

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ
НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗОЛОТО-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ
Г. Ю. Сименюк, Н. В. Павелко, А. В. Пузынин, В. Г. Додонов, Т. С. Манина, З. Р. Исмагилов

SUPERCAPACITOR ELECTRODE MATERIALS BASED
ON NANOSTRUCTURED GOLD-CARBON COMPOSITES
G. Yu. Simenyuk, N. V. Pavelko, A. V. Puzynin, V. G. Dodonov, T. S. Manina, Z. R. Ismagilov

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП Кемеровского научного центра СО РАН.

Получены наноструктурированные Au/C композиты восстановлением растворов HAuCl_4 пористой углеродной матрицей. На основании исследования комплексом методов показано, что размеры формирующихся частиц золота сопоставимы с размерами пор матрицы. Показано, что при уменьшении концентрации золота в композитах наблюдается увеличение анизотричности кристаллитов золота, с преимущественным ростом в направлении (100). Сопоставление функций распределения пор по размерам исходной матрицы Карбонизат и композитов на ее основе показало, что поры с размерами 2 – 8 нм менее блокируются, чем поры 1 – 2 нм и 8 – 20 нм. Обнаружено, что оптимальное содержание золота в композитах составило 1 вес.%. Установлено, что электроды на основе нанокompозита 1 % Au/Карбонизат в асимметричной ячейке имеют высокую удельную емкость до 360 Ф/г, в 1,8 раза превышающую емкость электродов на основе исходной матрицы.

Nanostructured Au/C composites were obtained by reduction of HAuCl_4 solutions with porous carbon matrix. Investigation by different methods shows that the size of forming gold particles is comparable with matrix pore size. It was discovered that a decrease in the concentration of gold in the composites results in an increase in anisotropy of Au crystallites, with a predominant enhancement in the direction (100). The comparison of pore size distribution functions of the original Karbonizat matrix and composites on its basis showed that pores with sizes of 2 – 8 nm were less inhibited than the pores of 1 – 2 nm and 8 – 20 nm. It was established that the optimum content of gold in the composite was 1 wt. %. It was found out that electrodes based on Au/C nanocomposites in the asymmetric cell had specific capacity up to 360 F/g, which was 1.8 times higher than the capacity of the original matrix.

Ключевые слова: пористые углеродные материалы, наночастицы золота, нанокompозиты, электроды, суперконденсаторы.

Keywords: porous carbon materials, gold nanoparticles, nanocomposites, electrodes, supercapacitors.

Введение

Наноструктурированные металл-углеродные композиты вследствие синергетического сочетания свойств наноразмерных компонентов весьма перспективны при создании сенсоров [1], электродных материалов [2] и катализаторов [3; 4] различных химических процессов, в том числе в электрокатализе [5; 6]. Представляет интерес получение и исследование наноструктурированных композитов (НК) Au/C в качестве электродных материалов суперконденсаторов (СК) [7; 8], так как золото способно образовывать тончайшие слои на поверхности субстратов, имея, таким образом, высокую удельную поверхность, значительно повышая электропроводность матрицы и работу выхода электрона с поверхности, что является важным для достижения высоких характеристик электродов. Нанесение наночастиц золота на поверхность высокопористых углеродных материалов, рассматриваемых в числе наиболее перспективных для создания высоко (идеально) поляризуемых электродов СК, должно заметно улучшить их электрохимические характеристики, а также уменьшить расход золота по сравнению с электродами на основе нанопористого золота [9].

В настоящей работе изучено влияние пористой структуры высокопористой углеродной матрицы (ВПУМ), полученной из угольного сырья, содержания

и формo-размерных характеристик наночастиц наполнителя – золота на емкостные характеристики композитных электродов на их основе.

Экспериментальная часть

Накомпозиты Au/C получали восстановлением растворов HAuCl_4 , импрегнированных в высокопористые углеродные материалы. Восстановление растворов прекурсоров проводили с помощью самих углеродных материалов без введения дополнительных восстанавливающих реагентов по аналогии с методикой, приведенной в [10]. ВПУМ «Карбонизат», используемый в работе, разработан в ИУХМ СО РАН [11].

Исследование полученных НК проводили комплексом различных методов: сканирующей электронной микроскопии (Jeol JSM 6390), рентгенофазового анализа (РФА) на приборах ДРОН-3 и ДИФРЕЙ 401 в медном или железном излучениях; малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУР) на КРМ-1. Средние размеры Au-кристаллитов определяли по уширению дифракционных профилей. Массовые функции распределения неоднородностей по размерам в НК и ВПУМ рассчитывали по кривым МУР. Параметры пористой структуры исходных углеродных материалов и золотосодержащих НК на их основе

определяли по изотермам низкотемпературной (77 К) сорбции азота (ASAP 2020 Micrometrix).

