкость композитного электрода складывается из емкости двойного электрического слоя ДЭС (вклад углеродного материала) и псевдоемкости (вклад гидроксида никеля).

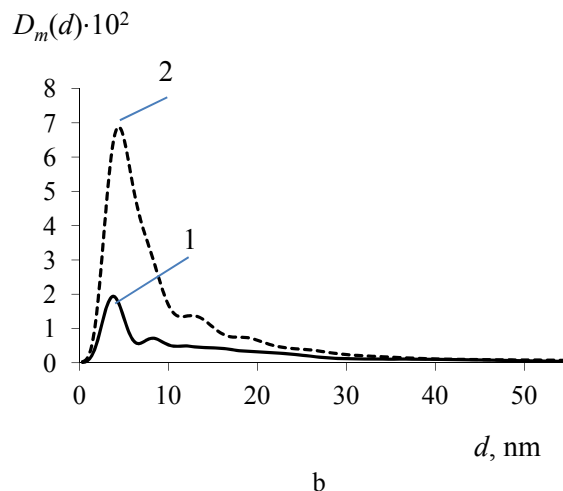
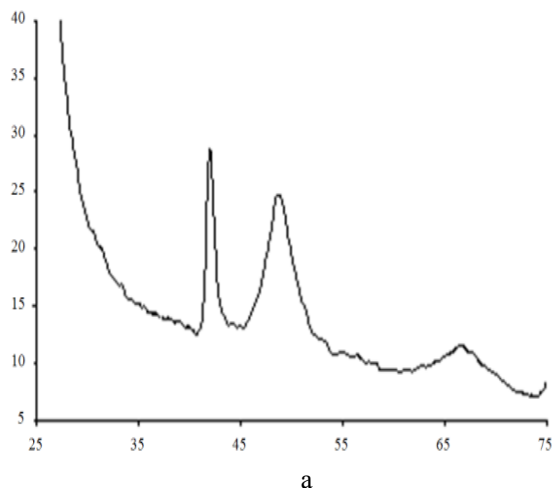


Рис. 3. Рентгенографические исследования: а) дифрактограмма композита 40%  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – ВПУМ; б) МФНР в нанометровой области. 1 – ВПУМ; 2 – композит

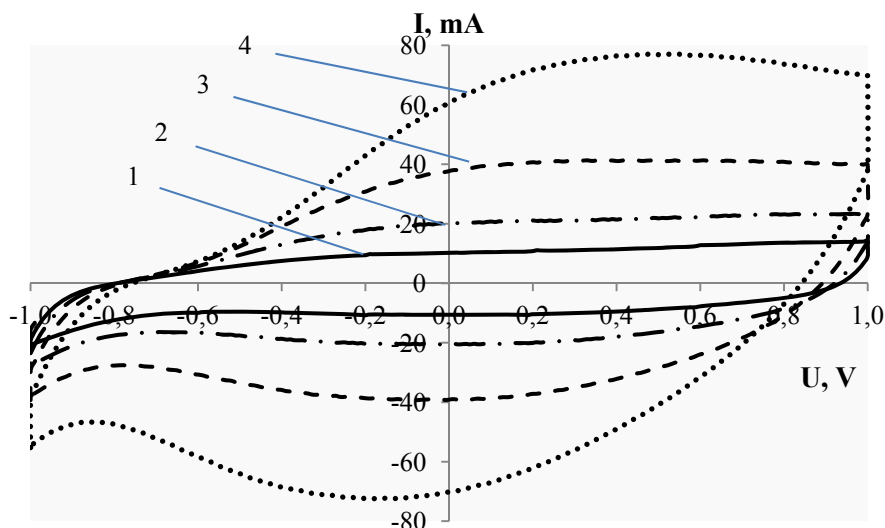


Рис. 4. CVs композита при различных скоростях сканирования потенциала: 1 – 10 мВ/с; 2 – 20 мВ/с; 3 – 40 мВ/с; 4 – 80 мВ/с

Введение 40 % Ni(OH)<sub>2</sub> в состав композита приводит к уменьшению в 2 раза  $S_{sp}$  и  $V_{\Sigma}$  (особенно микропор), что способствует уменьшению практически в 2 раза вклада емкости ДЭС, обусловленной ВПУМ. Гидроксид никеля в результате фарадеевских процессов компенсирует эти потери, а в некоторых случаях и заметно увеличивает емкость композитного электрода по сравнению с емкостью ВПУМ за счет вклада псевдоемкости. Емкость композитного электрода при 10 мВ/с, рассчитанная по CVs, составила 350 Ф/г, что незначительно превосходит композитные электроды Ni(OH)<sub>2</sub>/АС в работе [2], где емкость составила 314,5 Ф/г при более низкой скорости сканирования 2 мВ/с.

