

УДК 544.7: 544.076.32 + 543.55.054.1

DOI: 10.15372/KhUR20180607

## Гибридные электродные материалы суперконденсаторов на основе углеродноматричных наноструктурированных композитов, наполненных оксид-гидроксидами хрома

Г. Ю. СИМЕНЮК<sup>1</sup>, Ю. А. ЗАХАРОВ<sup>1,2</sup>, В. М. ПУГАЧЕВ<sup>2</sup>, В. Г. ДОДОНОВ<sup>2</sup>, Т. О. ТРОСНЯНСКАЯ<sup>2</sup>, Т. С. НЕЧАЕВА<sup>1</sup>, Л. В. ИЛЬКЕВИЧ<sup>1</sup>, Е. С. МИХАЙЛОВА<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения  
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,  
Кемерово (Россия)

E-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет,  
Кемерово (Россия)

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск (Россия)

### Аннотация

Разработаны способы получения наноструктурированных композитов на основе различных углеродных материалов, наполненных оксид-гидроксидами хрома, восстановлением бихромата калия гидразином. В качестве углеродных матриц выбраны материалы с различными параметрами пористой структуры и удельной поверхности: микропористый Kem10, мезопористый Carb3, а также углеродные нанотрубки (неозонированные УНТ-1 и озонированные УНТ-2). Исследование асимметричных ячеек суперконденсатора с рабочими электродами на основе полученных нанокомпозитов комплексом электрохимических методов (циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия, импедансометрия) показало, что декорирование поверхности матриц оксид-гидроксидами хрома приводит к увеличению емкости и уменьшению внутреннего сопротивления ячеек суперконденсатора.

**Ключевые слова:** нанокомпозит, углеродные матрицы, оксиды и гидроксиды хрома, электродные материалы, суперконденсатор

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование влияния условий получения наноструктурированных углерод-матричных композитов на их физико-химические, электрофизические, магнитные, электроемкостные свойства и на свойства отдельных компонентов (наночастиц наполнителей и углеродных матриц) – необходимый этап создания суперконденсаторов (СК) с максимально достижимыми функциональными характеристиками [1, 2]. В электронике, как правило, используют СК с электродами на основе высокопористых углеродных материалов, накапливающих энергию преимущественно в двойном элект-

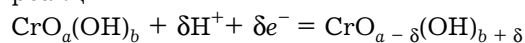
рическом слое, но эти материалы не позволяют накапливать большой заряд. Для создания электродных материалов также применяют оксиды и гидроксиды переходных металлов (рутения, кобальта, марганца, никеля и др.) с высокой теоретической емкостью [2–4]. Однако эти материалы нестабильны при длительном циклировании потенциала, а невысокие скорости процессов зарядки/разрядки ограничивают их широкомасштабное применение в производстве СК.

В последнее время внимание исследователей все чаще привлекают наноструктурированные композиты (НК) на основе различных углеродных материалов, наполненных нано-

размерными частицами благородных металлов [5–10] и оксидов/гидроксидов переходных металлов [10–19]. Наибольший интерес представляет использование в качестве рабочего электрода СК нанокompозитов с оксидными и гидроксидными наполнителями ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  и др.), поскольку легко получаемый, недорогой активный компонент распределен по поверхности матрицы и более доступен для электролитов. Такие электродные материалы накапливают заряд как за счет ДЭС, так и за счет быстропротекающих на электродах в заданном потенциальном окне Фарадеевских процессов. Синергетический эффект от псевдоемкости оксидно-гидроксидных фаз и емкости ДЭС доступной, незаблокированной поверхности матрицы позволяет существенно повысить характеристики СК.

Например, в [20] гибридные электродные материалы получали осаждением на одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ) частиц оксида хрома. Высокая электрическая емкость их обусловлена наличием электрохимически активного высокодисперсного оксида хрома и высокой электропроводностью ОУНТ. Допирование нанотрубок оксидом хрома способствовало увеличению емкости от 10–40 до 40–70 Ф/г. Хром присутствует в различных степенях окисления. В зависимости от типа электролита электрохимические превращения соединений хрома в ячейках СК отличаются. В растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{CrO}_3$  образует  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В ходе последующих электрохимических превращений  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  восстанавливается до соединений хрома со степенью окисления +3.  $\text{Cr}^{3+}$  остается в растворе и может окислиться во время обратной реакции. В щелочной среде (6 М КОН)  $\text{CrO}_3$  в анодном полувольном превращается в  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}(\text{VI})$ ), затем в катодном цикле восстанавливается до  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

На электродах, осуществляются Red-Ox реакции



В настоящей работе предложен способ получения нанокompозитов “оксид-гидроксид хрома/углеродная матрица” восстановлением бихромата калия гидразином. В качестве углеродных матриц выбраны материалы с различной структурой и удельной поверхностью: микропористый Kem10, мезопористый Carb3,

углеродные нанотрубки (УНТ). На примере последних изучено влияние функционализации матриц озоном на свойства получаемых композитов (неозонированные и озонированные). Нанокompозитные электродные материалы показали более высокую электрическую емкость в тестовых ячейках СК по сравнению с электродными материалами на основе исходных углеродных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокompозитные углеродноматричные (С-матричные) электродные материалы СК, наполненные наноразмерными частицами оксидгидроксида хрома, получали восстановлением раствора бихромата калия, импрегнированного в поры матриц, гидразином в форме гидразин-гидрата. В качестве углеродных матриц (С-матриц) использовали: микропористый углеродный материал Kem10 [21] и мезопористый углеродный материал Carb3 [22], разработанные в ИУХМ СО РАН, и многостенные УНТ, агрегированные в виде неупорядоченных углеродных нановолокон, полученные в Институте катализа СО РАН пиролизом пропан-бутановой смеси в присутствии катализаторов. Углеродные нанотрубки обрабатывали смесью кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) для удаления примесей катализатора. Удельная поверхность нанотрубок составляет  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ , внешний диаметр трубок около 10–20 нм, внутренний диаметр – 6–10 нм.

