

06.1

## Новый гибридный материал монолитный биоморфный углерод/наночастицы никеля для устройств накопления энергии

© Т.С. Орлова<sup>1</sup>, А.А. Спицын<sup>2</sup>, Д.А. Пономарев<sup>2</sup>, Д.А. Кириленко<sup>1,3</sup>, А.Е. Романов<sup>1,3</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский лесотехнический университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 15 мая 2019 г.

Принято к публикации 15 мая 2019 г.

Простым, дешевым и экологически совместимым способом получен новый гибридный материал bioC/NiNPs, представляющий собой высокопористую частично графитизированную углеродную матрицу (bioC) с равномерно нанесенными наночастицами никеля (NiNPs) размером 5–70 nm. Методами просвечивающей электронной микроскопии показано, что углеродная матрица состоит преимущественно из углерода луковичной формы с полыми капсулами/порами размером около 5 nm, в ней также присутствуют глобулы графита размером до 200 nm. Композит bioC/NiNPs продемонстрировал высокую электрохимическую емкость и ее высокую стабильность в пределах 1000 циклов зарядки-разрядки, что позволяет рассматривать его как перспективный материал для применения в качестве монолитных электродов для суперконденсаторов.

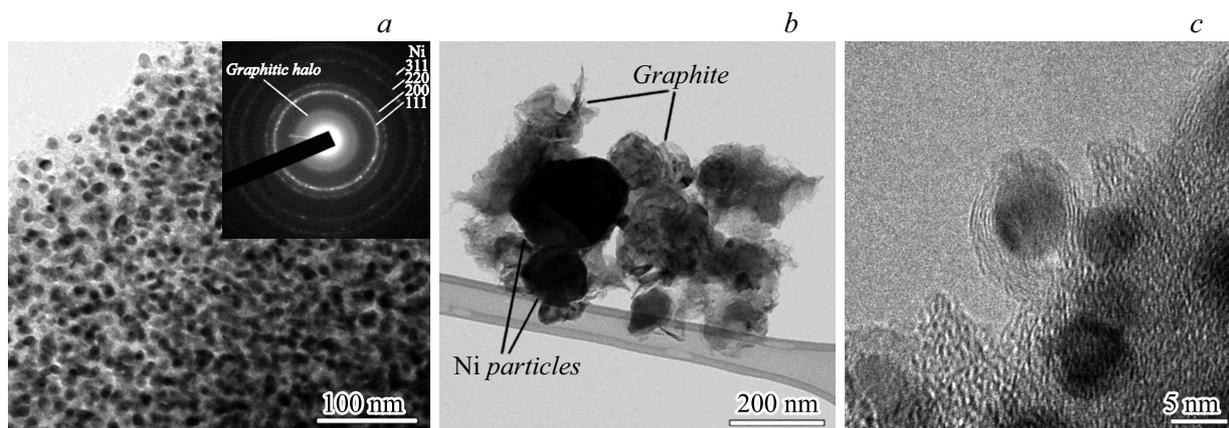
**Ключевые слова:** гибридные углеродные материалы, нанокompозиты, микроструктура, электрохимическая емкость.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.16.48149.17852

В связи с растущим потреблением энергии, проблемами загрязнения окружающей среды и глобального потепления все большее внимание привлекают экологически чистые, благоприятные для окружающей среды методы получения и хранения энергии. В цепи получения–хранения–потребления энергии важную роль играют суперконденсаторы благодаря высокой удельной мощности, длительному сроку службы и относительно широкой области рабочих температур [1,2]. Электрохимическая емкость суперконденсатора в значительной степени зависит от характеристик материала электрода. В двойнослойных суперконденсаторах ELDC (electrical double layer capacitors) для электродов используются главным образом углеродные материалы, так как они обладают хорошей электропроводностью, высокой открытой пористостью, обеспечивающей большую удельную поверхность, химической стабильностью и имеют относительно низкую стоимость. Большинство углеродных материалов с высокой удельной поверхностью получают в виде порошков, поэтому для приготовления из них электродов требуются связующие вещества, которые могут значительно уменьшать площадь электрохимически активной поверхности материала, а также понижать электропроводность материала. В связи с этим проводятся исследования по получению монолитных высокопористых углеродных материалов для использования их в качестве электродов без связующих добавок (аэрогелей [3,4], микропористых активированных угольных монолитов, синтезированных из мезофазной смолы [5,6]). Все большее внимание

