

УДК 544.076.32(54.05+543.55)

DOI: 10.15372/KhUR2023495

EDN: CRUYWJ

Наноструктурированные композиты на основе матриц, полученных из каменноугольного сырья, для создания электродных материалов суперконденсаторов

Ю. А. ЗАХАРОВ¹, Г. Ю. СИМЕНЮК¹, Т. О. СЕРГИНА¹, Т. А. ЛАРИЧЕВ^{1,2}, В. М. ПУГАЧЕВ^{1,2},
В. Г. ДОДОНОВ^{1,2}, И. Ю. ЗЫКОВ¹

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: ZakharovYA@iccms.sbras.ru

²Кемеровский государственный университет,
Кемерово (Россия)

Аннотация

Исследована морфология, пористая структура и электроемкостные характеристики высокопористых углеродных матриц (ВПУМ), полученных из каменноугольного сырья с различной степенью метаморфизма, и наноструктурированных композитов (НСК) на их основе, поверхность которых декорирована наноразмерными частицами (НРЧ) золота или оксида марганца, накапливающими при поляризации в электролите электрический заряд по двум механизмам (формирование двойного электрического слоя (ДЭС) и включение псевдоемкостной составляющей в ходе Red-Ox реакций на электродах). Образцы ВПУМ получали высокотемпературной (800 °С) щелочной активацией (массовое соотношение КОН/С = 2 : 1) ископаемых углей угольных бассейнов Кемеровской области и Республики Саха (Якутия): САК – на основе антрацита Кийзасского разреза (Кузбасс) с наиболее высокой степенью углефикации; СБК – на основе Богхеда (разновидность сапропелевых углей) Таймылурского месторождения (Якутия) с самой низкой степенью метаморфизма, СДК – на основе длиннопламенного угля (Кузбасс), занимающего промежуточное положение в ряду метаморфизма. Результаты сканирующей электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния в сочетании с сорбометрией показали, что морфология НСК в значительной мере (за исключением субмикронных агрегатов) определяется пористой структурой матриц. Форма кривых циклической вольтамперометрии (ЦВА) для образцов ВПУМ СДК, СБК и наполненных Au-НРЧ НСК на их основе указывает на существенный вклад в емкость ДЭС; для композитного электрода MnO_x /СДК наблюдается вклад псевдоемкости. Особенности ЦВА-кривых микропористых ВПУМ САК и НСК на их основе, вероятно, вызваны диффузионными затруднениями. Удельная электрическая емкость выше при поляризации ВПУМ СДК и СБК с большими долями мезопор, а также НСК на их основе, чем при поляризации микропористых ВПУМ САК и соответствующих композитов. Для всех трех ВПУМ введение наполнителей вызывает увеличение емкости электродов. Эффект более значителен для НСК, полученных из каменных углей с низкой степенью метаморфизма (увеличение до 1.8 и 1.6 раз относительно емкости исходных матриц для НСК на основе СДК и СБК соответственно, согласно данным электрохимической импедансной спектроскопии), и связан со снижением активного сопротивления ячеек, сопротивления переноса заряда и в целом активной составляющей импеданса.

Ключевые слова: наноструктурированные композиты, высокопористые углеродные матрицы, электродные материалы, суперконденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных вариантов решения проблемы “стоимости одной фарады”, сдерживающей масштабы практического применения суперконденсаторов в качестве устройства накопления электрической энергии, является разработка электродных материалов суперконденсаторов в виде наноструктурированных композитов (НСК) на основе углеродных матриц (С-матриц) – относительно недорогих материалов, но обладающих свойствами, обеспечивающими высокие функциональные характеристики суперконденсаторов [1–9]. Выполненные работы показали продуктивность такого подхода [10, 11] и позволили установить круг необходимых для его успешной реализации задач – достижение приемлемой стоимости С-матриц с одновременным набором требуемых свойств:

- возможно более высокой, доступной электролиту удельной поверхностью, что для класса углеродных нанотрубок (УНТ) реализуется за счет уменьшения толщины стенок (приближение к одностенным УНТ (ОУНТ)) и устранения их агрегирования внешними стенками (особенно для ОУНТ); развитой системой мезопор для высокопористых матриц; обеспечением доступности внутренних полостей для УНТ;

- возможно больших значений электропроводности, в том числе на переменных частотах;

- декорированием поверхности матриц, включая поверхность пор, нанотолщинными пленками либо анизометричными нанокристаллами при минимальной блокировке мезопор; оптимизацией содержания наполнителей с достигнутыми высокими долями покрытия поверхности;

- установлением природы наполнителей с максимальными эффективностями накопления заряда по известным двум альтернативным механизмам (формированием двойного электрического слоя (ДЭС) и включением псевдоемкостной составляющей за счет осуществления Red-Ox процессов на электродах);

- простотой и технологичностью способов получения НСК.

Настоящая работа направлена на решение перечисленного комплекса задач, для чего проведена характеристика группы НСК, полученных несложными приемами, направленными на сохранение пористости относительно дешевых С-матриц, синтезированных из ископаемых углей с различной степенью метаморфизма [12] и за-

полненных наночастицами наиболее активных наполнителей – Au и MnO_x .

Необходимо отметить, что работы по изучению электроемкостных свойств НСК на основе матриц, полученных из ископаемых каменных углей, с обсуждением полученных данных на базе информации о морфологии композитов [6–9, 13–16], как правило, фрагментарны. В них отсутствует предлагаемый в настоящей работе подход – рассмотрение зависимостей функциональных (электроемкостных) свойств НСК и во многом определяющих их морфологических характеристик композитов от уровня метаморфизма ископаемых каменных углей, использованных в качестве сырья при получении С-матриц. Так, в работах [13, 14] изучено влияние ряда факторов, в том числе параметров пористой структуры для 30 активированных углеродных материалов различных марок, преимущественно коммерческих, на их электроемкостные характеристики. Удельная электрическая емкость представленных в данных работах материалов составляла от 22 Ф/г для сажи Vulcan XC-72 (удельная поверхность 255 м²/г, в том числе микропор – 145 м²/г, средний диаметр пор – 0.96 нм) до 322 Ф/г для активированного угля (АУ) Maxsorb PX-21, получаемого из нефтяного кокса (удельная поверхность 1270 м²/г, в том числе микропор – 1166 м²/г, средний диаметр пор 2.00 нм). Наиболее высокая емкость 413 Ф/г наблюдалась для АУ M20В (удельная поверхность 1912 м²/г, в том числе микропор – 1246 м²/г, средний размер пор 1.1 нм). Тем не менее, авторы [13, 14] не провели систематизацию полученных данных в зависимости от типа сырья, используемого для производства углеродных материалов, и степени их углефикации. В ряде обзорных работ, например [15, 16], представлено сопоставление известных в литературе электродных материалов суперконденсаторов с указанием удельной поверхности и параметров пористой структуры. Однако сложно выделить влияние исключительно структурно-морфологических особенностей углеродных материалов и композитов на электроемкостные характеристики, так как измерения проводились с использованием различных электролитов (по типу, концентрациям, способам введения ионных жидкостей), конструкций ячейки, при различных плотностях тока, скоростях сканирования потенциала, размерах потенциального окна, с применением разных методов (по кривым циклической вольтамперометрии (ЦВА), гальваностатического заряда-разряда) и т. д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

В качестве матриц использовали разработанные в ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово) [12] высокопористые углеродные материалы (ВПУМ), полученные высокотемпературной (800 °С) щелочной активацией (при соотношении КОН/С = 2 : 1) ископаемых углей угольных бассейнов Кемеровской области и Республики Саха (Якутия), с различной степенью метаморфизма (углефикации): САК – на основе антрацита Кийзасского разреза (Кузбасс) с наиболее высокой степенью углефикации; СБК – на основе Богхеда (разновидность сапропелевых углей) Таймылурского месторождения (Якутия) с самой низкой степенью метаморфизма, СДК – на основе длиннопламенного угля (Кузбасс), занимающего промежуточное положение в ряду метаморфизма. В качестве прекурсоров наполнителей (наночастиц золота (Au) и оксидов марганца (MnO_x)) при синтезе НСК Au/С и MnO_x /С использовали растворы реактивов – HAuCl_4 (квалификация “ч. д. а.”) и KMnO_4 (квалификация “ч. д. а.”) соответственно.