Au/C нанокомпозиты были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на тестовой лабораторной ячейке, имитирующей работу суперконденсатора, с использованием измерительно-питающего устройства ИПУ-1, при скорости сканирования от 10 до 50 мВ/с в диапазоне изменения потенциала от –1 В до 1 В. Емкость ячейки рассчитывали [12; 13] по площади, ограниченной кривыми ЦВА по формуле (1):

$$C_0 = \frac{\int IdU}{mv\Delta U} \quad (1);$$

где m – масса электрода, г; v – скорость сканирования потенциала, В/с; ΔU – диапазон изменения потенциала, В; $\int IdU$ – площадь, ограниченная кривыми ЦВА, [А·В].

Удельную емкость композитных электродов $C_{Э1}$ в асимметричной ячейке определяли по формуле (2):

$$C_{Э1} = \frac{C_0 C_{Э2}}{C_{Э2} - C_0} \quad (2),$$

выраженной из формулы:

$$\frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_{Э1}} + \frac{1}{C_{Э2}}$$

где C_0 – емкость ячейки по формуле (1), Ф/г; $C_{Э2}$ – известная удельная емкость противоэлектрода, Ф/г.

В качестве противоэлектрода был использован «Карбонизат» с емкостью 200 Ф/г при скорости сканирования 10 мВ/с.

Результаты и их обсуждение

Исследование Au/C нанокомпозитов методом РФА показало, что HAuCl_4 полностью восстанавливается до металлического золота. Средние размеры кристаллитов металлического золота в направлении (111) составили 20 – 40 нм, в направлении (200) 5 – 20 нм в зависимости от содержания золота. Установлено, что при уменьшении содержания золота в композитах от 5 до 0,2 вес. % дисперсность и анизотричность Au-кристаллитов возрастают. Это может свидетельствовать об образовании на поверхности ВПУМ квазиплечных структур металлического золота.

Функции распределения неоднородностей по размерам (ФРНР) в композитах и ВПУМ в нанометровой области представлены на рис. 1.

Очевидно, что ФРНР в композитах повторяют профиль ФРНР в исходном углеродном материале, следовательно неоднородностями преимущественно являются поры ВПУМ и наночастицы золота, сформированные преимущественно в них. При увеличении содержания золота в композитах происходит незначительное смещение второго максимума в сторону больших размеров частиц, что согласуется с данными рентгеновской дифракции на широких углах.

На основании изотерм адсорбции-десорбции азота методом функционала плотности (ТФП) [14] были рассчитаны функции распределения объема пор по размерам (рис. 2) для исходной матрицы и НК на ее основе.

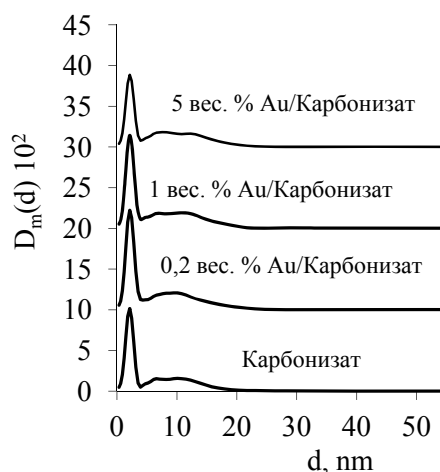


Рис. 1. ФРНР в ВПУМ «Карбонизат» и нанокомпозитах на ее основе с различным содержанием золота

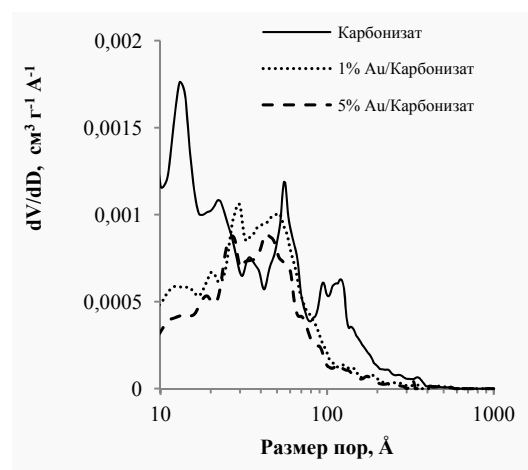


Рис. 2. Функции распределения пор по размерам (ФРПР), рассчитанные по ТФП

Наблюдается перераспределение пор по размерам – заметное уменьшение доли крупных мезопор (8 – 30 нм) при возрастании доли пор в области размеров 4 – 8 нм, а также дискриминация мелких пор. Это соответствует модели формирования нанокристаллитов золота в мезопорах ВПУМ. Наряду с этим имеет место и негативный для получения высокопараметрических электродов СК процесс блокировки пор Au-кристаллитами, так как общее уменьшение объема пор в НК, заметно выше объема вводимых частиц золота. Изложенное приводит к наблюдаемому уменьшению удельной поверхности и общего объема пор в нанокомпозитах по сравнению с ВПУМ.