уделяется так называемым „зеленым технологиям“ получения материалов для электродов к суперконденсаторам. Среди них особую нишу занимают активированные монолитные биоморфные углероды, карбонизированные из природной древесины, например активированная паром карбонизированная древесина бука [7], частично графитизированные биоуглероды, полученные с использованием Fe-содержащего катализатора [8], химически активированные монолитные биоуглероды, полученные из древесины тополя [9] и гевеи [10]. Однако полученные значения емкости для таких структур остаются недостаточно высокими. Развитая открытая пористость таких углеродных матриц позволяет внести в поры углерода дополнительные электрохимически активные компоненты (наночастицы металлов/оксидов металлов) в большом количестве и создать гибридные композитные материалы с увеличенной электрохимической емкостью за счет дополнения ELDC-емкости псевдоемкостными процессами [11].

В настоящей работе получен такой гибридный материал, состоящий из активированной монолитной биоуглеродной матрицы bioC и наночастиц металлического никеля (NiNPs) на ее развитой пористой поверхности. Композит bioC/NiNPs был приготовлен простым экологически благоприятным способом на основе древесины березы. Древесина березы высушивалась при 105–110°C до момента прекращения изменения массы, затем нарезалась на кубики со стороной около 10 mm, которые выдерживались в 1 M водном растворе нитрата никеля (II) в течение 120 h. Затем пропитанные



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения гибридного материала bioC/NiNPs. *a* — типичные наночастицы Ni в углеродной матрице с соответствующей дифракционной картиной; *b* — более крупные частицы никеля и частицы графита, *c* — наночастицы никеля, окруженные углеродом луковичной формы.

кубики, предварительно высушенные при температуре 105–110°C до постоянной массы, карбонизировались в процессе нагрева до температуры 970°C в закрытом реакторе из нержавеющей стали (с отводом парогазов) со скоростью нагрева  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  в атмосфере самогенерируемых парогазов. После достижения 970°C реактор охлаждался до комнатной температуры также в атмосфере парогазов в течение 2 h. В процессе нагрева до 970°C происходила карбонизация древесины, а нитрат никеля превращался в металлический никель в соответствии с уравнениями [12]:



Различие в массах между пропитанным высушенным и исходным образцами древесины приходится на массу нитрата никеля (II)  $m_{(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}$ . В предположении, что весь оксид никеля (II) восстанавливается до свободного никеля согласно уравнению (2) [12], была определена совокупная масса никеля  $m_{\text{Ni}}$ .

Структурная характеристика полученного композита bioC/NiNPs проводилась методами рентгеновского дифракционного анализа на рентгеновских дифрактометрах D8 Discover (Bruker) и D2 Phaser (Bruker) и методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Jeol JEM-2010F (ускоряющее напряжение 200 kV, разрешение по точкам 0.19 nm).

Полученный композитный материал bioC/NiNPs разрезался на пластины размером  $9 \times 3 \text{ mm}$  и толщиной  $\sim 1.5 \text{ mm}$ , которые исследовались в качестве электрода в электрохимических ячейках. В качестве электролита использовался 3M водный раствор KOH. Электрохимические измерения проводились с использованием гальваностата-потенциостата EInis P20X в трехэлектродной ячейке с рабочим электродом bioC/NiNPs, электродом сравнения Ag/AgCl (измеренные потенциалы