Методика получения наноструктурированных композитов

Навески углеродной матрицы (200 мг) помещали в бюксы и пропитывали растворами прекурсоров (KMnO_4 или HAuCl_4) в 10^{-3} М HCl при температурах 60 и 25 °С соответственно. Концентрацию и объем растворов варьировали в зависимости от типа прекурсора и требуемого содержания наполнителя в композите (табл. 1). Пропитку матрицы проводили в несколько стадий (20 раз) для реализации условий послойного нанесения наполнителей. Каждую последую-

щую порцию раствора приливали после полного реагирования предыдущей. Контроль за завершением процесса проводили спектрофотометрически, по отсутствию ионов соединений марганца или золота в фильтрате. Отработанные растворы декантировали, затем вводили новые порции раствора. В случае с оксидом марганца реакция проходила при 60 °С в течение 20–60 мин, поэтому следующую порцию приливали через 20–60 мин в зависимости от вида матрицы. При создании композитов Au/С новую порцию раствора приливали через сутки, чтобы обеспечить полноту осаждения и уменьшить потери золота. Подробно методика представлена в [17–19].

Методы исследования

В работе основное внимание уделено изучению морфологии, пористой структуры и электроемкостных характеристик НСК и С-матриц.

Ранее некоторые из рассмотренных систем частично охарактеризованы с использованием методов рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре “ДРОН-8” (Россия) для оценки фазовых составов, размеров области когерентного рассеяния (ОКР) наполнителей в НСК [17].

Измерение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) выполнены на установке КРМ-1 (Россия) “на просвет” в характеристическом излучении железного анода путем подсчета импульсов в точках в интервале $0.002\text{--}0.35 \text{ \AA}^{-1}$. Для проведения измерений небольшое количество образца (2–3 мг/см²) наносили равномерным тонким слоем (~100 мкм) на лавсановое окно кюветы. По кривым МУРР рассчитаны массовые функции распределения неоднородностей (частиц) по размерам (ФРНР). Выделение размерных фракций проведено в

ТАБЛИЦА 1

Состав и условия получения наноструктурированных композитов

Обозначение активного компонента	Навеска матрицы, мг	Тип и содержание наполнителя, мас. %	Кол-во наполнителя, моль	Концентрация раствора прекурсора, моль/л	Требуемый объем раствора прекурсора, мл	Объем одной порции раствора (для ~20-кратной пропитки), мл
1Au	200	1 % Au	$1.03 \cdot 10^{-5}$	$1.0286 \cdot 10^{-4}$	100	5
2Au	200	2 % Au	$2.08 \cdot 10^{-5}$	$1.0391 \cdot 10^{-4}$	200	10
4Au	200	4 % Au	$4.24 \cdot 10^{-5}$	$1.0607 \cdot 10^{-4}$	400	20
1 MnO_x	200	1 % MnO_x *	$2.32 \cdot 10^{-5}$	$2.3237 \cdot 10^{-4}$	100	5
2 MnO_x	200	2 % MnO_x *	$4.69 \cdot 10^{-5}$	$2.3475 \cdot 10^{-4}$	200	10
4 MnO_x	200	4 % MnO_x *	$9.59 \cdot 10^{-5}$	$2.3964 \cdot 10^{-4}$	400	20

* Содержание оксидной фазы марганца рассчитано в перерасчете на MnO_2 .

приближении их логарифмически нормального распределения [20, 21]; компьютерная обработка данных выполнена согласно [22, 23].

Микрофотографии композитов получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JEOL JSM-6390 LV (Япония).

Элементный анализ проводили методом оптической эмиссионной спектрометрии (ОЭС) с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) на спектрометре iCAP 6500 Duo LA (США) и методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с энергодисперсионной приставкой JEOL JED 2300 (Япония) к сканирующему электронному микроскопу. Содержание элементов С, Н, N, S, О (CHNSO-анализ) определяли с помощью автоматического элементного анализатора Flash 2000 (Великобритания).

Пробоподготовку образцов для анализа методом ОЭС проводили следующим образом: три навески НСК массой 20 мг каждая заливали избытком (5 мл) смеси концентрированной соляной и азотной кислот в соотношении 3 : 1 (царская водка). Герметично закрытые полимерные пробирки высокого давления со смесью реагентов помещали в термоблок, нагревали до 80 °С и выдерживали при данных условиях в течение 2 ч, после чего охлаждали. Разбавляли смеси водой до 100 мл, осадок отделяли фильтрованием, объем фильтрата доводили до 100 мл в мерной колбе, далее по три аликвоты полученного раствора (объемом 10 мл) анализировали на приборе.

Параметры пористой структуры С-матриц и НСК определяли по изотермам низкотемпературной (77 К) адсорбции азота, регистрируемых анализатором ASAP-2020 Micrometrics (США). Методами Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЕТ), Баррета–Джойнера–Халенда (ВЖН), функциональной плотности (DFT) обработаны данные изотерм адсорбции/десорбции и рассчитаны удельная поверхность, объемы пор (в том числе мезопор), средний размер пор, а также распределения пор по размерам в области мезо- и микропор. Методика приведена в работах [19, 24]. Распределение объема пор по размерам вычисляли в программе SAIEUS (демонстрационная версия) [25] по кривой адсорбции методами 2D-NLDFT в модели щелевидных пор и DFT-2. Ошибка измерений составляла 5–7 %.

Электрохимические (электроемкостные) измерения свойств электродных материалов на основе исходных С-матриц и НСК на их основе проводили на двухэлектродной электрохимиче-

ской ячейке с использованием потенциостата Parstat 4000 (США) и программного комплекса VersaStudio. В качестве сепаратора применяли мембрану Nafion 115 (127 мкм), в качестве электролита – водный раствор 6 М КОН, масса каждого электрода составляла 0.01 г (без учета массы электролита, которым пропитывали электродный материал).

Для измерения электроемкостных характеристик С-матриц использовали симметричную конструкцию ячейки, где электродами являлись ВПУМ. Электрохимические исследования НСК-электродов проводили, используя асимметричный вариант ячейки, где в качестве рабочего электродного материала применяли НСК, в качестве противоиэлектрода – соответствующую матрицу.

Исследования методом ЦВА проводили в потенциальном окне от –1 до 1 В, скорость развертки потенциала варьировали от 2.5 до 300 мВ/с. Широкий интервал скоростей сканирования позволил рассмотреть различия в поведении систем.

Электрическую емкость ячеек рассчитывали по площади, ограниченной кривыми ЦВА:

$$C_{\text{cell}} = \frac{q}{Um} \quad (1)$$

где C_{cell} – электрическая емкость ячейки, Ф/г; q – электрический заряд, накопленный ячейкой, определяемый площадью под кривыми ЦВА, Кл; U – разность потенциалов, В; m – масса электродного материала, г.

Электрическую емкость электрода рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{we}} = \frac{C_{\text{cell}} C_{\text{ce}}}{C_{\text{ce}} - C_{\text{cell}}} \quad (2)$$

где C_{we} – емкость рабочего электрода; C_{ce} – емкость противоиэлектрода.

Исследование ячеек методом электрохимической импедансной спектроскопии (импедансометрии) проводили в диапазоне частот от 10 мГц до 10 кГц с амплитудой 10 мВ при потенциале 0 В относительно разомкнутой цепи [26]. На основе полученных данных были построены диаграммы Найквиста.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав объектов

Задаваемый при синтезе и установленный методами ИСП-ОЭС и CHNSO-анализа элементный состав рассматриваемых НСК представлен в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Составы наноструктурированных композитов

Тип матрицы	Содержание MnO_x , мас. %		Содержание Au, мас. %		
	Заданное	Определенное согласно CHNSO-анализа на кислород	Заданное	Определенное согласно ИСП-ОЭС	Определенное согласно РФЛА
СБК	1	–	1	0.11	0.98
СБК	2	2.2	2	0.14	1.51
СБК	4	4.1	4	0.29	2.17
САК	–	–	1	0.03	0.25
САК	–	–	2	0.13	0.62
САК	–	–	4	0.33	1.72
СДК	1	–	1	–	0.84
СДК	2	–	2	–	1.82
СДК	4	–	4	–	3.12
Tuball [17]	–	–	4	0.18	0.15

Примечание. Прочерк – измерения не проводились.