Углеродные нанотрубки подвергали обработке озоном для функционализации поверхности (далее неозонированные образцы обозначены как УНТ-1, озонированные – УНТ-2). Процесс озонирования образцов проводили на установке с применением озонатора ОГВК-02К фирмы МЭЛП (Санкт-Петербург). Озонкислородная смесь подавалась в реактор с навеской УНТ в количестве 1 г. Процесс озонирования проводили при температуре  $25^\circ\text{C}$  в течение 35 мин при скорости потока озонкислородной смеси 15 л/ч, концентрации озона в озонкислородной смеси 30 мг/л.

Количество озона на входе и выходе из реактора определяли с помощью измерителя концентрации ИКО. Основные параметры процесса: количество введенного озона в систе-

му 0.26 г; количество поглощенного образцом УНТ озона 0.11 г; степень поглощения озона 42 %; содержание кислорода 4.15 мас. %. Образующиеся при газофазном процессе промежуточные продукты взаимодействия озона с фрагментами УНТ (озониды) разрушали, выдерживая озонированный УНТ при температуре 105 °С в течение 1 ч.

Наноккомпозиты (НК) на основе перечисленных углеродных материалов с массовым соотношением компонентов  $\text{Cr}/\text{C} = 5 : 95$  получали следующим образом: в 30 мл дистиллированной воды растворяли 14.1 мг бихромата калия (квалификации “ч. д. а.”), добавляли навеску углеродного материала в количестве 95 мг, далее приливали 2 мл гидразин-гидрата (40 %  $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Полученную реакционную смесь нагревали до температуры 65–75 °С и выдерживали в течение 10 мин. При этом шло восстановление бихромата калия гидразином с образованием наночастиц оксид-гидроксида трехвалентного хрома, которые распределяются на внешней поверхности и в порах углеродного материала.

Наноккомпозитные электродные материалы исследовали комплексом физико-химических методов: фазовый состав – методом рентгенофазового анализа (РФА), на рентгеновском дифрактометре ДИФРЕЙ 401 в железном излучении  $\lambda(\text{FeK}_\alpha) = 1.937 \text{ \AA}$ ; распределение неоднородностей по размерам (массовые) в исходных С-матрицах и углерод-матричных композитах рассчитывали по спектрам малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР), зарегистрированным на дифрактометре КРМ-1.

Полученные НК рассмотрены в качестве электродных материалов СК. Электроемкостные характеристики (удельную емкость, внутреннее сопротивление и др.) электродных материалов в асимметричной ячейке определяли комплексом электрохимических методов анализа (циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия и импедансометрия) на потенциометре/гальваностате Parstat 4000.

Методика проведения электрохимических исследований подробно представлена в [1, 5, 6, 11, 18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Рентгенодифракционные исследования

Дифрактограммы исследуемых объектов (С-матриц и наноккомпозитов на их основе) представлены на рис. 1, а. Согласно базам данных PDF, существуют следующие кристаллографические модификации оксид-гидроксидных фаз хрома:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (эсколаит),  $\text{CrO}(\text{OH})$  (гримальдит, гвианаит, брацевеллит); гидратированный гидроксид хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Видно, что на дифрактограммах НК в информативной области углов 35–75° (2 $\theta$ ) не наблюдается отчетливых рефлексов, поэтому фазовый состав оксид-гидроксидной фазы хрома в нашем случае оценить сложно. Более того, в композитах фиксируется экранирование рефлексов матрицы, с заметным уменьшением их интенсивности, что особенно характерно для материалов на основе озонированных нанотрубок УНТ-2. Рефлексы С-матриц (Carb3 и УНТ-2) обусловлены углеродом гексагональной сингонии.

Следовательно, оксид-гидроксидная фаза хрома находится в рентгеноаморфном высокодисперсном состоянии, которое способствует более равномерному распределению нанокристаллитов наполнителя на поверхности матриц.

На рентгенфлуоресцентных спектрах (см. рис. 1, б–г) отчетливо видны интенсивные линии хрома, следовательно, на поверхности матриц в композитах присутствуют соединения хрома.

### Исследование наноккомпозитов методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения

Измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) выполнены в железном характеристическом излучении подсчетом импульсов в точках в диапазоне 0.002–0.35  $\text{\AA}^{-1}$ . Функции нормированы на интенсивность первичного пучка [23, 24]. Разностные спектры МУРР и разностные функции распределения неоднородностей получали вычитанием соответствующих значений для матрицы из аналогичных кривых для композита. Предположительно, разностные функции показывают размерные характеристики нанокристаллитов наполнителя.

