

УДК 544.77: 542.06

DOI: 10.15372/KhUR20150209

Синтез и свойства электродов суперконденсаторов на основе пористого углеродного материала, содержащего наночастицы золота

Г. Ю. СИМЕНЮК¹, Т. С. МАНИНА^{1,2}, А. В. ПУЗЫНИН¹, Ч. Н. БАРНАКОВ¹, Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,3}, А. П. КОЗЛОВ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,4}

¹Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

²Кемеровский научный центр Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

³Кемеровский государственный университет, ул. Красная, 6, Кемерово 650043 (Россия)

⁴Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Представлены результаты синтеза и исследования свойств золотоуглеродных наноструктурированных композитов. Определены параметры пористой структуры Au/C-наноконкомпозитов на основе пористых углеродных материалов (ПУМ). Установлено, что функции распределения пор по размерам, вычисленные по методу нелокальной теории функционала плотности, для образца ПУМ1, полученного карбонизацией естественно окисленных каменных углей, и композитов на его основе качественно подобны, а положение основных максимумов совпадает. Показано, что при декорировании наночастицами золота поверхности образца ПУМ2, полученного карбонизацией индивидуальных ароматических соединений, основной максимум на функциях распределения пор по размерам смещается от 9 до 12 Å, появляется максимум при размерах пор менее 4 Å. Исследовано влияние удельной поверхности композитов на емкость изготовленных из них электродов.

Ключевые слова: наноструктурированные композиты, наночастицы золота, пористые углеродные материалы, анализ пористой структуры, электродные материалы

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные композиты (наноконкомпозиты) на основе высокопористых углеродных материалов, наполненных наночастицами благородных металлов, находят широкое применение в качестве катализаторов различных химических процессов, сенсоров и электродных материалов [1–7]. Сильное влияние на свойства композитов оказывают параметры пористой структуры углеродных материалов, а также фазовый состав, размеры, форма и равномерность распределения частиц наполнителя, дос-

тупность активного компонента для растворов электролитов и реагентов.

Ранее мы установили [8–11], что наиболее высокодисперсные наночастицы (НЧ) золота на поверхности пористых углеродных материалов (ПУМ) образуются при восстановлении растворов прекурсора (HAuCl₄) самим углеродным материалом, без введения дополнительных восстанавливающих веществ (гидразина, борогидрида натрия, гипофосфита натрия и др.).

В настоящей работе исследовано влияние параметров пористой структуры исходных уг-

леродных материалов и Au/C-наноконпозитов на их электрохимические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсора для формирования наночастиц золота на поверхности углеродных материалов использовали $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч. д. а.”. При проведении цикла работ по синтезу и исследованию Au/C-наноконпозитов, включая опубликованные ранее [8–11] и новые экспериментальные данные, в качестве образцов ПУМ использовали три вида углеродных материалов. Образец ПУМ1 ($S_{\text{БЭТ}} = 1120 \text{ м}^2/\text{г}$) получали карбонизацией естественно окисленных каменных углей в присутствии избытка щелочи при температуре 800–900 °С [12]. Образец ПУМ2 ($S_{\text{БЭТ}} = 1770 \text{ м}^2/\text{г}$) синтезировали карбонизацией индивидуальных ароматических соединений в присутствии щелочи (KOH) [13]. В качестве образца ПУМ3 ($S_{\text{БЭТ}} = 450 \text{ м}^2/\text{г}$) использовался молотый древесный уголь, без дополнительной обработки.

Наноконпозиты получали по методике, изложенной в [8–10]. Углеродные материалы пропитывали водными растворами прекурсора (HAuCl_4) в течение 1 ч, затем выдерживали при температуре 50–60 °С в течение 25–30 мин до полного восстановления HAuCl_4 . Образование металлического золота подтверждается данными рентгенофазового анализа (РФА) и

отсутствием золота в промывных водах, согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа. Полученные конпозиты промывали водой, ацетоном и сушили в условиях вакуума.

