

УДК 544.032.4+ 544.015

DOI: 10.15372/ChUR20170608

Новый способ получения наноструктурированных композитов на основе пористых углеродных материалов для использования в качестве электродов суперконденсаторов

Т. А. ЛАРИЧЕВ¹, Н. М. ФЕДОРОВА¹, Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, Г. Ю. СИМЕНЮК², В. М. ПУГАЧЕВ¹, В. Г. ДОДОНОВ¹, Е. В. КАЧИНА¹¹Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: timlar@kemsu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

E-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

(Поступила 01.10.17)

Аннотация

Развитие альтернативной энергетики требует создания высокоэффективной системы хранения/преобразования электроэнергии. Представлен новый подход к решению задачи получения наноструктурированных композитных электродов для суперконденсаторов на основе высокопористых углеродных матриц, который предполагает термическое (медленное или взрывное) разложение нанокристаллов высокоэнергетических соединений, предварительно сформированных в порах матрицы.

Разработана методика получения композита C/CoN₆ с заданным соотношением фаз. Показано, что в зависимости от состава композита и режима нагревания термораспад CoN₆ протекает во взрывном или невзрывном режимах. По данным рентгеновской дифрактометрии, продуктом разложения в невзрывном режиме является наноразмерный Co₂O₃, а во взрывном режиме – наноразмерный металлический кобальт, CoO. Исследование композита C/CoN₆ методом МУРР показало, что размеры неоднородностей, формирующихся на углеродной матрице в процессе приготовления композита, составляют 7–10 нм. Исследованы электрохимические свойства полученного нанокompозитного материала. Показано, что введение оксида кобальта в углеродную матрицу приводит к увеличению сопротивления и возрастанию электрической емкости композитных электродов. Последнее обусловлено псевдоемкостью оксидов кобальта вследствие обратимых окислительно-восстановительных процессов с участием оксидно-гидроксидных фаз кобальта, формирующихся в процессе заряда-разряда ячейки.

Ключевые слова: кобальт, оксиды кобальта, азид кобальта, пористый углерод, наноструктурированные композиты, суперконденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет интерес к разработке систем хранения электрической энергии с высокой емкостью. В этой связи перспективно создание новых типов суперконденсаторов (ионисторов) с высокими функциональными характеристиками [1]. Как известно, современные суперконденсаторы облада-

ют высокой мощностью отдачи энергии и способностью к многократной перезарядке с воспроизводимыми параметрами, что обеспечивает хорошие перспективы создания на их основе продвинутых гибридных систем хранения энергии, как для мобильных, так и для стационарных приложений.

Емкостные характеристики, удельная мощность, стабильность их в условиях многократ-

ного (тысячекратного) заряд-разрядного циклирования и многие другие функциональные характеристики суперконденсаторов зависят, прежде всего, от свойств используемых в них электродных материалов. Из них одни из наиболее перспективных – электродные материалы на основе гетерофазных наноструктурированных композитов (НК), которые состоят из высокопористой электропроводящей матрицы (высокопористого углеродного материала, ВПУМ) и нанесенных на нее с высокой адгезией электрохимически активных веществ с 2D-морфологией, не блокирующих поры матрицы [2, 3]. Считается, что использование таких нанокompозитных материалов позволит снять ограничения, свойственные индивидуальным веществам (низкая электропроводность, малая механическую прочность).

Мы считаем, что при создании нанокompозитных электродных материалов перспективно применять подход, основанный на использовании высокоэнергетических соединений (ВЭС) в качестве прекурсоров наноразмерных частиц – наполнителей ВПУМ. Дополнительным преимуществом данного метода является высокая чувствительность ВЭС к воздействию физических полей (нагревание, ионизирующее излучение, электрические и магнитные поля), что позволяет расширить набор способов формирования наночастиц наполнителя. В то же время благодаря низким энергетическим и размерным порогам разложения ВЭС в режиме микровзрывов (вспышек) можно получать частицы наполнителей с особо малыми размерами, которые в результате микровспышек импрегнированы в материал матрицы. Последнее важно с точки зрения плотности контактов “наночастица – матрица” и стабильности свойств, например, при длительном и многоцикловом использовании таких систем в качестве катализаторов, материалов для электродов и др.