Экспериментальная кривая МУРР для  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Carb3}$  похожа на кривую для чистой матрицы Carb3, но отличается более высокой интенсивностью (рис. 2, а). Это связано

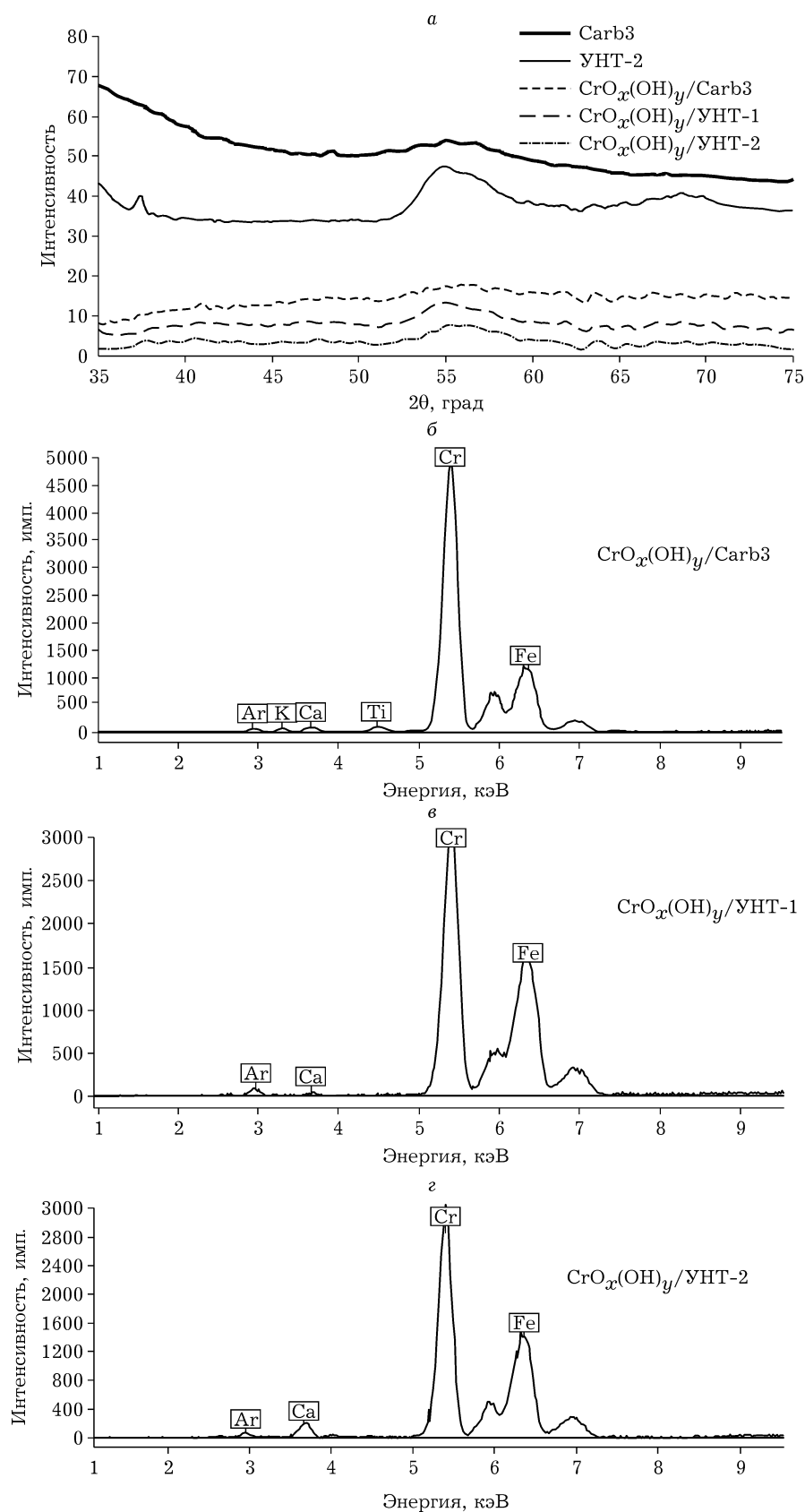


Рис. 1. а – Дифрактограммы углеродных материалов УНТ-2, Carb3 и композиций на их основе, наполненных оксид-гидроксидами хрома, б-г – рентгенфлуоресцентные спектры наноконкомпозитов  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Carb3}$  (б),  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-1}$  (в),  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-2}$  (г).