Параметры пористой структуры ПУМ и наноконпозитов на их основе оценивали методом низкотемпературной (77 К) сорбции азота с использованием анализатора ASAP-2020 Micromeritics. Расчеты параметров пористой структуры проводили методами Брунауэра – Эммета – Тейлора (БЭТ), теории функционала плотности (ТФП), Баррета – Джойнера – Халенды (БДХ) [14] с помощью встроенного программного обеспечения. Дополнительно обработку изотерм адсорбции проводили методом нелокальной теории функционала плотности (НЛТФП) с помощью программы SAIEUS (SAIEUS Program Version 2.0 Demo, Copyright © Jacek Jagiello 2012–2014) в приближении модели щелевых пор (NLDFT Models, Copyright © Micromeritics Instrument Corp. 2000–2014).

Измерения электрической емкости образцов углеродных материалов и Au/C-наноконпозитов на их основе проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в экспериментальной тестовой ячейке суперконденсатора. Скорость сканирования потенциала составляла 10–40 мВ/с в диапазоне изменения потенциала от –1 до +1 В с использованием измерительно-питающего устройства ИПУ-1. Емкость определяли по площади, ог-

ТАБЛИЦА 1

Параметры пористой структуры образцов ПУМ1, ПУМ2 и конпозитов на их основе, полученные при расчетах с использованием различных моделей (БЭТ, ТФП, t-графика, БДХ)

Образцы	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_{μ} , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$, нм
	БЭТ/ТФП	БЭТ/ТФП	t-график/ТФП	$V_{\text{мезо/адс}}(\text{БДХ})/V_{\text{мезо/дес}}(\text{БДХ})$	БЭТ
ПУМ1	1120/1390	0.75/0.87	0.32/0.34	0.40/0.43	2.7
1 мас. % Au/ПУМ1	980/1220	0.69/0.84	0.28/0.31	0.38/0.41	2.6
5 мас. % Au/ПУМ1	860/1060	0.58/0.74	0.26/0.27	0.30/0.33	2.6
ПУМ2	1770/2140	1.20/1.38	0.12/0.34	0.95/0.83	2.7
1 мас. % Au/ПУМ2	1650/1950	1.12/1.29	0.10/0.33	0.91/0.77	2.7
5 мас. % Au/ПУМ2	1400/1690	0.93/1.04	0.10/0.29	0.67/0.64	2.6

Примечание. $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, V_{Σ} – суммарный объем пор, V_{μ} – объем микропор, $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор, $D_{\text{ср}}$ – размер пор.

раниченной кривыми ЦВА, согласно методике, изложенной в работах [10, 15, 16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры пористой структуры наноконкомпозитов (1 мас. % Au/ПУМ1; 5 мас. % Au/ПУМ1, 1 мас. % Au/ПУМ2, 5 мас. % Au/ПУМ2), оцененные с использованием различных методик расчета, приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения представлены данные для исходных образцов ПУМ1 и ПУМ2.

Видно, что ПУМ1 и наноконкомпозиты на его основе имеют близкие по значениям объемы мезопор ($V_{\text{мезо}}$) и микропор (V_{μ}); для образцов на основе ПУМ2 объемы мезопор в несколько раз превышают объемы микропор. Для образцов на основе ПУМ1 значения объемов микропор, полученные с использованием методов t-графика и ТФП, близки между собой. В случае ПУМ2 и композитов на его основе оценка объемов микропор методом ТФП в 2.8–3 раза выше по сравнению со значениями, полученными методом t-графика.