Уменьшение емкости в 2 раза (с 350 до 170 Ф/г) при увеличении скорости сканирования потенциала от 10 до 80 мВ/с (рис. 5) объясняется запаздыванием Фарадеевских процессов, связанных, как с диффузионными ограничениями, накладывающими предел на скорости химической реакции, так и с затрудненным транспортом электролита к активному веществу, однако менее выражено, чем в работе [1], в которой наблюдается восьмикратное уменьшение емкости (с 886 Ф/г до 101 Ф/г) при увеличении скорости сканирования от 5 мВ/с до 50 мВ/с.

Таким образом, использование высокопористых углеродных материалов позволило получить более высокие емкости электродов. Это связано с тем, что гидроксид никеля (даже при высокой концентрации) находится в порах углеродного материала, но не блокирует их. Это приводит к образованию более мелких кристаллитов и как следствие более высокой емкости

электрода. Удельная энергия (E) гидроксида никеля при рабочем напряжении 1В составила 33 Вт·ч/кг.

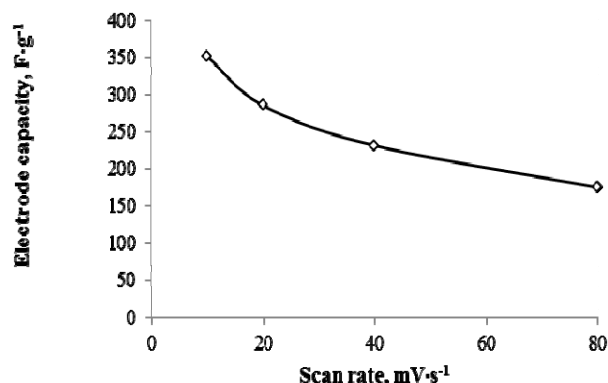


Рис. 5. Зависимость емкости композитного электрода от скорости развертки потенциала

**Заключение**

Установлено, что при использовании высокопористых углеродных материалов с развитой мезопористостью происходит образование более мелких кристаллитов гидроксида, декорирующих поверхность. Это приводит к высоким значениям удельной емкости и удельной энергии композитных электродов и увеличению их стабильности при увеличении скорости сканирования, что делает их перспективными для дальнейшего исследования и использования в качестве Фарадеевского электрода в СК.

**Литература**

1. Zhang J., Kong L.-B., Cai J.-J., Li H., Luo Y.-C., Kang, L. Hierarchically porous nickel hydroxide/mesoporous carbon composite materials for electrochemical capacitors // Microporous Mesoporous Materials. 2010. Vol. 132. P. 154 – 162.
2. Huang Q., Wang X., Li J., Dai Ch., Gambo S., Sebastian P. J. Nickel hydroxide/activated carbon composite electrodes for electrochemical capacitors, J. Power Sources. 2007. Vol. 164. P. 425 – 429.

3. Patent RU 2206394. Method of preparing nanostructured carbon material / Barnakov Ch. N.; Seit-Ablaeva S. K.; Kozlov A. P. et.al.
4. Samarov A. V., Barnakov C. N., Kozlov A. P., Ismagilov Z. R. Properties of nanoporous carbon material with one-dimensional conductivity // Solid Fuel Chemistry. 2012. № 5. P. 297 – 304.
5. Mateishina Yu G., Ulikhin A. S., Samarov A. V., Barnakov Ch. N., Uvarov N. F. Nanoporous carbon-based electrode materials for supercapacitors // Solid State Ionics. 2013. V. 251. P. 59 – 61.

#### **Информация об авторах:**

**Пузынин Андрей Владимирович** – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, [doran@ngs.ru](mailto:doran@ngs.ru).

**Andrey V. Puzynin** – Candidate of Physics and Mathematics, Researcher at the Laboratory of Energy Compounds and Nanocomposites, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

**Самаров Александр Владимирович** – инженер-технолог лаборатории высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, [sav335@yandex.ru](mailto:sav335@yandex.ru).

**Alexander V. Samarov** – Candidate of Chemistry, Researcher at the Laboratory of High Temperature Processes of Carbon Materials and Coal Chemistry, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

**Воропай Александр Николаевич** – аспирант Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, [aleksvorop@mail.ru](mailto:aleksvorop@mail.ru).

**Alexander N. Voropay** – post-graduate student at the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

**Козлов Алексей Петрович** – кандидат химических наук, ученый секретарь Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, [KozlovAP@iccms.sbras.ru](mailto:KozlovAP@iccms.sbras.ru).

**Alexey P. Kozlov** – Candidate of Chemistry, Scientific Secretary of Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

**Барнаков Чингиз Николаевич** – доктор химических наук, заведующий лабораторией высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, [barnakov@rambler.ru](mailto:barnakov@rambler.ru).

**Chingiz N. Barnakov** – Doctor of Chemistry, Head of the Laboratory of High Temperature Processes of Carbon Materials and Coal Chemistry, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

**Исмагилов Зинфер Ришатович** – член-корреспондент РАН, профессор, директор Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, [IsmagilovZR@iccms.sbras.ru](mailto:IsmagilovZR@iccms.sbras.ru).

**Zinfer R. Ismagilov** – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Professor, Director of the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

*Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.*