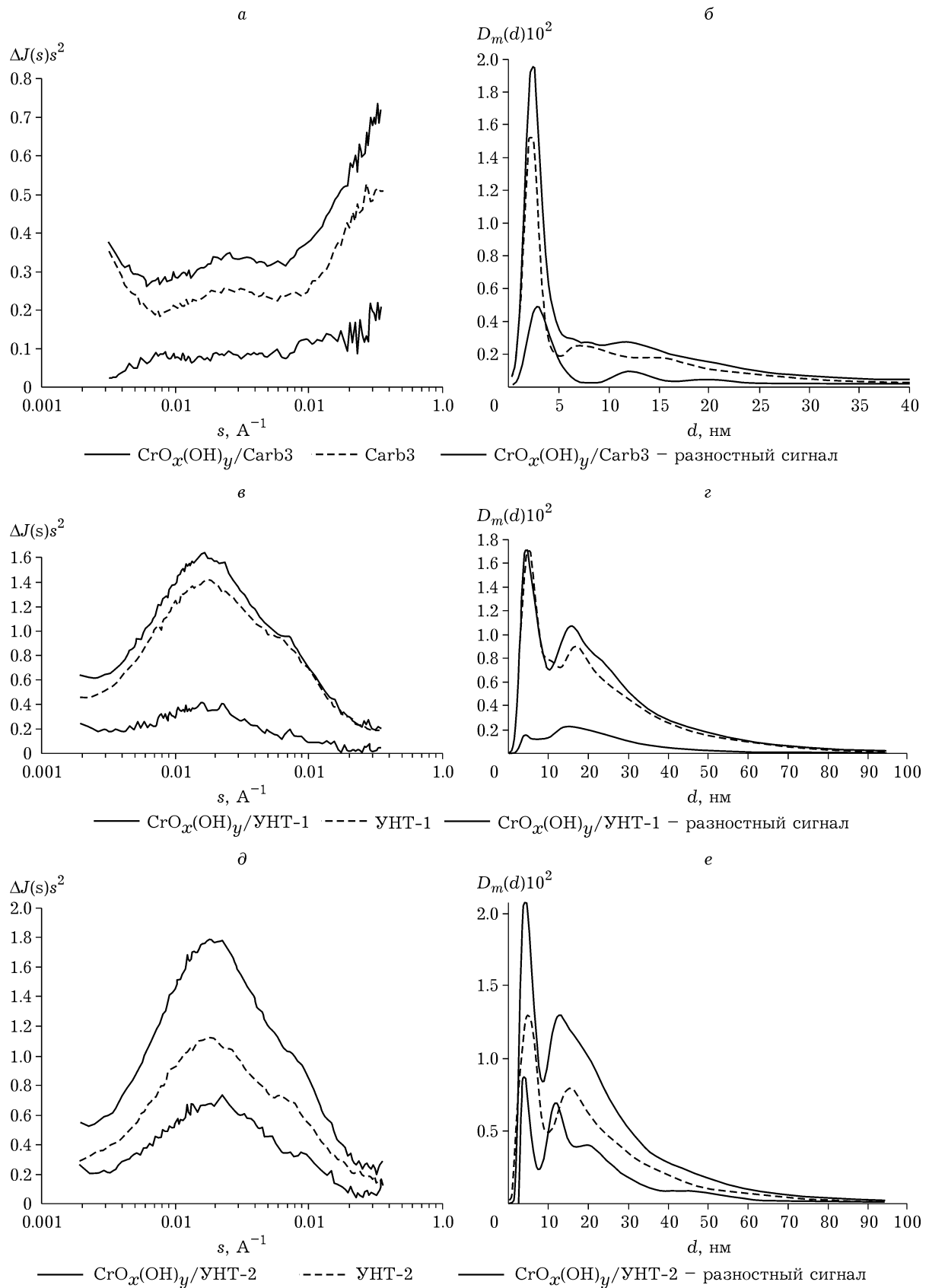


Рис. 2. Спектры МУРР исходных матриц Carb3 (*a*), УНТ-1 (*в*), УНТ-2 (*д*) и НК; функции распределения неоднородностей по размерам для матриц Carb3 (*б*), УНТ-1 (*г*), УНТ-2 (*е*) и нанокomпозитов на их основе.

с присутствием хромсодержащей фазы, обладающей большей рассеивающей способностью, чем углерод. С другой стороны, сходство кривых МУРР для матрицы и композита указывает на то, что фаза наполнителя в определенной мере морфологически “повторяет” строение матрицы (т. е. “декорирует” ее). Однако, как и во многих других случаях, это сходство лишь качественное. Более тонкий анализ дисперсной структуры с помощью функций распределения неоднородностей по размерам позволяет выявить важные количественные отличия. Результаты расчета функций распределения по размерам  $D_m(d)$  для чистой матрицы Carb3, образца нанокompозита, а также, разностный сигнал представлены на рис. 2, б.

Хорошо видно, что в исследуемой области размеров неоднородностей (до 40 нм) функции как для матрицы, так и для наполнителя многомодальны (можно выделить как минимум три моды), причем положения максимумов для матрицы и для наполнителя заметно отличаются. Положение первого максимума функции распределения для чистой матрицы составляет 2.1 нм, тогда как для наполнителя – 2.8 нм. Положение второго максимума различается почти вдвое: 7 и 12 нм для матрицы и наполнителя, соответственно. Таким образом, по разностной функции распределения можно характеризовать дисперсную структуру наноразмерных частиц наполнителя.

Сигналы МУРР для образца  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-1}$  и исходной матрицы УНТ-1 по сравнению с другими композитами отличаются незначительно, особенно в области малых размеров неоднородностей (см. рис. 2, в). Функции распределения по размерам  $D_m(d)$  для чистой матрицы УНТ-1 и образцов нанокompозитов представлены на рис. 2, г. Видно, что дисперсная структура углеродной матрицы УНТ-1 характеризуется выраженным бимодальным распределением: положения максимумов 4.7 и 17 нм. Разностные функции распределения, характеризующие (предположительно) дисперсную структуру наполнителя, также бимодальны (разностный сигнал), но положение максимумов иное: 3.9 и 15 нм. Интенсивность разностного сигнала почти на порядок ниже, чем интенсивность для чистой матрицы. Также следует отметить, что пер-

вые максимумы имеют практически одинаковую интенсивность, однако для нанокompозита он смещен в область меньших размеров частиц, что может быть обусловлено декорированием поверхности.