Эти различия обусловлены тем, что для микропористых материалов оптимально применять методы t-графиков, Дубинина – Радужкевича (ДР), Хорвата – Кавазое (ХК) и МР-метода, для мезопористых – методы БДХ и Доллимора – Хила (ДХ). Однако классические теории (ДР) и полуэмпирические подходы (ХК) не позволяют исчерпывающе описать заполнение микропор и узких мезопор, что приводит к занижению истинных размеров и к ошибкам в расчетах. Современные подходы к описанию изотерм адсорбции и распределения пор по размерам (например, ТФП) базируются на квантово-механических расчетах: построении теоретических изотерм для различных пар адсорбент – адсорбат [18]. Метод ТФП применяется для оценки мезо- и микропор. Метод БЭТ не учитывает отдельного вклада мезо- и микропор, а дает общие значения удельной поверхности и объема пор, которые достаточно достоверны для систем со II и IV типами изотерм адсорбции, т. е. для непористых, макропористых и мезопористых материалов [18]. Для микропористых материалов значения удельной поверхности и объемов пор могут быть занижены.

Изотермы адсорбции ПУМ1, ПУМ2 и наноконкомпозитов на их основе представлены в работах [8, 10] и соответствуют изотермам адсорбции-десорбции IV типа [10] по классификации ИЮПАК [14]. Формы петли гистерезиса ПУМ1 и композитов на его основе соответствуют типу H4, характерному для систем с узкими щелевыми порами; для ПУМ2 и композитов на его основе – типу H3, характерному для пластинчатых агрегатов, образующих щелевые поры [17]. Несмотря на IV тип изотерм низкотемпературной сорбции азота, исследуемые объекты не чисто мезопористые и вклад микропор существенный, особенно в случае ПУМ1. Поэтому достоверные результаты для Au/C-наноконкомпозитов, по нашему мнению, получаются при расчете по методу ТФП.

Из анализа данных табл. 1 следует, что значения удельной поверхности и объема пор, вычисленные с учетом общей поверхностной энергии (по методу ТФП), для ПУМ и Au/C-наноконкомпозитов выше по сравнению с параметрами пористой структуры, полученными по методу БЭТ. С увеличением содержания золота в композитах уменьшается удельная поверхность и объем пор вследствие осаждения Au-частиц на поверхности пор, а также частичной блокировки ими пор.

Кроме того, видно, что для ПУМ1 и композитов на его основе, имеющих более широкие петли гистерезиса на изотермах низкотемпературной сорбции азота, объемы мезопор, оцененные методом БДХ по десорбционной ветви ($V_{\text{мезо/дес}}$), больше, чем по адсорбционной ветви ($V_{\text{мезо/адс}}$). Напротив, для ПУМ2 и композитов на его основе с более узкими петлями гистерезиса характерны более высокие значения объемов мезопор, рассчитанные по адсорбционной ветви.

На рис. 1 приведены функции распределения пор по размерам (ФРПР) для ПУМ1, ПУМ2 и наноконкомпозитов на их основе, рассчитанные методом НЛТФП (в приближении модели щелевых пор) с помощью программы SAIEUS.

Видно, что ФРПР углеродного материала ПУМ1 и композитов на его основе качественно подобны. Основной максимум приходится на 6 Å, второй – на 20–30 Å. Для композитов на основе ПУМ2 наблюдается перераспределение микропор по размерам: основной