Из данных ЦВА, представленных на рис. 3, видно, что удельная емкость композитных электродов сильно зависит от содержания наполнителя, – ввиду наложения отмеченных выше факторов:

1) покрытие поверхности пор частицами золота, повышение которой способствует увеличению электропроводности ВПУМ и работы выхода электрона;

2) блокировка пор, которая приводит к уменьшению удельной поверхности и препятствует транспорту ионов электролита в заблокированные поры.

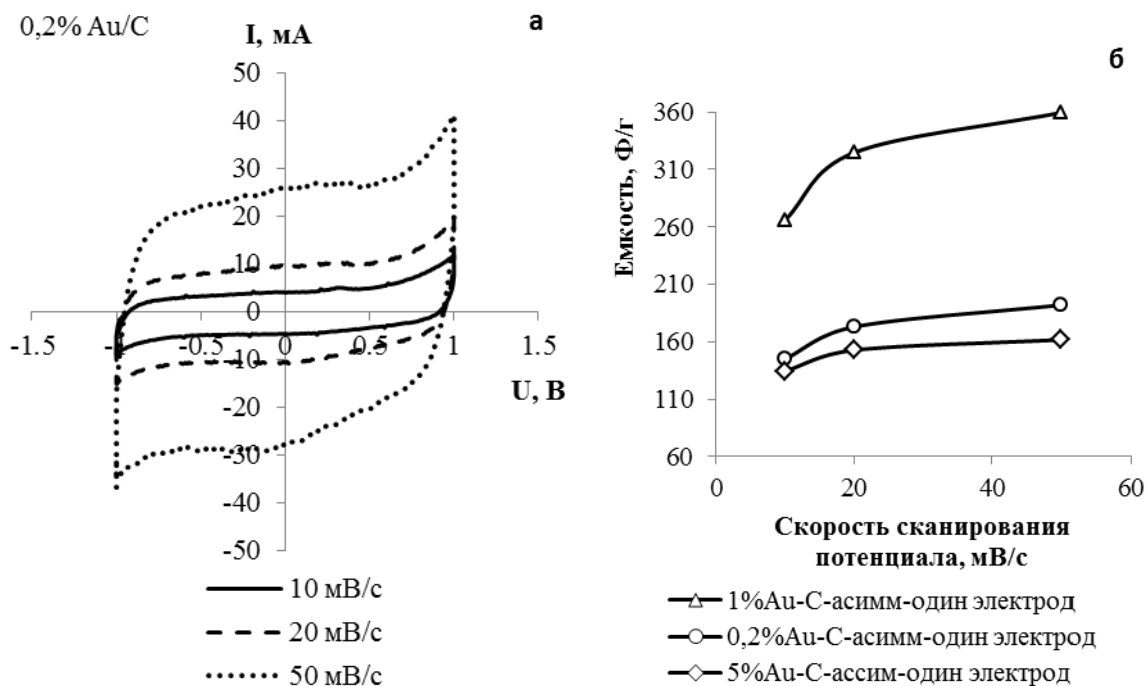


Рис. 3. Типичные кривые (а) ЦВА Au/C нанокompозитов и зависимость удельной емкости композитных электродов (б) от процентного содержания золота и скорости сканирования потенциала

Оптимальным в использованном способе получения НК является содержание золота в композитах 1 вес. %.

Видно, что даже при столь незначительной степени наполнения ВПУМ частицами золота (т. е. при невысоком уровне декорирования золотом С-поверхности) наблюдается заметное повышение удельной емкости электродов. Это говорит об актуальности устранения блокировки Au-частицами мезопор ВПУМ (мягкие режимы восстановления прекурсора, поиски условий мягкого травления блокирующих частиц) с целью получения Au/C нанокompозитов, высоконаполненных плоскими кристаллитами золота, осажденными на поверхности мезопор матрицы.

Заключение

Восстановлением растворов HAuCl_4 пористыми углеродными материалами получены наноструктурированные золото-углеродные композиты. Методами РФА, МУР и низкотемпературной сорбции азота показано, что размеры и массовые функции распределе-

ния по размерам формирующихся наночастиц золота сопоставимы с размерами и распределением по размерам пор матриц, что свидетельствует о формировании Au-кристаллитов преимущественно в порах матриц. Установлено, что параллельно осуществляется частичная блокировка пор Au-частицами. При низком содержании золота формируются анизометричные кристаллиты с преимущественным ростом в направлении (111), образующие квазиплеченочные структуры на поверхности ВПУМ.