Видно, что в ряде случаев имеются потери наполняющих НСК частиц Au, которые могут возникать вследствие их уноса с поверхности матриц при синтезе НСК (операции фильтрации, центрифугирования, промывки), а также при подготовке образцов к анализу. В связи со спецификой проведения РФЛА потери Au отсутствовали, следовательно отклонения содержания наполнителя, согласно РФЛА, от заложенных при синтезе отражают потери Au собственно при получении образцов. Как следует из представленных данных (см. табл. 2), потери Au возрастают с увеличением заданного при синтезе содержания наполнителя. Это свидетельствует о разном уровне закрепления частиц на поверхности матриц (прочности), например, согласно подтверждаемой результатами МУРР и сорбометрии (см. ниже) модели формирования одной части активных частиц Au в мезопорах, другой – в микропорах (с более сильным закреплением в этих случаях), а третьей – на внешней поверхности. В рамках этой модели влияния различной топологии поверхности матриц на закрепление наносимых наноразмерных частиц (НРЧ), более выраженные потери Au на матрице САК естественно связать с большей степенью углеродизации последней и поэтому – с меньшей дефектностью ее поверхности, а менее эффективное закрепление НРЧ Au на поверхности матрицы Tuball (волокна, составленные из ОУНТ в результате их плотной адгезии внешними поверхностями) [17] относительно закрепления НРЧ в мезопорах и на “шероховатой” поверхности матриц типа ВПУМ – с практической бездефектностью

внешней поверхности графеноподобных стенок ОУНТ. Уменьшение же содержания Au по результатам ИСП-ОЭС относительно данных РФЛА связано как с процедурой анализа, так и особенностями топологии. Поскольку анализируется продукт травления НСК в царской водке (раствор), то потери Au в этом случае могут быть связаны с изоляцией Au-НРЧ в микро- и мезопорах матриц. С этим же связаны практически совпадающие результаты анализа разными методами (ИСП-ОЭС и РФЛА) содержания Au-НРЧ, закрепленных на гладкой поверхности ОУНТ матрицы Tuball. Согласно РФЛА, в качестве примесей определены кислород, незначительные количества (0.1–0.2 мас. %) Si, S, Cl, Fe и следовые количества K, что говорит о высоком уровне чистоты НСК, в том числе об эффективности очистки от Cl при синтезе композитов (прекурсор HAuCl_4). Относительно составов НСК, наполненных MnO_x , выполненный CHNSO-анализ показал, что в рассмотренных случаях содержание MnO_x практически соответствует задаваемому при получении композитов, т. е. признаков потери наполнителя при синтезе не наблюдается. Оценки содержания проведены с учетом результатов дериватографического анализа и масс-спектрометрии, показавших незначительное количество (меньше 1 мас. %) кислорода в С-матрицах.

Морфология наноструктурированных композитов

Из представленных на рис. 1 типичных СЭМ-изображений композитов, совмещенных с результатами картирования содержания Au

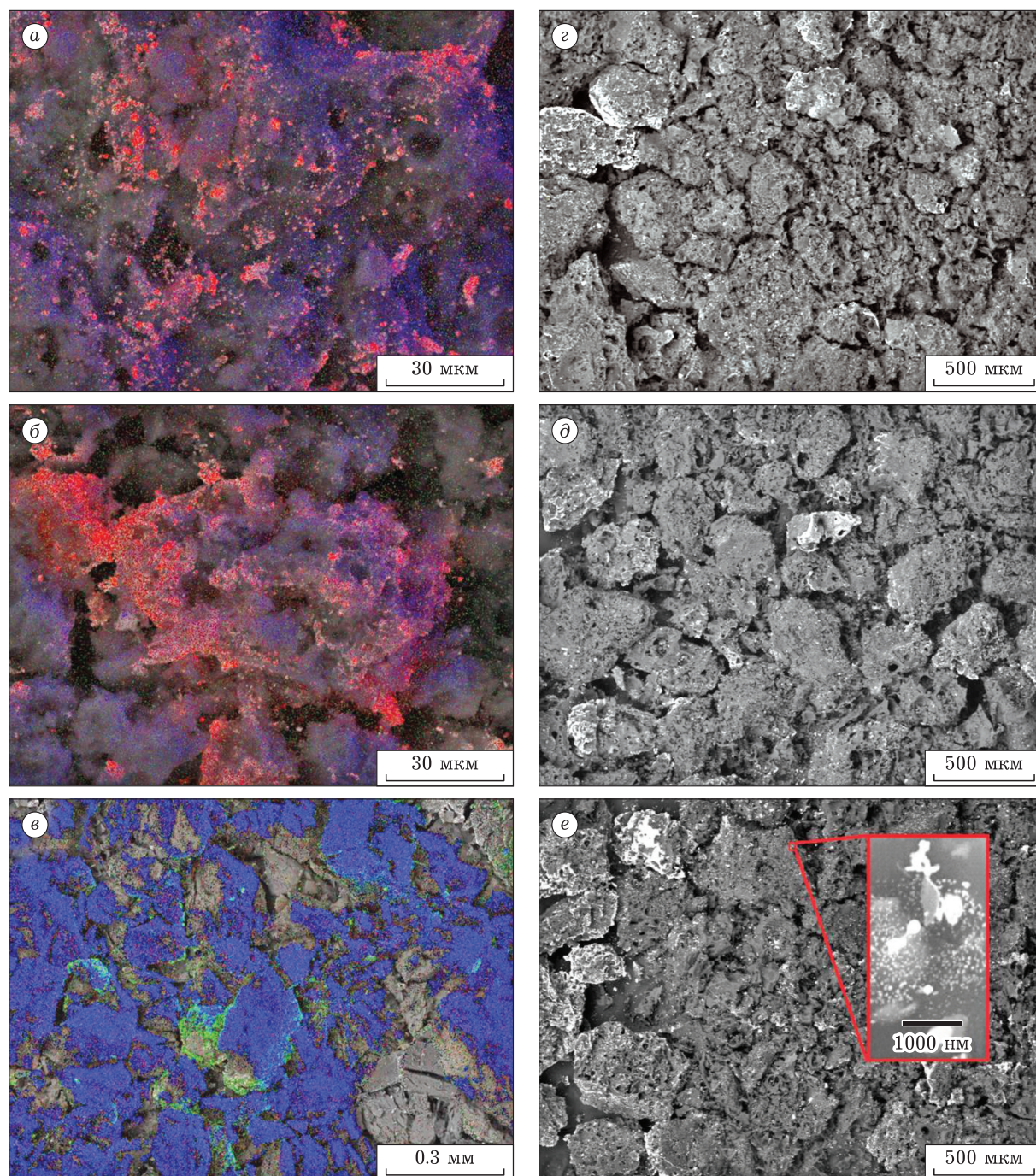


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии: а–в – картирование содержания элементов в наноструктурированных композитах (НСК) на основе ВПУМ с содержанием Au 2 мас. %: образцы 2Au/СДК (а); 2Au/СБК (б); 2Au/САК (в); г–е – НСК Au/СДК с содержанием Au 1 (г), 2 (д), 4 мас. % (е). На врезке (е) красным цветом выделен фрагмент с более высоким разрешением. Обозначение: а, б – золото (красный), кислород (синий), железо (зеленый); в – углерод (синий); золото (зеленый). ВПУМ – высокопористая углеродная матрица.

на поверхности НСК, следует, что видимые по данным СЭМ частицы наполнителя имеют весьма широкий разброс по размерам – от примерно 10–20 нм (на пределе разрешения микроскопа, см. вставку на рис. 1, е) для отдельных частиц до агрегатов и агломератов

субмикронных размеров. Степень агрегирования частиц, а также доля покрытия ими поверхности матриц возрастают по мере увеличения общего содержания Au (доля покрытия поверхности увеличивается до $\approx 15\%$ при содержании Au 4 мас. %).

Из анализа полного массива данных СЭМ следует, что фиксируемые частицы наименьших размеров, соотносимые нами с нанокристаллами и их мелкими агрегатами, отложенными в мезопорах матриц (см. ниже), распределены на поверхности более равномерно, чем крупные агрегаты и агломераты, но с тенденцией группирования вблизи границ крупных макродефектов (см. рис. 1). Согласно анализу результатов картирования элементов (типичные кривые представлены на рис. 1, а–в), нет оснований считать участки поверхности матриц, на которых локализованы окисленные или Fe-содержащие включения, центрами кристаллизации Au-НРЧ. Места же формирования агрегатов и агломератов определенно можно “привязать” к макронарушениям поверхности ВПУМ (см. рис. 1, г–е).