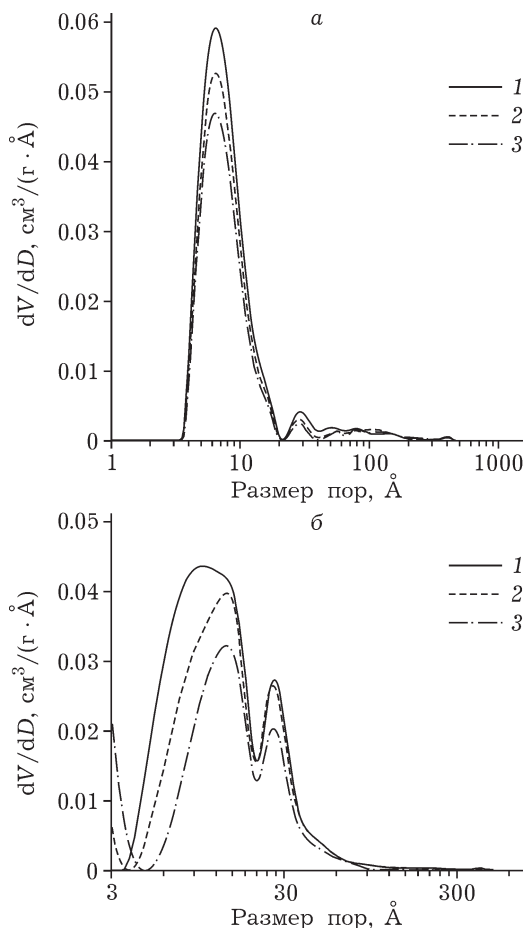


Рис. 1. Функции распределения пор по размерам исходных ПУМ1 (а), ПУМ2 (б) и нанокompозитов на их основе, рассчитанные по изотермам низкотемпературной адсорбции азота методом НЛТФП в приближении щелевых пор: 1 – исходный ПУМ, 2, 3 – нанокompозиты с содержанием золота 1 и 5 мас. % соответственно.

максимум смещается от 9 (для исходного ПУМ2) до 12–13 Å (для композитов). В то же время у композитов проявляется максимум в области менее 4 Å, который практически отсутствует у исходного ПУМ2.

Исследованы электроды на основе ПУМ3 и композиты на его основе (Au/ПУМ3) методом ЦВА при скорости сканирования потенциала 10–40 мВ/с в диапазоне изменения потенциала от –1 до +1 В (рис. 2). Видно, что емкость композитного электрода 1 мас. % Au/ПУМ3 в 1.5 раза выше емкости электрода на основе исходного ПУМ3. Для сравнения на рис. 2 представлены также зависимости емкости электродов на основе ПУМ1, ПУМ2 и нанокompозитов на их основе, содержащих

1 % золота, которые, согласно [9, 10], имеют максимальную емкость.

Емкости нанокompозитных электродов 1 мас. % Au/ПУМ1 и 1 мас. % Au/ПУМ3 с увеличением скорости сканирования от 10 до 40 мВ/с возрастают, что характерно для суперконденсаторов, накапливающих энергию преимущественно за счет двойного электрического слоя. Емкость нанокompозитного электрода 1 мас. % Au/ПУМ2 при скорости сканирования 10 мВ/с в 4 раза выше по сравнению с емкостью электрода 1 мас. % Au/ПУМ1 и в 11 раз по сравнению с 1 мас. % Au/ПУМ3. Это обусловлено более высокой удельной поверхностью ПУМ2 и более высоким содержанием кислородсодержащих групп (карбоксильных, карбонильных и др.) на поверхности ПУМ2 [12], которые могут вступать в электрохимические окислительно-восстановительные реакции, создавая псевдоемкость. При увеличении скорости сканирования до 40 мВ/с емкость электродов на основе ПУМ2 резко падает, что может быть связано с запаздыванием фарадеевских процессов, вносящих значительный вклад. Тем не менее при скорости сканирования потенциала 40 мВ/с емкость композитного электрода 1 мас. % Au/ПУМ2 в два раза превышает емкость композитного

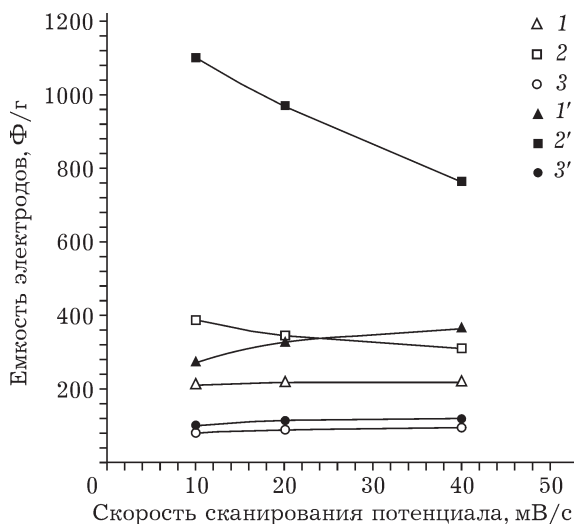


Рис. 2. Зависимость емкости электродов на основе ПУМ1, ПУМ2, ПУМ3 и нанокompозитов на их основе (1 мас. % Au) от скорости сканирования потенциала. 1–3 – ПУМ1, ПУМ2, ПУМ3 соответственно, 1'–3' – нанокompозиты на основе ПУМ1, ПУМ2, ПУМ3 соответственно.