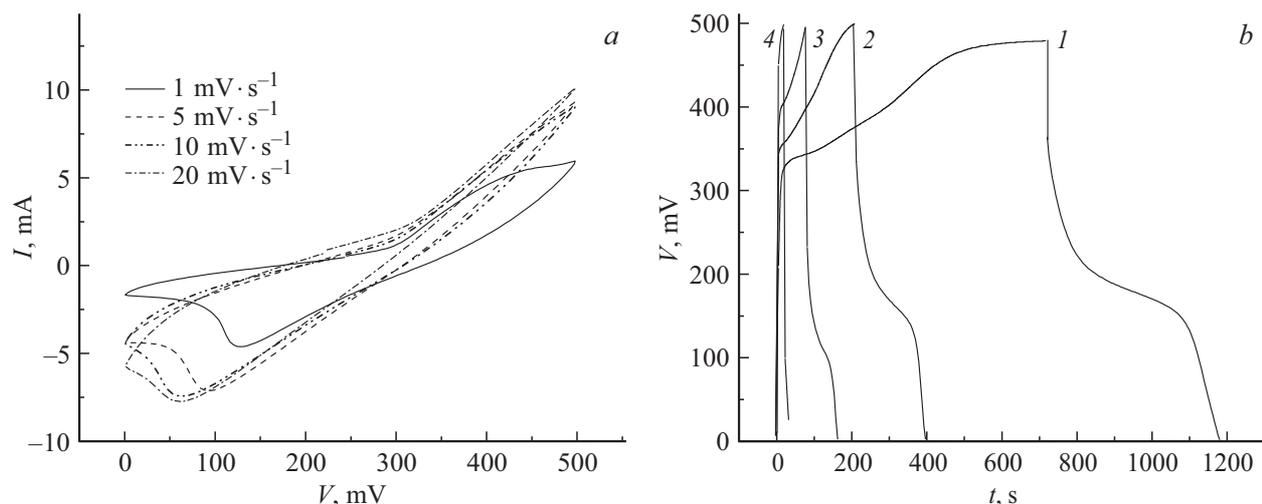
даны относительно этого электрода) и платиновым вспомогательным электродом с площадью, превышающей площадь рабочего электрода. Измерения циклической вольтамперометрии (CV) выполнялись при различных скоростях изменения (развертки) потенциала  $v$  от 1 до  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  в интервале 0–0.5 V. Эксперименты по гальваностатическому заряду-разряду были выполнены при разной плотности тока и изменении потенциала от 0 до 0.5 V.

В CV-экспериментах дифференциальная удельная емкость  $C_{\text{CV}}[\text{F} \cdot \text{g}^{-1}]$  определялась как  $C_{\text{CV}} = I/(vm)$ , где  $I$  — ток,  $v = dV/dt$  — скорость развертки потенциала,  $t$  — время,  $m$  — масса электрода или активного материала в электроде. В экспериментах гальваностатического заряда-разряда удельная электрохимическая емкость определялась согласно уравнению

$$C_{\text{GCD}} = I\Delta t/(m\Delta V). \quad (3)$$

$I$  — величина тока разряда (заряда),  $m$  — масса электрода (или активного вещества в электроде),  $\Delta t$  — время разряда,  $\Delta V$  — изменение потенциала в течение разрядки.

Исследования методами ПЭМ показали, что композит представляет собой высокопористую углеродную матрицу с наночастицами Ni размером 5–70 nm, относительно равномерно распределенными по ее 3D-пористой поверхности (рис. 1, *a*). Кроме того, в образце встречалось небольшое количество относительно крупных частиц никеля размером до 200 nm (рис. 1, *b*). Использование Ni-содержащих катализаторов при карбонизации древесины приводит к формированию нанопор в получаемой углеродной матрице [13]. В образцах bioC/NiNPs дополнительно к пористости исходной древесины формировались нанопоры, представляющие собой преимущественно полые капсулы (размером  $\sim 5 \text{ nm}$ ), окруженные углеродом луковичной формы, некоторые из них содержали частицы никеля малых размеров (рис. 1, *c*). Помимо углерода луковичного типа в углеродной матрице



**Рис. 2.** *a* — кривые циклической вольтамперометрии для образцов bioC/NiNPs, полученные при разных скоростях развертки потенциала; *b* — кривые заряда-разряда для образцов bioC/NiNPs, полученные в гальваностатическом режиме при токах  $I = 0.15$  (1), 0.25 (2) 0.40 (3), 0.55  $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$  (4) в расчете на полную массу электрода.

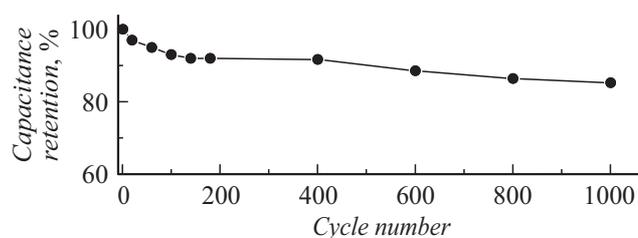
присутствовали глобулярные частицы графита размером до 200 nm (рис. 1, *b*), а также аморфный углерод. Присутствие металлического никеля и графитизированного углерода в композите bioC/NiNPs было подтверждено также проведенным в работе рентгеноструктурным анализом (РСА). Исследования методами ПЭМ и РСА не обнаружили присутствия оксида никеля, что свидетельствует о полной степени превращения его в металлический никель согласно уравнению (2).