В спектрах МУРР НСК (рис. 2), наполненных Au, отчетливо выделяется компонента C_0 – сигнал, обусловленный не фиксируемыми СЭМ неоднородностями (частицами), близкими к атомнодисперсным (в матрицах – это углеродные плоскости, нанопоры, каналы и т. п., в НСК – возможно, расположенные на поверхности матриц субнаноразмерные островки Au). Разнонаправленный характер зависимости C_0 от содержания Au-наполнителя для НСК на основе матриц САК и СБК (см. рис. 2, в) позволяет предположить, что в первом случае он связан с морфологией самой матрицы, а во втором случае – с декорированием поверхности СБК наноструктурами золота.

Рассмотрение массива данных ФРНР (композигов и матриц), по данным МУРР, показывает следующее (типичные результаты см. рис. 2):

1) В размерной области 2–4 нм в НСК наблюдается наличие разностного сигнала ФРНР, который, судя по практическому совпадению ФРНР в НСК и матрицах, естественно отнести к НРЧ Au, сформированным в мезопорах матриц (см. рис. 2, г–е). Интенсивность разностного сигнала выше для НСК на основе матриц СБК и СДК, обладающих большим числом мезопор, согласно данным сорбометрии, при незначительных количествах Au, и возрастает с увеличением содержания наполнителя. Это, вероятно, обусловлено заполнением пор Au-НРЧ и формированием Au-агрегатов на внешней поверхности матриц.

2) В размерной области 10–150 нм (см. рис. 2, д–и) в НСК на основе матриц СБК и СДК на кривых разностных ФРНР наблюдается не-

сколько экстремумов, соответствующих по своему положению экстремумам на кривых ФРНР матриц, относимых нами к наблюдаемым на СЭМ-микрофотографиях “мелким” агрегатам, формирование которых в НСК Au/САК выражено слабее. Широкий экстремум в субмикронной области (см. рис. 2, ж–и) также выражен заметнее для НСК на основе СБК и СДК и по своему положению сдвинут относительно экстремума в матрицах. При отнесении его к агломератам, следует, что Au-агломераты, наблюдаемые также на СЭМ-микрофотографиях, в НСК Au/СБК и Au/СДК не связаны с агломерационной структурой матриц, в отличие от НСК Au/САК, где они, вероятно, располагаются в крупных пустотах матрицы.

Для НСК, наполненных MnO_x , в размерной области формирования агломератов эффекты качественно подобны отмеченным выше; в наноразмерной же области ФРНР и разностные ФРНР для рассмотренных видов матриц близки (рис. 3). Характер зависимости C_0 от содержания MnO_x дает основания предполагать, что по меньшей мере частицы особо мелкой фракции наполнителя сформированы в основном на внешней поверхности матриц.

Рентгенограммы НСК содержат заметно уширенные рефлексы гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки золота (рис. 4). Оцененная из уширения величина ОКР, относимая к размерам Au-наночастиц (кристаллов), слабо зависит от типа матрицы и составляет 20–35 нм.

Пористая структура высокопористых углеродных матриц и композигов на их основе

Типичные изотермы адсорбции-десорбции на рассмотренных НСК относятся к I типу по классификации IUPAC – практически горизонтальное плато в области значений относительного давления 0.1–0.8 со слабо выраженным гистерезисом H4 типа, что указывает на наличие значительной доли микропор. Обобщение представленных в [17] и полученных дополнительно результатов рассмотрения удельной поверхности и пористой структуры ВПУМ и изменений их при формировании НСК позволяет выделить следующее:

– матрица САК содержит в основном микропоры (доля объема микропор около 90 %), а в СБК и СДК – больше мезопор (доля объема мезопор 22 и 15 % соответственно); введение наполнителей Au и MnO_x в количествах до

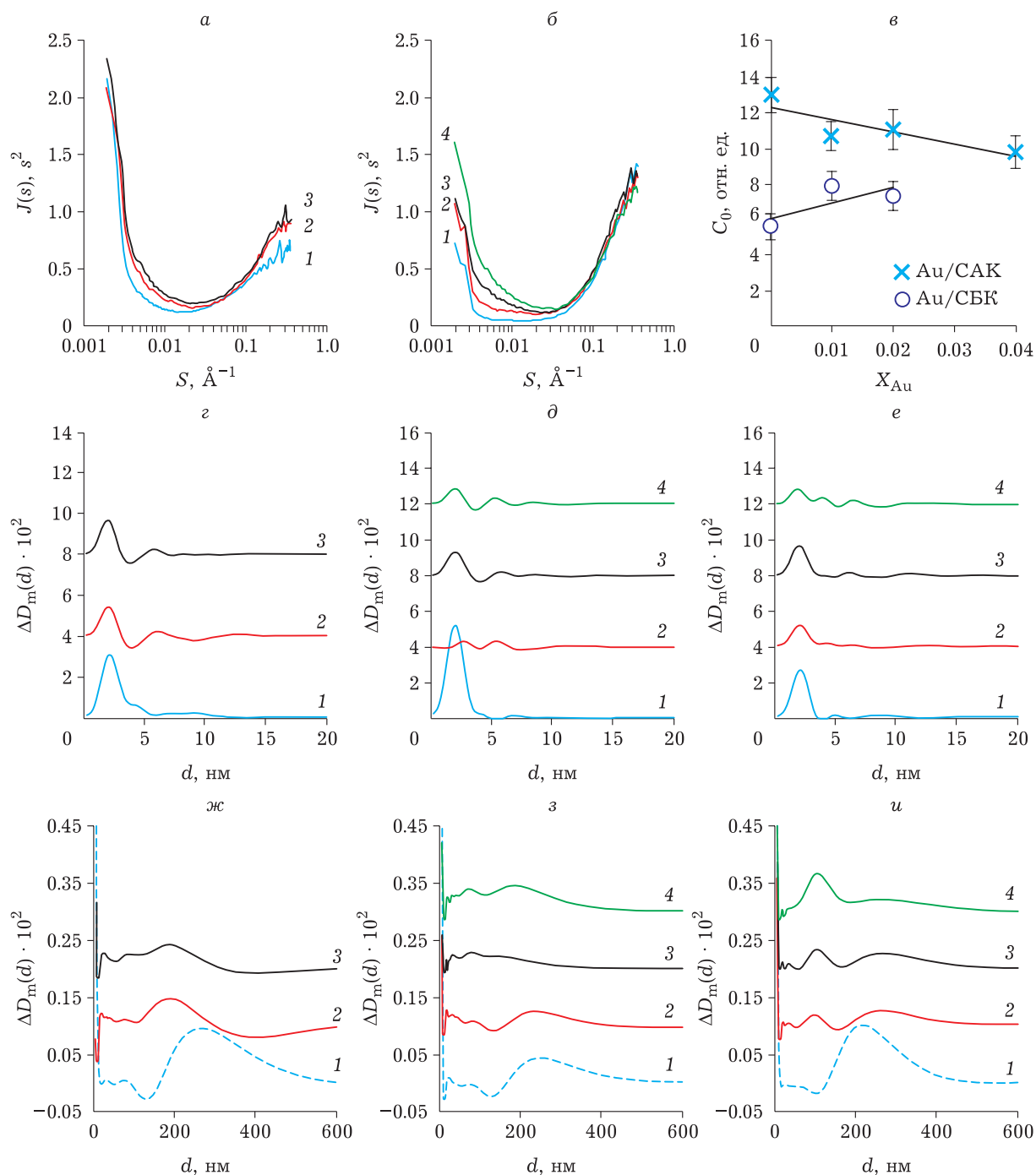


Рис. 2. Экспериментальные кривые МУРР для матрицы СБК и НСК Au/СБК на ее основе (а), матрицы САК и НСК Au/САК (б). Зависимость постоянной интенсивности рассеяния (C_0), характеризующая вклад атомно-дисперсной компоненты, от содержания Au (в). Разностные ФРНР матриц и НСК Au/C на их основе (г–е) в наноразмерной области от 10 до 20 нм (г–е) и в субмикронной области до 600 нм (ж–и). Носитель СБК и композиты на его основе (а, г, ж); САК и НСК на его основе (б, д, з); СДК и НСК на его основе (е, и). Обозначение: исходные матрицы (1); НСК с различным содержанием Au: 1 (2); 2 (3); 4 мас. % (4). Здесь и на рис. 3: МУРР – малоугловое рентгеновое рассеяние света; ФРНР – функция распределения неоднородностей по размерам; НСК – наноструктурированный композит.