электрода 1 мас. % Au/ПУМ1 и в 6 раз – электрода 1 мас. % Au/ПУМ3.

В работе [10] показано, что самая высокая емкость композитных электродов на основе ПУМ1 и ПУМ2 наблюдалась при содержании золота 1 мас. %. При уменьшении содержания золота в нанокompозитах до 0.2 мас. % емкость композитных электродов приближалась к емкости исходных углеродных материалов. Увеличение содержания золота в нанокompозитах до 5 мас. % также приводило к уменьшению емкости электродов на их основе вследствие блокировки пор [9, 10]. Покрытие поверхности углеродного материала золотыми наночастицами включает два процесса. Первый – это декорирование поверхности углеродного материала (внешней поверхности и поверхности доступных мезопор) островковыми квазипленками нанокристаллитов золота (менее 10 нм) и блокировка пор более крупными кристаллитами. В результате значительно снижаются удельная поверхность и объем пор. При низком содержании золота преобладает первый процесс, при высоком – второй. Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии показано [10], что при содержании золота в композитах 0.2 мас. % на поверхности углерода формируются анизометричные Au-нанокристаллиты с преимущественным ростом (20–25 нм) в направлении (111), размеры кристаллитов в направлении (200) в несколько раз меньше (4–6 нм). При содержании золота 5 мас. % размеры кристаллитов в направлении (111) составили 30–45 нм, в направлении (200) – 20–30 нм. Однако при содержании золота 0.2 мас. % степень покрытия поверхности ПУМ золотом недостаточна для улучшения электрохимических характеристик. Использование нанокompозитов с более высоким содержанием золота (более 5 мас. %) также нецелесообразно, так как в данном случае из-за блокировки пор наночастицами золота значительно уменьшается удельная поверхность, а следовательно, и емкость электродов. Более того, увеличение содержания золота означает удорожание электродных материалов.

Таким образом, для всех трех исследованных образцов ПУМ нанесение золота в количестве 1 мас. % на углеродную поверхность способствует увеличению емкости

электродов в 1.2–2.8 раза, что согласуется с литературными данными [6, 7] и нашими результатами [9, 10]. Увеличение емкости, вероятно, обусловлено более высокой работой выхода электрона с поверхности металлического золота по сравнению с углеродом. Кроме того, нанесение золота на поверхность углеродного материала должно способствовать увеличению электропроводности композита, а следовательно, снижению внутреннего сопротивления ячейки суперконденсатора и улучшению его электрохимических характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены золотоуглеродные нанокompозиты и исследованы их свойства. Оценены параметры пористой структуры образцов ПУМ1, ПУМ2 и нанокompозитов на их основе с содержанием золота 1 и 5 мас. % с использованием различных методов расчета (БЭТ, ТФП и др.). Обнаружено, что функции распределения пор по размерам для ПУМ1 и нанокompозитов на его основе, рассчитанные методом НЛТФП, качественно подобны. Для композитов на основе ПУМ2 наблюдается перераспределение размеров микропор, уменьшение количества пор с размерами 9–10 Å и появление пор с размерами менее 4 Å, что может быть обусловлено отложением Au-наночастиц на стенках пор и уменьшением их размеров. На примере трех различных типов ПУМ показано, что емкость нанокompозитных электродов в ячейках суперконденсаторов при содержании золота 1 мас. % выше по сравнению с емкостью исходных углеродных материалов. Максимальная емкость наблюдается для нанокompозитных электродов на основе ПУМ2 с более высокой удельной поверхностью и объемом пор, минимальная – для материалов на основе ПУМ3, имеющих наименьшую удельную поверхность.