По-видимому, наиболее перспективными прекурсорами такого рода являются азиды переходных и тяжелых металлов, поскольку при их разложении можно получать как не содержащие побочных продуктов низкоразмерные металлические частицы по известным схемам (процесс в вакууме или инертной атмосфере): $Me_x(N_3)_y \rightarrow xMe + 3/2yN_2$ так и частицы оксидов металлов (при разложении на воздухе или в атмосфере кислоро-

да). Кроме того, они характеризуются относительно низкими температурами термораспада и высокими радиационными выходами (сравнительная простота проведения процессов в “спокойных” режимах), а также низкими размерными (порядка 0.1 мкм) и энергетическими (температура, мощность дозы излучения, напряженность электрического поля) порогами проведения процессов разложения в режиме микровспышек. Это обеспечит формирование низкоразмерных частиц металлических либо оксидных наполнителей как на внешней поверхности, так и в порах ВПУМ при их получении в различных реакциях твердофазного разложения азидов металлов, протекающих как в медленном, так и в микровзрывном режимах.

Принципиальная возможность создания нанокompозитного материала по данной методике продемонстрирована ранее [4]. В данной работе рассмотрены закономерности формирования гетероструктурного материала C/Co_xO_y , получаемого при разложении азиды кобальта в порах углеродной матрицы, и особенности его электрохимического поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения НК в качестве углеродной матрицы-субстрата использовался пористый углеродный материал “Сибунит” марки ТУ-145 (диаметр пор 10–15 нм, удельный объем пор $0.33 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $106 \text{ м}^2/\text{г}$ по методу БЭТ) [5]. Для приготовления растворов реагентов использовались $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и NaN_3 квалификации “ч. д. а.”.

Введение азиды кобальта (II) в углеродную матрицу проводилось следующим образом. Навеску ВПУМ массой 100 мг помещали в химический стакан, добавляли водный раствор хлорида кобальта (II) заданной концентрации и выдерживали смесь в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли водный раствор азиды натрия заданной концентрации и перемешивали. Полученную дисперсию высушивали на воздухе в течение 24 ч, после чего переносили на бумажный фильтр на воронке Бюхнера. После промывки дистиллированной водой полученный продукт сушили под вакуумом при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Условия получения углеродных матриц с внедренным азидом кобальта представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Условия получения и обозначения экспериментальных образцов (масса углеродной матрицы 100 г)

| Образцы | V(CoCl ₂), мл | C(CoCl ₂), моль/л | V(NaN ₃), мл | C(NaN ₃), моль/л | Расчетное содержание Со в системе, мас. % |
|-----------------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--|
| ТУ-145/CoN ₆ .5 | 0.17 | 0.5 | 0.17 | 1 | 4.8 |
| ТУ-145/CoN ₆ .10 | 0.36 | 0.5 | 0.36 | 1 | 9.6 |
| ТУ-145/CoN ₆ .20 | 0.21 | 2 | 0.21 | 4 | 19.9 |
| ТУ-145/CoN ₆ .40 | 0.59 | 2 | 0.59 | 4 | 41.0 |

В обозначении образца последнее число означает содержание в нем кобальта (в мас. %).

Для получения нанокompозитного материала полученную углеродную матрицу с внедренным азидом кобальта подвергали термической обработке. Разложение композита проводилось в керамическом тигле на установке, включающей в себя металлическую емкость, электронагревательный элемент, регистрирующий и

управляющий элемент “Термодат”, две термопары “медь – константан”, регистрирующие температуру на керамической поверхности (образце) и на дне металлической емкости.

Терморазложение проводили на воздухе при скорости нагрева ~500 °С/ч. При температуре примерно 190 °С фиксировалось разложение азидов кобальта в невзрывном и взрывном режимах (последнее – в образцах