4 мас. % уменьшает объемы микропор и мезопор на 10 и 5 % от их количества в матрицах соответственно;

– распределение пор по размерам является близким для рассмотренных ВПУМ и НСК и включает две основные группы: в областях 4–7 Å

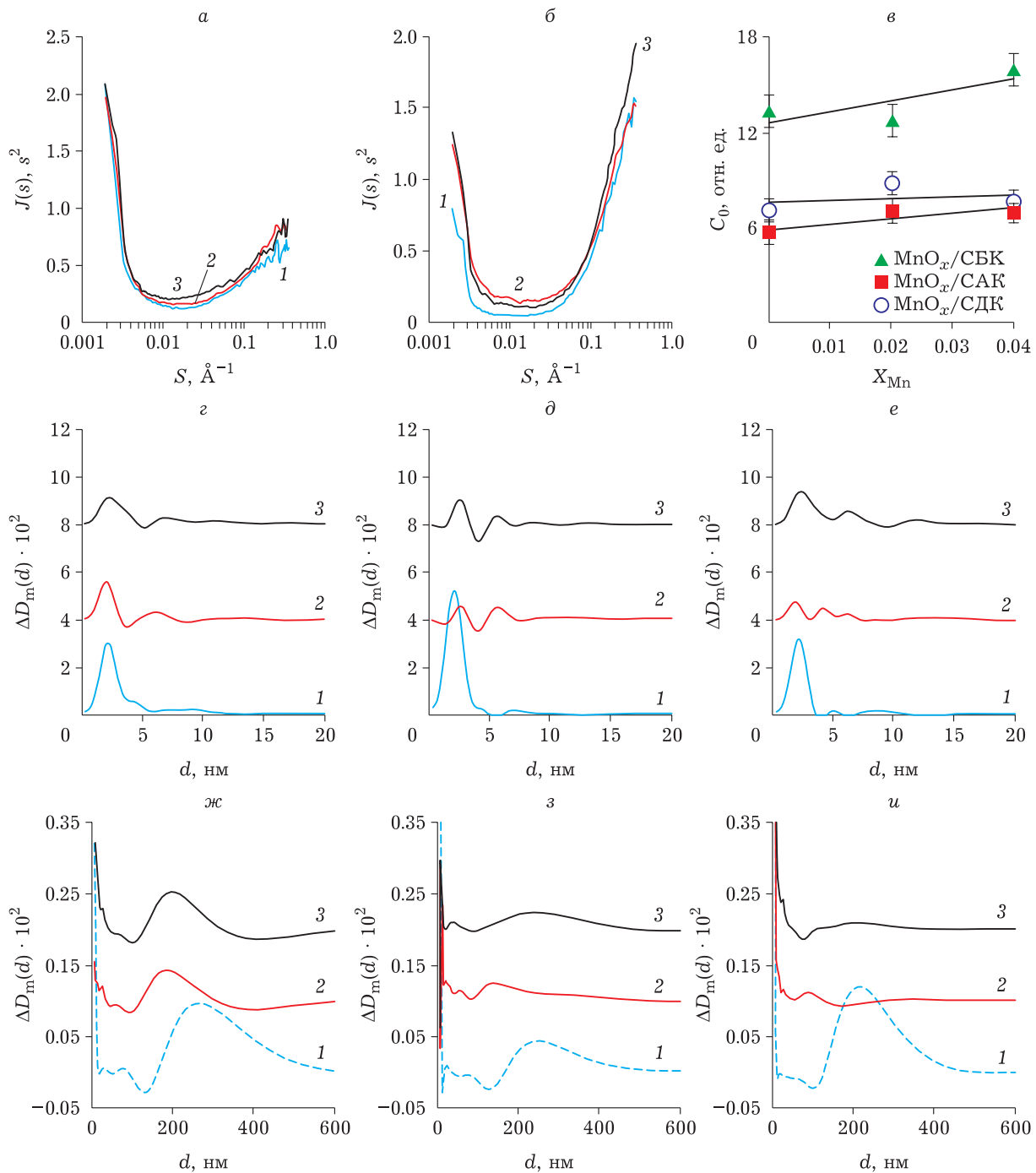


Рис. 3. Экспериментальные кривые МУРР для матрицы СБК и НСК $\text{MnO}_x/\text{СБК}$ на ее основе (а), матрицы САК и НСК $\text{MnO}_x/\text{САК}$ (б). Постоянная компонента интенсивности рассеяния C_0 , характеризующая вклад атомнодисперсной компоненты (в). Разностные ФРНР матриц и НСК $\text{Au}/\text{С}$ на их основе (г–и) в наноразмерной области от 10 до 20 нм (г–е) и в субмикронной области до 600 нм (ж–и). Носитель СБК и композиты на его основе (а, г, ж); САК и НСК на его основе (б, д, з); СДК и НСК на его основе (е, и). Обозначение: исходные матрицы (1); НСК с различным содержанием MnO_x : 2 (2); 4 мас. % (3). Обозн. см. рис. 2.

и 1–2 нм; выделяются также более крупные мезопоры размерами 30–50 нм.

Отмечая согласованность результатов СЭМ, МУРР и сорбометрии по размерам пор, можно отнести фиксируемые в субнаноразмерной об-

ласти неоднородности (до 1–2 нм) к микропорам матриц, отчасти заполненным или блокированным мельчайшими кристаллитами наполнителей; наблюдаемые в области 1–4 нм – к порам, частично заполненным или блокированным кри-

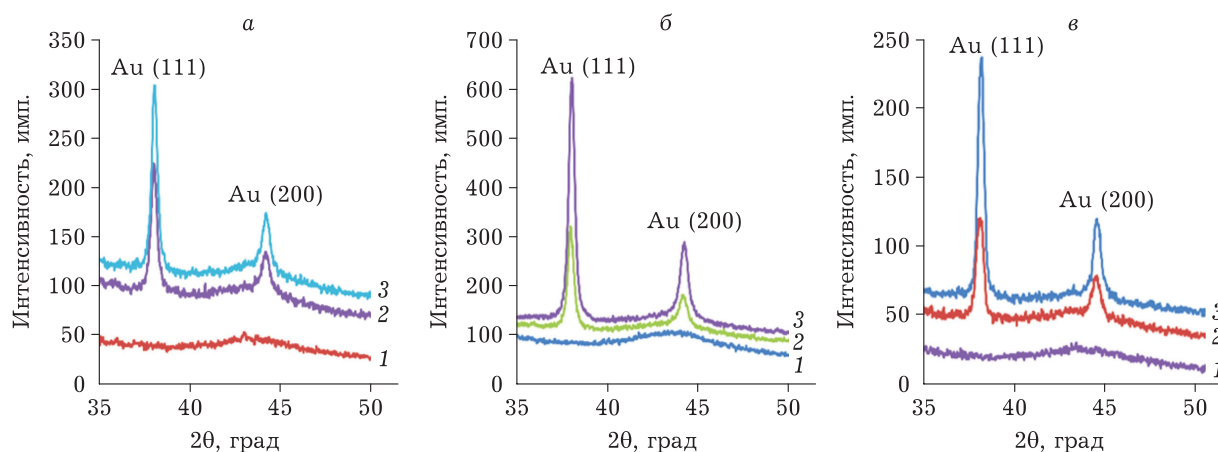


Рис. 4. Дифрактограммы выкопороватых углеродных матриц (ВПУМ) и композитов Au/C на их основе. ВПУМ: СБК (а); САК (б); СДК (в). Образцы: исходные ВПУМ (1); НСК с содержанием Au 2 (2) и 4 мас. % (3). НСК – наноструктурированный композит.

сталлами Au; в области десятков нм – к крупным мезопорам, наполненным агрегатами Au; в области субмикронных размеров – к агрегатам и агломератам наполнителей, расположенным автономно или в полостях макропор (в НСК на основе САК).