Таким образом, Au/ПУМ-нанокompозиты, полученные на основе ПУМ1 и ПУМ2 с удельной поверхностью более 1000 м²/г и оптимальным содержанием наночастиц золота (1 мас. %), обладают высокой емкостью и перспективны для использования в качестве материалов для электродов суперконденсаторов.

Работа выполнена в рамках проекта программы Президиума РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования КемНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ломаева С. Ф., Повстугар И. В., Волков В. А., Маратканова А. Н., Елсуков Е. П. // *Химия уст. разв.* 2009. Т. 17, № 6. С. 629–639.
- 2 Еремина М. А., Ломаева С. Ф., Елсуков Е. П., Ульянов А. Л., Чулкина А. А. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 6. С. 639–646.
- 3 Podyacheva O. Yu., Stadnichenko A. N., Yashnik S. A., Stonkus O. A., Slavinskaya E. M., Boronin A. I., Puzynin A. V., Ismagilov Z. R. // *Chin. J. Catal.* 2014. Vol. 35. P. 960–969.
- 4 Ayusheev A., Taran O., Seryak I., Podyacheva O., Descorme C., Besson M., Kibis L., Boronin A., Romanenko A., Ismagilov Z., Parmon V. // *Appl. Catal. B.* 2014. Vol. 146. P. 177–185.
- 5 Kumar S., Kaur I., Dharamvir K., Bharadwaj L. M. // *J. Colloid Interf. Sci.* 2012. Vol. 369. P. 23 – 27.
- 6 Scott C. L., Pumera M. // *Electroanalysis.* 2011. Vol. 23. P. 858–861.
- 7 Metz K. M., Colavita P. E., Tse K.-Y., Hamers R. J. // *J. Power Sources* 2012. Vol. 198. P. 393–401.
- 8 Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Павелко Н. В., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Манина Т. С. // *Вестн. КемГУ.* 2013. № 4-1 (56). С. 217–225.
- 9 Сименюк Г. Ю., Павелко Н. В., Пузынин А. В., Додонов В. Г., Манина Т. С., Исмагилов З. Р. // *Вестн. КемГУ.* 2014. № 3-3 (59). С. 242–245.
- 10 Simenyuk G. Yu., Zakharov Yu. A., Pavelko N. V., Dodonov V. G., Pugachev V. M., Puzynin A. V., Manina T. S., Barnakov Ch. N., Ismagilov Z. R. // *Catal. Today.* 2015. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.12.014. Available online 12 January 2015. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586114008451>).
- 11 Сименюк Г. Ю., Додонов В. Г., Пугачев В. М., Барнаков Ч. Н., Захаров Ю. А. // *Матер. II Всерос. конф. "Химия и химическая технология: достижения и перспективы"*. Кемерово: КузГТУ, 2014. [Электронный ресурс, CD-R]. ISBN 978-5-89070-1056-7.
- 12 Манина Т. С., Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. // *Кокс и химия.* 2012. № 3. С. 43–46.
- 13 Самаров А. В., Барнаков Ч. Н., Козлов А. П., Исмагилов З. Р. // *Кокс и химия.* 2012. № 9. С. 29–34.
- 14 Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn Ph., Maurin G., Sing K. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications.* London: Elsevier, 2013. 646 p.
- 15 Zhang L. L., Wei T., Wang W., Zhao X. S. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. Vol. 123. P. 260–267.
- 16 Wang G., Zhang L., Zhang J. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 797–828.
- 17 Якубик Д. Г., Воропай А. Н., Манина Т. С., Додонов В. Г. // *Вестн. КемГУ.* 2014. № 3-3 (59). С. 246–250.
- 18 Вячеславов А. С., Ефремова М. *Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов.* М.: Изд-во МГУ, 2011. 65 с.