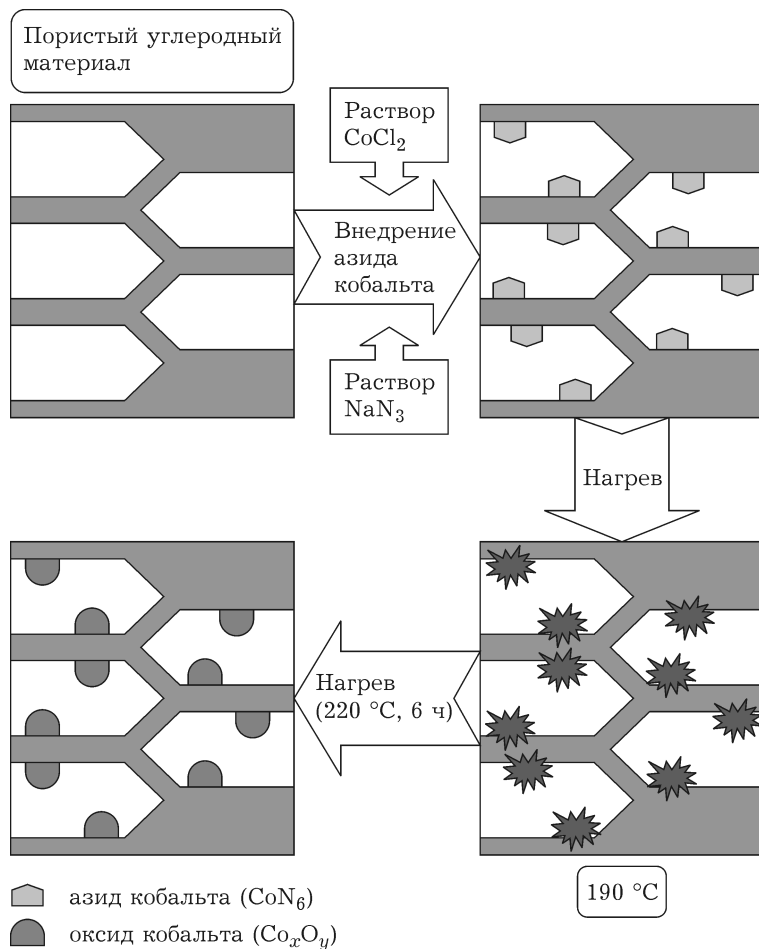


Рис. 1. Схема синтеза нанокompозитного электродного материала.

с максимальным содержанием азида кобальта). Нагрев прекращали при достижении температуры 220 °С. Общая продолжительность термообработки во всех случаях составляла 6 ч. Порядок выполнения операций при получении НК показан на рис. 1.

Содержание кобальта в полученных образцах определено методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 DUO в радиальном режиме наблюдения плазмы, на аналитической линии 228.616 нм. Для перевода в раствор твердый анализируемый образец обрабатывали царской водкой.

Рентгенодифракционные измерения проводили на рентгеновском дифрактометре ДИФРЕЙ 401, в железном излучении ($\lambda_{K\alpha} = 1.9373 \text{ \AA}$) со встроенным энергодисперсионным детектором АМРТЕК.

Измерения интенсивности малоуглового рассеяния (МУР) выполнены на дифрактометре КРМ-1 “на просвет” в железном характеристическом излучении методом подсчета импульсов в точках в интервале $0.002\text{--}0.35 \text{ \AA}^{-1}$. По кривым малоуглового рассеяния рассчитаны функции распределения частиц по размерам в приближении однородных сфер [6].

Электрохимические исследования проводили на потенциостате/гальваностате Parstat 4000 в двухэлектродной ячейке с электродами из нержавеющей стали и сепаратором Nafion. В качестве раствора электролита использовали раствор 6 М КОН.

ТАБЛИЦА 2

Расчетное и найденное экспериментально содержание кобальта в наноструктурированном материале

| Образцы | Содержание кобальта, мас. % | |
|----------------------------|-----------------------------|-----------|
| | Экспериментальное | Расчетное |
| ТУ-145/CoO _x 5 | 4.3 | 4.8 |
| ТУ-145/CoO _x 10 | 8.7 | 9.6 |
| ТУ-145/CoO _x 20 | 18.4 | 19.9 |
| ТУ-145/CoO _x 40 | 35.5 | 41.0 |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены результаты определения содержания кобальта в композитах C/Co_xO_y. Видно, что используемая методика позволяет получать НК с близкими к заданным соотношениями между компонентами.

Типичные рентгенограммы двух образцов НК представлены на рис. 2. Продукты взрывного разложения азида кобальта – оксид кобальта (II) (линии на 46.4, 54.0, 80.0°) и металлический кобальт (линии на 56.2 и 66.0°). При невзрывном разложении основной продукт – шпинель (оксид кобальта Co₃O₄, линии на 36.6, 46.8, 57.2, 77.0°). Таким образом, окисление кобальта при быстропотекающем разложении азида неполное, в отличие от окисления при медленном термораспаде. Следовательно, состав наполнителя НК можно регулировать. Оцененный из уширения рентгеновских реф-