Електроемкостные свойства наноструктурированных композитов

Форма ЦВА-кривых симметричных ячеек с электродами на основе матриц СДК и СБК, а также асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе Au/СБК и Au/СДК близка к типовой при накоплении заряда в ДЭС (рис. 5). Для матрицы САК и НСК на ее основе она заметно искажена, вероятно, в связи с диффузионными затруднениями при формировании в процессе поляризации диффузной составляющей ДЭС на поверхности развитой системы микропор (для САК), а для НСК $\text{MnO}_x/\text{САК}$ – в связи с внешедиффузионными затруднениями при осуществлении электродных Red-Ox процессов с участием MnO_x (см. рис. 5). На ЦВА-кривых для асимметричных ячеек с рабочими электродами из НСК $\text{MnO}_x/\text{СДК}$ и $\text{MnO}_x/\text{СБК}$ проявляется связанная с протеканием электродных Red-Ox реакций структура, более отчетливая при незначительных скоростях (5 мВ/с) сканирования потенциала (например, на рис 5, и). Результаты подробного рассмотрения структуры ЦВА-кривых для рабочих электродов из НСК на основе различных С-матриц, наполненных MnO_x , и сделанное на основе этого заключение о природе электрохимических процессов будут представлены в отдельной работе.

Спектры электрохимического импеданса углеродных матриц СБК и СДК, а также НСК на их основе представлены на рис. 6, б. Все спектры характеризуются наличием полуокружностей в области относительно высоких частот, далее с уменьшением частоты следует резкое возрастание значений Z_{im} . Видно, что активное сопротивление ячейки (R_s), которое складывается из сопротивлений электродов, электролита и границы раздела фаз, при введении наполнителей заметно снижается, особенно для СДК ($R_s = 2.0$ Ом), до значений 1.3 Ом (для $2\text{MnO}_x/\text{СДК}$), 1.5 Ом (для $1\text{Au}/\text{СДК}$). Для СБК значение R_s несколько больше (3.2 Ом), наполнение золотом вызывает снижение сопротивления до 2.6 Ом, оксидом марганца – до 3.0 Ом. В области средних частот наблюдается слабо выраженный переходный участок, который, по-видимому, соответствует диффузии в объеме композита и может быть описан импедансом Варбурга (W).

Снижение R_s ячейки при введении наполнителей может быть связано с изменением величины контакта электролита с поверхностью электрода, заполняющего в НСК систему пор сложной конфигурации, ввиду различий общей пористости и структуры пор в НСК в сравнении с пористостью самих ВПУМ. Однако, поскольку эти эффекты, как было отмечено, незначительны, более вероятной причиной является изменение сопротивления межфазных границ ($\text{MnO}_x/\text{матрица}$, $\text{MnO}_x/\text{электролит}$) для НСК, наполненных оксидами марганца, вследствие протекающих Red-Ox-процессов, а для НСК Au/СБК и Au/СДК – ввиду изменения сопротивления межфазных границ вследствие различий рабо-

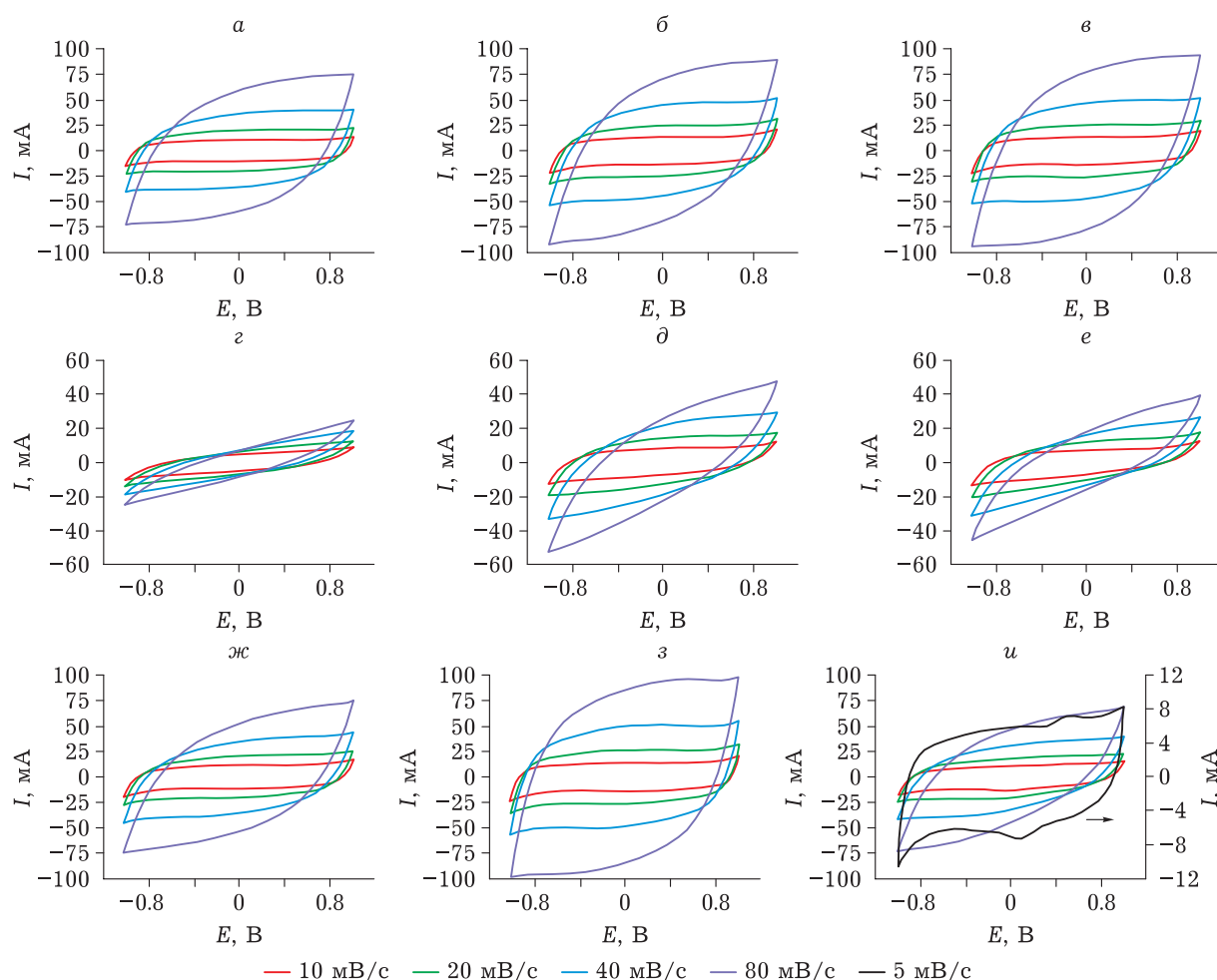


Рис. 5. ЦВА-кривые при разной скорости развертки потенциала симметричных ячеек суперконденсаторов с электродами на основе матриц: СБК (а), САК (г) и СДК (ж); асимметричных ячеек с композитными рабочими электродами 1 % Au/C: 1Au/СБК (б); 1Au/САК (д); 1Au/СДК (з); асимметричных ячеек с рабочими электродами 2 % MnO_x /C: 2MnO_x/СБК (в); 2MnO_x/САК (е); 2MnO_x/СДК (и).

ты выхода электрона (химического потенциала) у частиц Au и матриц, а также обеспечения наночастицами золота электрического контакта на границе электрода и токосъемника. Наименьшее сопротивление переноса заряда (R_{ct}) определено для асимметричной ячейки с рабочим электродом 1Au/СДК (0.3 Ом), что указывает на больший вклад ДЭС.

В области низких частот практически вертикальное возрастание реактивной составляющей импеданса (Z_{im}) означает наличие в ячейках емкостных элементов с уже отмеченными диффузионными затруднениями при накоплении заряда.

Из представленной диаграммы Найквиста (см. рис. 6, г) для электрохимических ячеек (симметричной с электродами на основе САК и асимметричных с рабочими электродами на основе композитов 1Au/САК и 2MnO_x/САК) вид-

но, что в отличие от ячеек с электродами на основе СДК, СБК и композитов на их основе, в которых имеется значительная доля мезопор, для ячеек с преимущественно микропористым САК и композитами на его основе сопротивление на границе раздела фаз R_s выше приведенных ранее для СДК, СБК и НСК на их основе – 3.8 Ом (для симметричной ячейки) и 2.8–2.9 Ом (для асимметричных). Однако, для САК и композитов на его основе полуокружности имеют гораздо больший диаметр и значения сопротивления переноса заряда R_{ct} гораздо выше: 8.2 Ом (для ячейки с рабочим электродом Au/САК); 15.1 Ом (для MnO_x/САК) и 33.7 Ом (для симметричной ячейки с САК-электродами). Это может быть обусловлено диффузными ограничениями, труднодоступностью микропор для ионов электролита и Red-Ox процессами с участием кислородсодержащих групп.