Экспериментальные кривые МУРР для образцов чистой матрицы УНТ-2 (озонированной) и нанокompозита на ее основе качественно схожи, но отличаются интенсивностью (см. рис. 2, д). Результаты расчета функций распределения по размерам  $D_m(d)$  для чистой матрицы УНТ-2, нанокompозита, а также разностный сигнал (два варианта) представлены на рис. 2, е.

Более высокая интенсивность сигнала МУРР для нанокompозита, по-видимому, связана с присутствием хромсодержащих фаз, обладающих большей рассеивающей способностью, чем углерод. Дисперсная структура углеродной матрицы УНТ-2 характеризуется выраженным бимодальным распределением (положение максимумов 5 и 15 нм). Разностные функции распределения, характеризующие (предположительно) дисперсную структуру наполнителя, выглядят более сложно, в них можно выделить три и более моды, даже при максимальном сглаживании разностного сигнала (см. рис. 2, е). Положение первого максимума разностной функции  $D_m(d)$  3.9 нм совпадает с максимумом для образца  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-1}$ , приготовленного на неозонированной матрице УНТ-1. Второй максимум – 12 нм; третий (более широкий слабо выраженный) максимум наблюдается в области 20 нм. Расщепление максимума на две моды может указывать, например, на отклонение формы частиц от изометричной, скорее всего, на уплотненность.

#### *Электрохимическое исследование С-матриц и композитов, наполненных оксид-гидроксидом хрома на их основе*

**Циклическая вольтамперометрия.** На рис. 3 приведены кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) для симметричных ячеек суперконденсатора (СЯСК) с двумя одинаковыми электродами на основе различных углеродных матриц и асимметричных ячеек (АЯСК) с рабочими электродами на основе нанокompозитов и противоэлектродом на основе С-матриц.