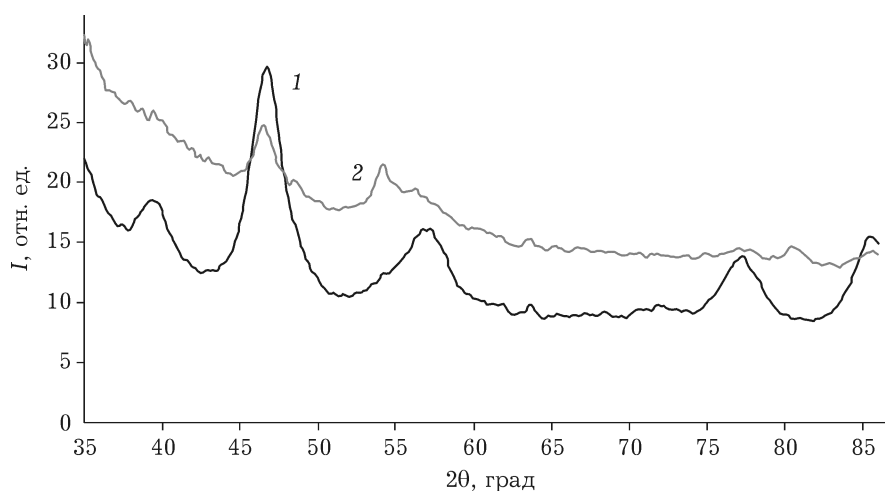


Рис. 2. Дифрактограммы образцов НК, полученных при разных режимах термораспада CoN₆: 1 – ТУ-145/Co_xO_y20 (невзрывное терморазложение), 2 – ТУ-145/Co_xO_y40 (взрывное терморазложение).

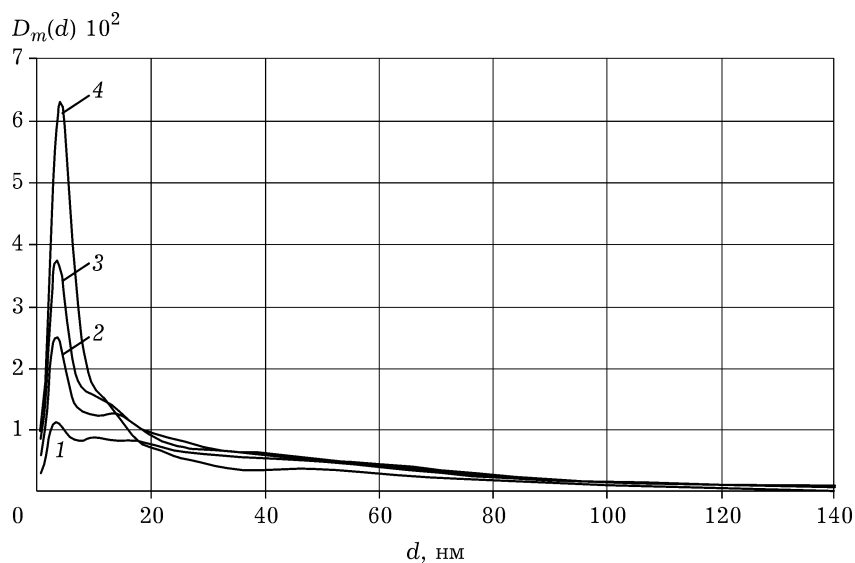


Рис. 3. Массовые функции распределения неоднородностей по размерам: 1 – чистая матрица ТУ-145; 2 – ТУ-145/Co_xO_y.5; 3 – ТУ-145/Co_xO_y.10; 4 – ТУ-145/Co_xO_y.20.

лексов размер кристаллитов Co₃O₄ составляет 4–6 нм, CoO – около 20 нм.

Характер изменения спектров МУРР для НК с матрицей согласуется с представлениями о морфологическом составе композитного материала: величины экстремумов на кривых распределения неоднородностей по размеру выше для композита, содержащего оксиды кобальта, причем с увеличением его содержания различия в максимумах увеличиваются, а положения максимумов остаются практически неизменными. Таким образом, в порах матрицы формируется наноразмерная фракция частиц, и чем выше концентрация кобальта в

образцах, тем активнее идет образование этой фракции. При этом размеры частиц наполнителя близки к оцененным из уширения рентгеновских рефлексов (рис. 3).

На рис. 4 приведены кривые циклической вольтамперометрии асимметричных ячеек суперконденсатора с гибридным рабочим электродом на основе нанокompозита и с противоэлектродом на основе исходной матрицы ТУ-145.