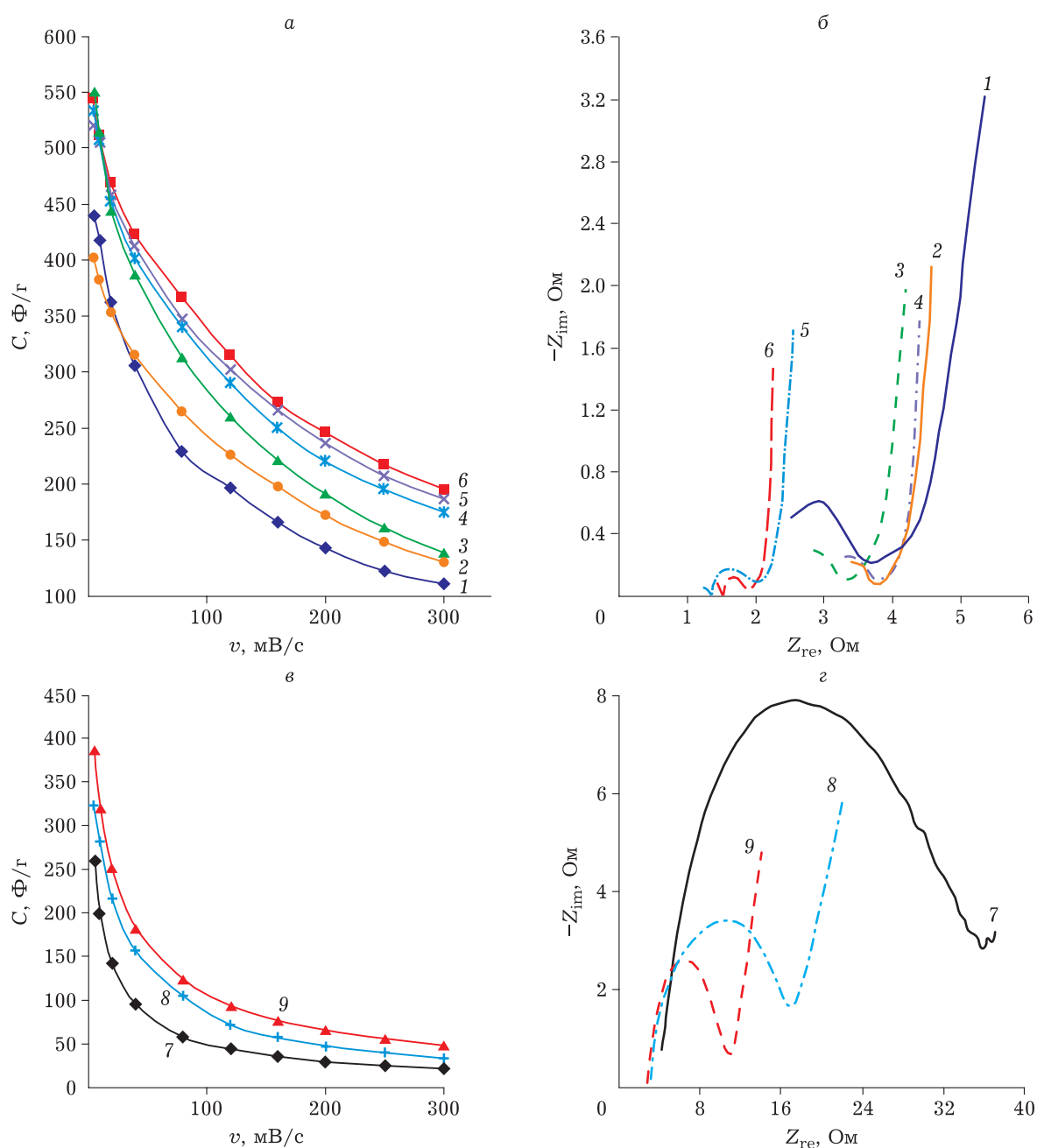


Рис. 6. Зависимости удельной емкости электродов от скорости сканирования потенциала (а) и диаграммы Найквиста (б) матриц СБК и СДК и композитов на их основе. Зависимости емкости электродов от скорости сканирования потенциала (в) и диаграммы Найквиста (г) матрицы САК и композитов на ее основе. Обозначения: 1 – СДК; 2 – СБК; 3 – 1 % Au/СБК; 4 – 2 % MnO_x /СДК; 5 – 2 % MnO_x /СБК; 6 – 1 % Au/СДК; 7 – САК; 8 – 2 % MnO_x /САК; 9 – 1 % Au/САК.

Из представленных на рис. 6, а, в зависимостей значений удельной электрической емкости (С) от скорости сканирования потенциала (v) для матриц и НСК на их основе при оптимизированном (согласно ранее проведенным экспериментам с другими видами матриц [3–5, 17, 18]) содержании наполнителей – наночастиц Au и MnO_x – видно, что во всех рассмотренных случаях введение наполнителей приводит к замен-

тым повышением $C_{\text{уд}}$ в широком интервале скоростей сканирования.

При высоких скоростях сканирования электрический заряд накапливается в основном в мезопорах ВПУМ, более развитых в СБК и СДК, вследствие чего для них характерны более высокие значения $C_{\text{уд}}$. Микропоры с размерами в области 4–7 Å практически недоступны электролиту для ВПУМ САК и вероятно, слабо

доступны в СБК, что следует из сопоставления емкостных характеристик матриц с разной степенью развитости в них микропор.

Наблюдаемую в матрицах сильную зависимость $C_{уд}$ от скорости сканирования естественно связать с диффузионным лимитированием процесса накопления заряда в диффузной составляющей ДЭС на границе “поверхность микропор/электролит”, в связи с чем эффект увеличения емкости при уменьшении скорости сканирования заметно более выражен для преимущественно микропористой ВПУМ САК. Уменьшение скорости сканирования снимает диффузионные затруднения и в накоплении заряда начинают участвовать все более мелкие поры.

Возрастание $C_{уд}$ в области высоких скоростей сканирования при введении НРЧ Au (наполнителя) естественно связать с отмеченным выше уменьшением R_{ct} и R_s , но главным образом – с формированием более мощного ДЭС на межфазной границе с электролитом ввиду более высокой работы выхода электрона из НРЧ Au в сравнении с ВПУМ. Более заметный эффект для НСК на основе СБК и СДК связан с доступностью электролита НРЧ Au в мезопорах. Наблюдаемое влияние НРЧ MnO_x (наполнителя) во всем рассмотренном диапазоне скоростей свидетельствует о высоких скоростях Red-Ox реакций с участием НРЧ и вызванным этим вкладом псевдоемкостной составляющей в накопление заряда. Аналогичный эффект (относительно высокие скорости накопления псевдоемкостной составляющей) наблюдался ранее также для НСК MnO_x /многостенные УНТ [19]. В то же время имеющиеся ограничения скорости электрохимических процессов относительно темпов формирования ДЭС приводят к тому, что эффективность у MnO_x -наполнителя во всех НСК несколько меньше, чем эффективность Au.

Значения $C_{уд}$ при высоких скоростях сканирования возрастают при введении близких к принимаемым в качестве оптимальных (1 % Au, 2 % MnO_x) количеств наполнителей Au и MnO_x в САК – в 2.35 и 1.65 раз, в СДК – в 1.77 и 1.59, в СБК – в 1.12 и 1.56 раз соответственно; те же эффекты при более высоких (200–300 мВ/с) скоростях составляют в САК – 1.49 и 1.24; СДК – 1.24 и 1.21; СБК – 1.37 и 1.30 раз соответственно, и наблюдаются при достигнутых для Au/НСК степенях наполнения поверхности около 15 % (согласно данным СЭМ).

Таким образом, при достижении более высоких уровней заполнения внешней поверхности

углеродных матриц НРЧ наполнителей и сохранении блокировки ими “работающих” на накопление заряда мезопор на уже достигнутом уровне можно ожидать возрастания эффективности наполнителей до порядка 2.5-кратного уровня относительно величин $C_{уд}$ на “чистых” матрицах. Последнее свидетельствует об эффективности продолжения работ в изложенном направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены НСК на основе ВПУМ, наполненных НРЧ Au или MnO_x . Наноструктурированные композиты получали методом многократного последовательного восстановления дозированных порций разбавленных водных растворов (10^{-4} М) прекурсоров ($HAuCl_4$, $KMnO_4$) непосредственно самими С-матрицами. В качестве матриц использовали ВПУМ, синтезированные высокотемпературной щелочной активацией ископаемых углей Кузнецкого и Якутского бассейнов с различной степенью метаморфизма (углефикации) и охарактеризованные по элементному составу, содержанию в матрице примесных гидроксидов и карбонатов. Морфология НСК изучена методами СЭМ и МУРР, показано широкое распределение по размерам и сложная топология частиц наполнителей – от незначительной доли наноразмерных частиц, вероятно, заполняющих мелкие мезопоры (2–4 нм); сформированных в крупных мезопорах (10–30 нм) отдельных частиц (в случае Au-нанокристаллитов) до находящихся в макропорах матриц (или на их внешней поверхности) агрегатов и агломератов субмикронных размеров.