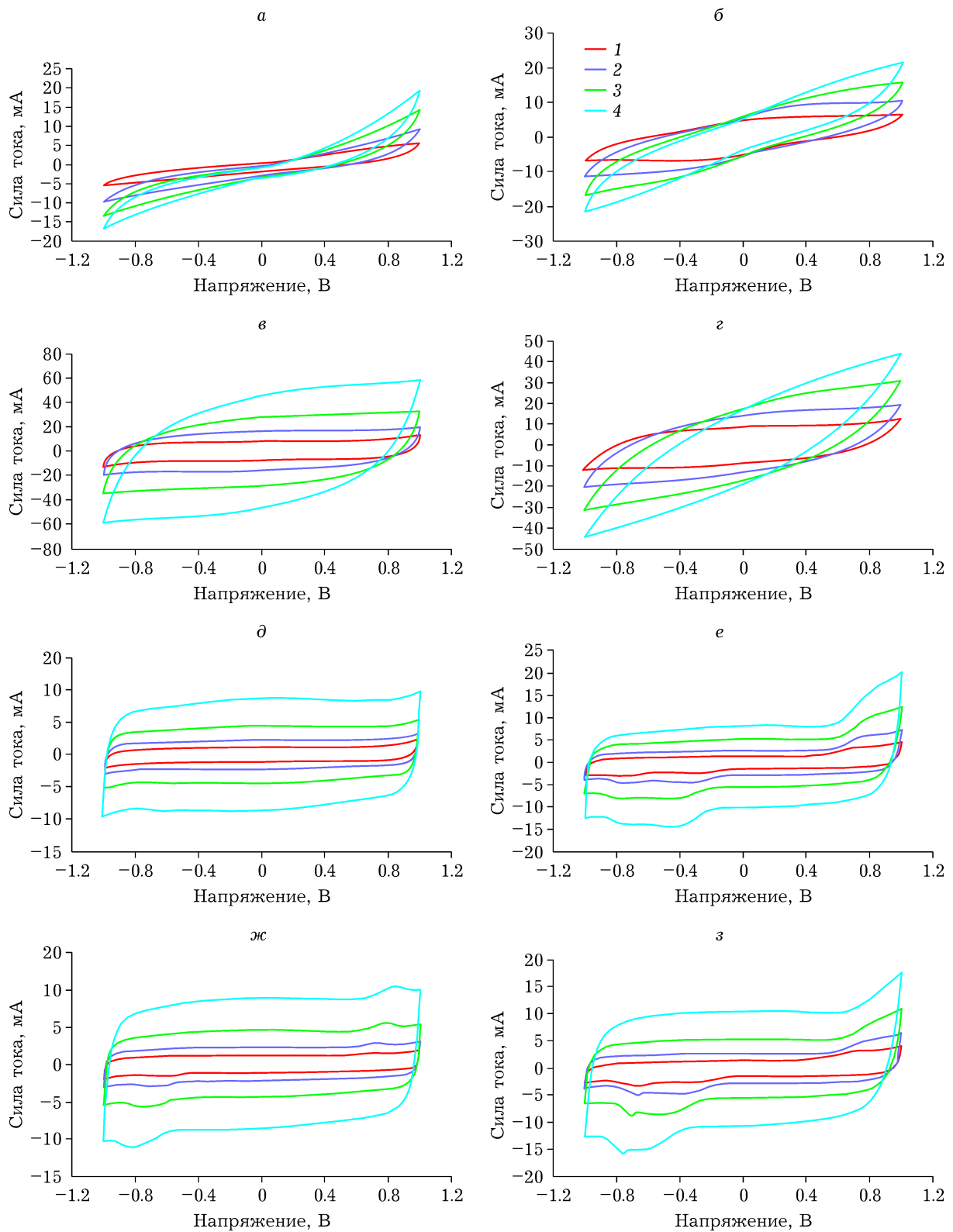


Рис. 3. ЦВА-кривые: а – СЯСК с Kem10; б – АЯСК с рабочим электродом  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Kem10}$ ; в – СЯСК с Carb3-электродами; г – АЯСК с рабочим электродом  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Carb3}$ ; д – СЯСК с УНТ-1; е – АЯСК с рабочим электродом  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-1}$ ; ж – СЯСК с УНТ-2; з – АЯСК с рабочим электродом  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-2}$ . Скорость, мВ/с: 10 (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4).

Видно, что форма ЦВА-кривых для СЯСК с электродами на основе С-матрицы Kem10 (см. рис. 3, а) достаточно узкая, вытянута по диагонали, в отличие от близких к прямоугольной форме ЦВА-кривых, которые характерны для СЯСК с электродами, накапливающими заряд преимущественно за счет ДЭС, например Carb3 (см. рис. 3, в) и УНТ-1 (см. рис. 3, д). Это может быть обусловлено микропористостью матрицы Kem10 со средним размером пор меньше 2 нм, в результате чего поверхность электрода Kem10 (поверхность микропор) недоступна для ионов электролитов и не может накапливать достаточное количество заряда.

Для АЯСК с рабочим электродом на основе хром-углеродного композита  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Kem10}$  площадь, ограниченная ЦВА-кривыми, больше по сравнению с матрицей. Это обусловлено псевдоемкостью наноструктурированной фазы оксид-гидроксида Cr (III) или изменением структуры (появление дефектов, увеличение диаметра пор и др.), а также количественного и качественного состава кислородсодержащих поверхностных функциональных групп матрицы Kem10 под действием сильного восстановителя (гидразина) или окислителя (бихромата калия) при температуре 65–75 °С.

Форма кривых СЯСК с Carb3-электродами близка к форме кривых, характерных для электродов с ДЭС, для АЯСК с рабочим электродом  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Carb3}$  при высоких скоростях развертки потенциала: кривые вытянуты по диагонали, но в меньшей степени, чем для микропористой матрицы Kem10. Изменение формы кривых для ячеек с углерод-матричными композитными электродами  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Carb3}$  может быть обусловлено блокировкой части мезопор, что затрудняет транспорт ионов электролита к активному компоненту, а также вкладом псевдоемкости оксида-гидроксида хрома.

ЦВА-кривые СЯСК с электродами на основе неозонированных нанотрубок (УНТ-1) близки к прямоугольным, характерным для электродов с ДЭС, для АЯСК с нанокompозитом отчетливо проявляются псевдоемкостные пики, обусловленные электрохимическими превращениями оксид-гидроксидных фаз хрома: в процессе зарядки происходит окисление Cr (III) до Cr (VI) или Cr (IV); в процессе разрядки – восстановление до соединений  $\text{Cr}^{2+}$

и  $\text{Cr}^{3+}$ . Далее эти процессы циклически повторяются в каждом цикле заряда/разряда.

Для СЯСК с электродами на основе функционализированных озонем нанотрубок УНТ-2 на ЦВА-кривых проявляются псевдоемкостные пики, обусловленные кислородсодержащими функциональными поверхностными группами (карбоксильными, карбонильными, гидроксильными, фенольными, лактонными, перекисными и др.), количество которых в углеродных материалах существенно возрастает при окислении (функционализации) озонем. Для АЯСК с рабочими электродами  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-2}$  на ЦВА-кривых возрастают интенсивность и ширина рефлексов вследствие псевдоемкости гидроксида хрома.

По площади ЦВА-кривых определяли емкость электродных материалов, рассчитанную на массу одного электрода (рис. 4). Видно, что удельная емкость композитного электрода “оксид-гидроксид хрома(III)/Kem10” в асимметричной ячейке СК в 1.5 раза выше, чем удельная емкость исходного Kem10.

Для хромосодержащего гибридного электрода  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Carb3}$  при низких скоростях сканирования потенциала 10 мВ/с емкость электрода в 1.1 раза выше, чем у матрицы

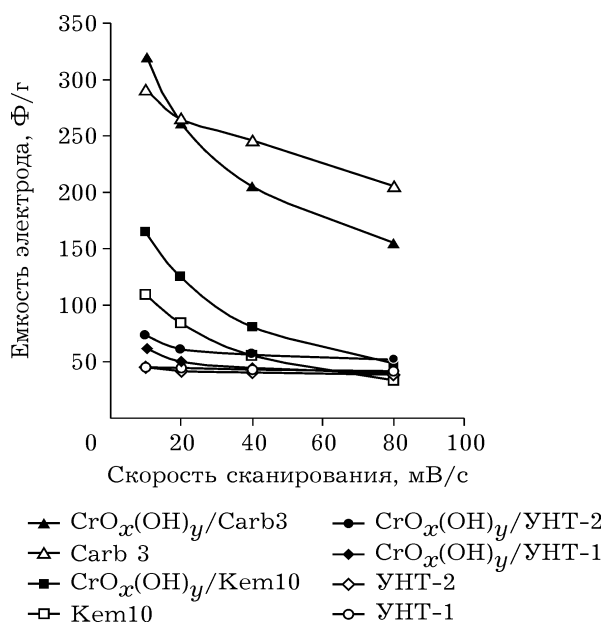


Рис. 4. Зависимости удельной электрической емкости электродов от скорости сканирования потенциала.