Из полученных кривых рассчитаны величины удельных емкостей и внутреннего сопротивления ячеек (табл. 3). Наблюдаемое при введении в матрицы Co_xO_y уменьшение электропроводности обусловлено меньшей элект-

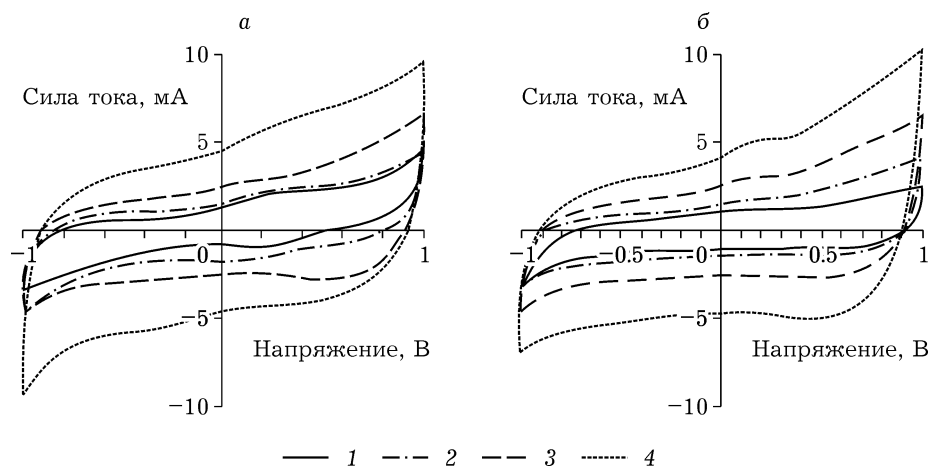


Рис. 4. Кривые ЦВА асимметричной ячейки суперконденсатора. Рабочий электрод – нанокompозит ТУ-145/Co_xO_y.10 (а) и ТУ-145/Co_xO_y.40 (б) с противоэлектродом на основе исходной матрицы ТУ-145.

ТАБЛИЦА 3

Значения внутреннего сопротивления и емкости ячеек суперконденсаторов, рассчитанные по заряд-разрядным кривым

| Материал рабочего электрода | Внутреннее сопротивление, Ом | Емкость ячейки, Ф/г | Емкость рабочего электрода, Ф/г |
|---|------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| ТУ-145 | 28 | 6.9 | 13.8 |
| ТУ-145/Co _x O _y .10 | 30 | 7.7 | 17.4 |
| ТУ-145/Co _x O _y .40 | 37 | 7.5 | 16.5 |

ропроводностью оксида кобальта по сравнению с углеродным материалом. Увеличение емкости обусловлено вкладом псевдоемкости оксидов кобальта из-за протекания фиксируемых на кривых ЦВА обратимых окислительно-восстановительных процессов с участием оксидно-гидроксидных фаз кобальта, формирующихся в процессе заряда-разряда ячейки. Следует отметить, что установленные значения внутреннего сопротивления и емкости ячеек характерны также для электродных материалов на основе углеродной матрицы типа “Сибунит”. Полученные результаты указывают на возможность создания электродных материалов для суперконденсаторов на основе производимой в промышленных масштабах углеродной матрицы и продуктов термолитиза азидов кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования удалось экспериментально подтвердить возможность создания нанокompозитного электродного материала для суперконденсаторов методом термического разложения азидов металла в пористой углеродной матрице. Вы-

бор температурного режима разложения позволяет получать наночастицы либо Co₃O₄, либо CoO и металлического кобальта. Размерные характеристики получаемых наночастиц обеспечивают сохранение пористой структуры углеродной матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 3.5363.2017/8.9).

Авторы выражают благодарность за помощь в организации исследования и ценное обсуждение Ю. В. Суровкину (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Gonzalez A., Goilolea E., Barrena A., Mysyk R. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 58. P. 1189–1206.
- 2 Shan Y., Gao L. // *Material Chemistry and Physics* 2007. Vol. 103. P. 206–210.
- 3 Simenyuk G. Yu., Zakharov Yu. A., Puzynin A. V., Vladimirov A. A., Ivanova N. V., Pugachev V. M., Dodonov V. G., Barnakov C. N., Manina T. S., Ismagilov Z. R. // *Materials and Manufacturing Processes*. 2016. Vol. 31, No. 6. P. 739–744.
- 4 Воропай А. Н., Федорова Н. М., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Суловикин Ю. В., Иванов А. В. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 2. С. 239–243.
- 5 Плаксин Г. В. // *Химия уст. разв.* 2001. Т. 9, № 6. С. 609–620.
- 6 Dodonov V. G., Zakharov Yu. A., Pugachev V. M., and Vasiljeva O. V. // *Inorgan. Mater.: Appl. Res.* 2016. Vol. 7, No. 5. P. 804–814.