Форма ЦВА-кривых свидетельствует о накоплении электрического заряда при поляризации электродов из ВПУМ СДК и СБК, а также из НСК на их основе, наполненных НРЧ Au, в основном в ДЭС; искажения ЦВА-кривых для преимущественно микропористых ВПУМ САК и НСК на их основе вызвано, вероятно, диффузионными затруднениями (для MnO_x /САК – при осуществлении электродных Red-Ox процессов с участием MnO_x). Значения удельной электрической емкости в целом выше у СДК и СБК с большей долей мезопор, чем у преимущественно микропористого образца САК.

Введение в ВПУМ наноразмерных частиц Au и MnO_x вызывает существенное увеличение удельной электрической емкости, наиболее выраженное при невысоких скоростях сканирова-

ния потенциала, – до 1.6–1.8 раз для композитов на основе СДК и до 1.2–1.6 раз в случае композитов на основе СБК. Это достигается ввиду формирования более мощного ДЭС на границе Au/электролит по сравнению с С-матрица/электролит и добавления псевдоемкостной составляющей при протекании электродных Red-Ox реакций с участием MnO_x . Увеличение скорости сканирования приводит к снижению удельной электрической емкости. Этот эффект более выражен для преимущественно микропористых образцов САК и композитов на его основе ввиду возрастания внешних диффузионных затруднений. Согласно результатам электрохимической импедансной спектроскопии, возрастание удельной электрической емкости НСК связано с уменьшением активного сопротивления, сопротивления переноса заряда и в целом активной составляющей импеданса.

Работы, связанные с синтезом композитов и исследованием их методом малоуглового рентгеновского рассеяния, выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки (проект ЕГИСУ № 121031500211-9). Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии и электрохимические исследования выполнены за счет средств гранта РНФ (№ 23-13-00356) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

Авторы выражают благодарность Л. М. Хицовой (Кемерово) за исследование образцов методами дериватографического анализа и масс-спектрометрии, С. А. Созинову (Кемерово) за исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Федорова Н. М., Додонов В. Г., Манина Т. С., Исмагилов З. Р. Наноструктурированные C-Ni(OH)_2 -композиты // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2016. № 1. С. 120–124.
- Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Павелко Н. В., Манина Т. С., Барнаков Ч. Н. Наноструктурированные композиты на основе высокопористых углеродных матриц, наполненных золотом // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, № 5–6. С. 51–61.
- 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. Highly porous carbon materials filled with gold and manganese oxide nanoparticles for electrochemical use // Catal. Today. 2015. Vol. 249. P. 220–227.
- Троснянская Т. О., Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Ларичев Т. А., Федорова Н. М. Исследование наноструктурированных композитов на основе углеродной матрицы, наполненных продуктами термораспада комплексов кобальта с Трилоном Б // Химия уст. разв. 2022. Т. 30, № 4. С. 436–445.
- Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Троснянская Т. О., Нечаева Т. С., Илькевич Л. В., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. Гибридные электродные материалы суперконденсаторов на основе углеродноматричных наноструктурированных композитов, наполненных оксид-гидроксидами хрома // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 6. С. 609–618.
- He X., Zhang X. A comprehensive review of supercapacitors: Properties, electrodes, electrolytes and thermal management systems based on phase change materials // J. Energy Storage. 2022. Vol. 56. Part C. Art. 106023.
- Tian Z., Li H., Yang W., Jian S., Zhang C., Jiang S. Fabrication of manganese oxides/carbon composites for high energy density asymmetric supercapacitor // Diam. Relat. Mater. 2023. Vol. 131. Art. 109582.
- Wang R., Li X., Nie Z., Zhao Y., Wang H. Metal/metal oxide nanoparticles-composited porous carbon for high-performance supercapacitors // J. Energy Storage. 2021. Vol. 38. Art. 102479.
- Zakharov Yu., Simenyuk G., Pugachev V., Dodonov V., Trosnyanskaya T., Ismagilov Z., Kachina E., Yakubik D. Multiwalled carbon nanotubes: matrix nanostructured composites as electrode materials for supercapacitors // Energy Technol. 2021. Vol. 9, No. 11. Art. 2100449.
- Kachina E. V., Ivanova N. V., Zakharov Yu. A., Simenyuk G. Yu., Ismagilov Z. R., Lomakin M. V. Electrochemical properties of the composites based on multiwall carbon nanotubes modified with nanoparticles of mixed cobalt and nickel hydroxides // Eurasian Chem. Technol. J. 2022. Vol. 24, No. 2. P. 115–121.
- Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Качина Е. В., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Гайнутдинов А. Р., Помесчаная Е. С. Влияние условий получения нанокompозитных электродных материалов $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$ на их электрохимические характеристики // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, № 6. С. 633–642.
- Федорова Н. И., Зыков И. Ю., Исмагилов З. Р. Технологические свойства углей и текстурные характеристики углеродных сорбентов, получаемых на их основе // Кокс и химия. 2022. № 5. С. 42–47.
- Centeno T. A., Stoeckli F. The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 52. P. 560–566.
- Shi H. Activated carbons and double layer capacitance // Electrochim. Acta. 1996. Vol. 41, No. 10. P. 1633–1639.
- Yang K., Fan Q., Song C., Zhang Yu., Sun Y., Jiang W., Fu P. Enhanced functional properties of porous carbon materials as high-performance electrode materials for supercapacitors // Green Energy and Resources. 2023. Vol. 1. Art. 100030.
- Елецкий А. В., Зицман В. Ю., Кобзев Г. А. Наноконденсаторные материалы. Физико-химические и эксплуатационные свойства, методы синтеза, энергетические применения // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53, № 1. С. 117–140.
- Zakharov Yu. A., Simenyuk G. Yu., Sergina T. O., Ivanova N. V., Larichev T. A., Zykov I. Yu., Dudnikova Yu. N. Carbon matrix nanostructured composites as a new type of supercapacitor electrode materials // Lett. Mater. 2023. Vol. 13, No. 1 (49). С. 20–27.
- Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Троснянская Т. О., Пугачев В. М., Русаков Д. М., Ларичев Т. А. Наноструктурированные композиты на основе ОУНТ для создания электродных материалов суперконденсаторов // Химия уст. разв. 2022. Т. 30, № 5. С. 507–516.

- 19 Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Качина Е. В., Дудникова Ю. Н., Додонов В. Г., Исмагилов З. Р. Морфология и электроемкостные характеристики наноструктурированных композитов Mn_xO_y /МУНТ // Неорг. материалы. 2021. Т. 57, № 5. С. 512–522.
- 20 Sastry P. U., Aswal V. K., Wagh A. G. Small angle neutron scattering and small angle X-ray scattering studies of platinum-loaded carbon foams // *Pramana (J. Phys.)*. 2008. Vol. 71. P. 1075–1078.
- 21 Ryan A. J. Simultaneous small-angle X-ray scattering and wide-angle X-ray diffraction // *J. Therm. Anal.* 1993. Vol. 40. P. 887–899.
- 22 Додонов В. Г., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Васильева О. В. Выявление особенностей строения поверхности наноразмерных металлических частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния // Перспективные материалы. 2016. № 6. С. 68–82.
- 23 Jeffries C. M., Ilavsky J., Martel A., Hinrichs S., Meyer A., Pedersen J. S., Sokolova A. V., Svergun D. I. Small-angle X-ray and neutron scattering // *Nat. Rev. Methods Primers*. 2021. Vol. 1. Art. 70.
- 24 Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases with special reference to the evolution of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. Vol. 87, No. 9–10. P. 1051–1069.
- 25 NLDFT Analysis by SAIEUS program [Electronic resource]. URL: <http://www.nldft.com> (accessed 15.05.2023).
- 26 Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*. New York: Springer, 2014. 367 p.