Carb3; при 20 мВ/с емкости электродов сопоставимы, далее для хром-углеродного электрода наблюдается очень сильный спад емкости. Это может быть обусловлено тем, что в композите поры углеродного материала блокируются нанокристаллитами наполнителя (соединениями трехвалентного хрома), в результате уменьшается удельная поверхность и пористость, что способствует уменьшению емкости двойного слоя. При низких скоростях сканирования pseudоемкость гидроксида хрома превышает эти потери и емкость для композитных электродов выше; при более высоких скоростях сканирования потенциала емкость уменьшается вследствие кинетической заторможенности окислительно-восстановительных реакций с участием хрома или недостаточной доступности электрохимически активного компонента для ионов электролита.

Для нанокompозитных электродов  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-1}$  и  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-2}$  на основе неозонированных и озонированных УНТ удельная электрическая емкость в асимметричной ячейке в 1.2–1.5 раза выше, чем для исходного волокна. При низких скоростях сканирования наблюдается более высокая емкость по сравнению с неозонированными.

Таким образом, во всех случаях емкости композитных хром-углеродных электродов выше, чем у исходных матриц. Наибольшее увеличение емкости и проявление pseudоемкостных пиков наблюдается для АЯСК с нанокompозитными рабочими электродами на основе нанотрубок, особенно озонированных.

**Хронопотенциометрия.** Ячейки демонстрируют стабильные характеристики в течение 100 циклов (сила тока 0.5 А/г, время разрядки-зарядки 10 с), потери не превышают 5–10 %. На рис. 5 представлено по одному циклу для всех исследованных ячеек СК. Видно, что в зависимости от электродного материала формы кривых существенно изменяются.

На основе заряд-разрядных кривых рассчитана удельная емкость электродов и внутреннее сопротивление (табл. 1). Видно, что для АЯСК с рабочими электродами на основе НК емкость выше: для  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Kem10}$  в 1.6 раза; для  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Carb3}$  в 1.5 раза, для нанокompозитных электродов на основе озонированных и неозонированных нанотрубок в 1.2–1.3 раза. Внутреннее сопротивление

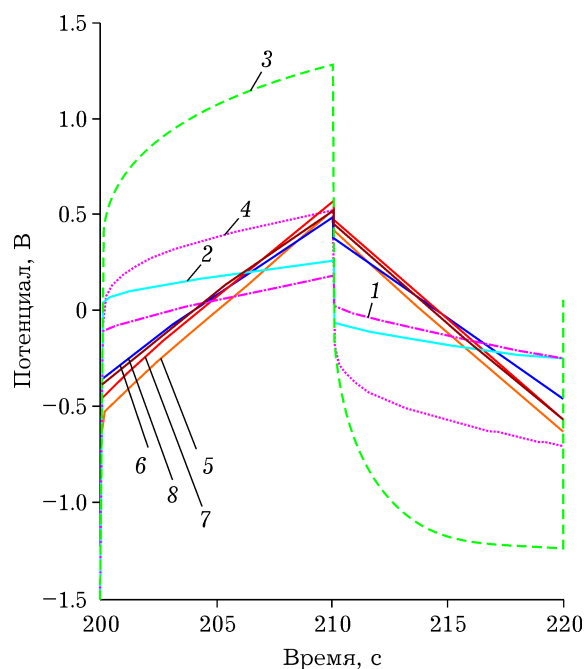


Рис. 5. Заряд-разрядные кривые (отдельный цикл) исследованных ячеек: 1 – СЯСК с Carb 3, 2 – АЯСК с рабочим электродом  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Carb3}$ , 3 – СЯСК с Kem10, 4 – АЯСК с рабочим электродом  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Kem10}$ , 5 – СЯСК с УНТ-1, 6 – АЯСК с рабочим электродом  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-1}$ , 7 – СЯСК с УНТ-2, 8 – АЯСК с рабочим электродом  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-2}$ .

асимметричных ячеек для систем на основе  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Kem10}$  уменьшается в 2.6 раза по сравнению с СЯСК с Kem10; для ячеек с нанокompозитными электродами на основе нанотрубок уменьшение внутреннего сопротивления незначительное – в 1.1–1.3 раза; для

ТАБЛИЦА 1

Значения удельной емкости и внутреннего сопротивления ячеек СК, рассчитанные на основании данных хронопотенциометрии

| Электродный материал                     | Емкость ячейки*,<br>Ф/г | Внутреннее сопротивление, Ом |
|------------------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Kem10                                    | 44                      | 171                          |
| $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Kem10}$ | 71                      | 65                           |
| Carb3                                    | 80                      | 15                           |
| $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Carb3}$ | 121                     | 32                           |
| УНТ-1                                    | 20                      | 13                           |
| $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-1}$ | 25                      | 12                           |
| УНТ-2                                    | 22                      | 14                           |
| $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-2}$ | 27                      | 11                           |

\* На массу двух электродов.