Установлено, что нанокompозитные электроды, содержащие 1 вес.% золота, при скорости сканирования 50 мВ/с имеют емкость (360 Ф/г) в 1,8 раз выше, чем электроды на основе исходного ВПУМ Карбонизат (200 Ф/г).

Авторы благодарят кандидата химических наук, доцента КемГУ Валерия Михайловича Пугачева за исследование композитов методом РФА и помощь в обсуждении результатов.

Литература

1. Tasaltin C., Basarir F. Preparation of flexible VOC sensor based on carbon nanotubes and gold nanoparticles // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. V. 194. P. 173 – 179.
2. Afzali D., Zarei S., Fathirad F., Mostafavi A. Gold nanoparticles modified carbon paste electrode for differential pulse voltammetric determination of eugenol // *Materials Science and Engineering: C*. 2014. V. 43. P. 97 – 101.
3. Domínguez C. M., Quintanilla A., Casas J. A., Rodríguez J. J. Kinetics of wet peroxide oxidation of phenol with a gold/activated carbon catalyst // *Chemical Engineering Journal*. 2014. V. 253. P. 486 – 492.
4. Hashmi A. S. K., Hutchings G. J. Gold Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. 2006. V. 45. Is. 47. P. 7896 – 7936.
5. He P., Wang Y., Wang X., Pei F., Wang H., Liu L., Yi L. Investigation of carbon supported Au–Ni bimetallic nanoparticles as electrocatalyst for direct borohydride fuel cell // *Journal of Power Sources*. 2011. V. 196. Is. 3. P. 1042 – 1047.

6. Liu J., Wang H., Wu Ch., Zhao Q., Wang X., Yi L. Preparation and characterization of nanoporous carbon-supported platinum as anode electrocatalyst for direct borohydride fuel cell // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. Is. 12. P. 6729 – 6736.
7. Scott C. L., Pumera M. Nanogold spacing of stacked graphene nanofibers for supercapacitors // *Electroanalysis*. 2011. V. 23. No. 4. P. 858 – 861.
8. Metz K. M., Colavitali P. E., Tse K.-Y., Hamers R. J. Nanotextured gold coatings on carbon nanofiber scaffolds as ultrahigh surface-area electrodes // *Journal of Power Sources*. 2012. V. 198. P. 393 – 401.
9. Lang X. Y., Yuan H. T., Iwasa Y., Chen M. W. Three-dimensional nanoporous gold for electrochemical supercapacitors // *Scripta Materialia*. 2011. V. 64. P. 923 – 926.
10. Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Павелко Н. В., Пугачёв В. М., Додонов В. Г., Манина Т. С. Наноструктурированные композиты Au-C с регулируемой дисперсностью наполнителя // *Вестник КемГУ*. 2013. № 4(56). Т. 1. С. 217 – 225.
11. Манина Т. С., Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. Переработка низкосортных окисленных углей с получением высокоэффективных углеродных сорбентов // *Кокс и химия*. 2012. № 03. С. 43 – 46.
12. Zhang L. L., Wei T., Wang W., Zhao X. S. Manganese oxide-carbon composite as supercapacitor electrode materials // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. V. 123. P. 260 – 267.
13. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. P. 798 – 828.
14. Ustinov E. A., Do D. D., Fenelonov V. B. Pore size distribution analysis of activated carbons: application of density functional theory using nongraphitized carbon black as a reference system // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 653 – 663.

Информация об авторах:

Сименюк Галина Юрьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник Института углекислотной и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, galina-simenyuk@yandex.ru.

Galina Yu. Simenyuk – Candidate of Chemistry, Research Associate at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS.

Павелко Нина Витальевна – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, n-pavelko-n2013@yandex.ru.

Nina V. Pavelko – post-graduate student at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Пузынин Андрей Владимирович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института углекислотной и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, doran@ngs.ru.

Andrey V. Puzynin – Candidate of Physics and Mathematics, Research Associate at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS.

Додонов Вадим Георгиевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ, 233191@mail.ru.

Vadim G. Dodonov – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Associate at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Манина Татьяна Сергеевна – инженер-исследователь Института углекислотной и химического материаловедения СО РАН, ведущий инженер Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра СО РАН, kuklesh@mail.ru.

Tatiana S. Manina – research engineer at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS; leading engineer at the Centre for Collective Use, Kemerovo Research Centre of the Siberian Branch of the RAS.

Исмагилов Зинфер Ришатович – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, директор Института углекислотной и химического материаловедения СО РАН, IsmagilovZR@iccms.sbras.ru.

Zinifer R. Ismagilov – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Director of the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.