нанокompозитного электрода на основе  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{Carb3}$ , внутреннее сопротивление увеличивается в 2.1 раза. Это может быть обусловлено большей блокировкой поверхности мезопористого углеродного материала  $\text{Carb3}$  нанокристаллитами наполнителя  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y$ , который обладает более высоким удельным электрическим сопротивлением.

Видно, что электроемкостные характеристики композитных электродов выше, чем для исходных матриц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен способ синтеза С-матричных наноструктурированных композитов, наполненных оксид-гидроксидами хрома, восстановлением дихромата калия гидразином. На примере УНТ-2 изучено влияние типа матрицы и ее функционализации на размерные характеристики наночастиц наполнителя и электрохимические свойства нанокompозитов. Методами порошковой рентгеновской дифракции показано, что оксид-гидроксид хрома в композитах находится в рентгеноаморфном состоянии. Методом МУРР показано влияние типа матрицы на особенности декорирования ее поверхности нанокристаллитами соединений хрома. Интенсивность кривых МУРР для композитов на основе матриц  $\text{Carb3}$ , УНТ-1 заметно выше, чем для исходных матриц. Для нанокompозита  $\text{CrO}_x(\text{OH})_y/\text{УНТ-2}$  и матрицы УНТ-2 различие незначительное, особенно в области меньших размеров неоднородностей. Исследованы емкостные характеристики композитов в двухэлектродной электрохимической ячейке СК методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда/разряда. Показано, что нанесение оксид-гидроксида хрома на поверхность углеродной матрицы позволяет увеличить емкость и уменьшить внутреннее сопротивление ячейки суперконденсатора. Наибольший эффект, согласно данным ЦВА, наблюдается при использовании УНТ-2 и  $\text{Kem10}$ : емкость композитов возрастает в 1.2–1.5 раза. Полученные нанокompозиты могут быть использованы при создании гибридных электродных материалов СК.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН (проект V.46.3.1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- González A., Goikolea E., Barrena J. A., Mysyk R. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 58. P. 1189–1206.
- Елецкий А. В., Зицерман В. Ю., Кобзев Г. А. // *Технические науки – от теории к практике*. 2013. № 27-2. С. 105–112.
- Naoi K., Simon P. // *Electrochem. Soc. Interf.* 2008. Vol. 17. P. 34–37.
- Augustyn V., Simon P., Dunn B. // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 1597–1614.
- Simenyuk G. Y., Zakharov Yu. A., Puzynin A. V., Vladimirov A. A., Ivanova N. V., Pugachev V. M., Dodonov V. G., Barnakov Ch. N., Manina T. S., Ismagilov Z. R. // *Material and Manufacturing Proc.* 2016. T. 31, № 6. С. 739–744.
- Сименюк Г. Ю., Манина Т. С., Пузынин А. В., Барнаков Ч. Н., Захаров Ю. А., Козлов А. П., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 2. С. 157–162.
- Dar R. A., Giri L., Karna S. P., Srivastava A. K. // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 196. P. 547–557.
- Khamlich S., Khamliche T., Dhlamini M. S., Khenfouch M., Mothudi B. M., Maaza M. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2017. Vol. 493. P. 130–137.
- Spanakis E., Pervolaraki M., Giapintzakis J., Katsarakis N., Koudoumas E., Vernardou D. // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 111. P. 305–313.
- 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. Vol. 249. P. 220–227.
- Wu Zh.-Sh., Ren W., Wang D.-W., Li F., Liu B., Cheng H.-M. // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4 (10). P. 5835–5842.
- Dar R. A., Naikoo G. A., Kalambate P. K., Giri L., Khan F., Karna Sh. P., Srivastava A. K. // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 163. P. 196–203.
- Yang Q., Li Q., Yan Z., Hu X., Kang L., Lei Zh., Liu Z.-H. // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 129. P. 237–244.
- Jafta C. J., Nkosi F., Le Roux L., Mathe M. K., Kebede M., Makgopa K., Song Y., Tong D., Oyama M., Manyala N., Chen S., Ozoemena K. I. // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 110. P. 228–233.
- Захаров Ю. А., Федорова Н. М., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 6. С. 613–619.
- Ларичев Т. А., Федорова Н. М., Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Качина Е. В. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 6. С. 639–644.
- Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Нечаева Т. С., Пугачев В. М., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 6. С. 663–670.
- Захаров Ю. А., Исмагилов З. Р., Пугачев В. М., Воропай А. Н., Колмыков Р. П., Додонов В. Г., Манина Т. С., Барнаков Ч. Н., Самаров А. В. // *Неорган. материалы*. 2015. Т. 51, № 4. С. 458.
- Yu G., Xie X., Pan L., Bao Zh., Cui Y. // *Nano Energy*. 2013. Vol. 2, Iss. 2. P. 213–234.
- Lota G., Frackowiak E., Mittal J., Monthieux M. // *Chem. Phys. Lett.* 2007. Vol. 434. P. 73–77.
- Самаров А. В. Синтез и исследование высокопористых углеродных материалов из индивидуальных ароматических соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2013. 116 с.
- Манина Т. С., Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. // *Кокс и химия*. 2012. № 3. С. 43–46.
- Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 210 с.
- Вест А. Р. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.