На рис. 2, *a* приведены типичные кривые циклической вольтамперометрии ( $I$ – $V$ -кривые) при разных скоростях развертки потенциала для композита bioC/NiNPs.  $I$ – $V$ -кривые для нанокompозита имеют пики, характерные для окислительно-восстановительных реакций, что свидетельствует о псевдоемкостном характере накопления заряда. При  $v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  пик наблюдается при значении потенциала  $V \approx 125 \text{ mV}$  и смещается в сторону меньших значений  $V$  при увеличении скорости развертки потенциала. Процесс заряда происходит согласно прямой реакции



а разряда — согласно обратной реакции [14]. Нанокompозит bioC/NiNPs продемонстрировал высокую максимальную емкость  $415 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  при скорости развертки потенциала  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , отнесенную к массе всего электрода (см. рис. 2, *a* и таблицу).

Для сравнения CV-измерения также были выполнены для образцов bioC, полученных в тех же условиях карбонизации древесины березы только в отсутствие Ni-содержащего катализатора. Максимальная емкость в этом случае не превышала  $4.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  при скорости развертки потенциала  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Карбонизированная древесина березы без использования катализатора повторяет пористую структуру исходной древесины, в которой



**Рис. 3.** Относительное изменение емкости электрода bioC/NiNPs в зависимости от количества циклов вольтамперометрии при скорости развертки потенциала  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

суммарная пористость достигает 70% и состоит главным образом из канальных пор двух типов с размерами 5–10 и 50–90  $\mu\text{m}$  [15], что не может обеспечить высокую удельную площадь поверхности и объясняет очень низкое значение электрохимической емкости, получаемой в случае bioC только за счет формирования двойного электрического слоя.

Кривые заряда-разряда, полученные в гальваностатическом режиме для композита bioC/NiNPs, показаны на рис. 2, *b*. Они имеют нелинейный характер, что свидетельствует о прохождении псевдоемкостных процессов. В экспериментах по гальваностатическому заряду-разряду максимальная удельная емкость  $C_{\text{GCD}} = 215 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , отнесенная к массе всего электрода, была получена при плотности тока  $I = 0.15 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ . Следует отметить, что, несмотря на введенную дополнительную нанопористость, вклад в электрохимическую емкость от ELDC (от углеродной матрицы) невелик. Высокая емкость нанокompозита bioC/NiNPs обеспечена главным образом окислительно-восстановительными процессами на наночастицах Ni (рис. 2). Полученные емкостные характеристики электрода bioC/NiNPs, отне-

Электрохимическая емкость композита bioC/NiNPs, отнесенная к массе всего электрода и к суммарной массе наночастиц никеля (NiNPs).

Условия измерения емкости	Емкость, отнесенная к полной массе электрода, $F \cdot g^{-1}$	Емкость, отнесенная к массе активного вещества (NiNPs), $F \cdot g^{-1}$
$C_{CV}$ при $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	415*	3140*
$C_{CV}$ при $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	60*	450*
$C_{GCD}$ при $0.15 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ( $1.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ )**	215	1640
$C_{GCD}$ при $0.40 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ( $3.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ )**	145	1110

\* Значения емкости определены при токе, соответствующем пику на  $I-V$  кривых циклической вольтамперометрии.

\*\* В скобках приведены значения тока в расчете на массу активного вещества (NiNPs).

сменные к полной массе электрода и к суммарной массе NiNPs, приведены в таблице.

Композит bioC/NiNPs демонстрирует высокую максимальную емкость  $C_{CV} = 3140 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , отнесенную к массе активного действующего вещества композита — наночастиц Ni, которая сравнима или даже превышает таковую для электродов, изготовленных из таких гибридных материалов, как графеновые слои/пленка NiO ( $324 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ), Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni/графен ( $2609 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ) [16], Ni(OH)<sub>2</sub>/CNT (углеродные нанотрубки)/графен ( $3300 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ) [17].

Максимальная электрохимическая емкость, полученная для монолитного электрода bioC/NiNPs ( $C_{CV} = 415 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  при  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), значительно превышает таковые для других монолитных биоуглеродов или гибридных структур на их основе: биоуглерода, полученного из древесины бука и активированного потоком водного пара ( $C_{CV} = 200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  при  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [7], частично графитизированного биоуглерода с использованием Fe-содержащего катализатора ( $C_{CV} = 95 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  при  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [8], гибридных структур на основе биоуглерода — bioC/MnO<sub>2</sub> ( $C_{CV} = 18 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  при  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [18] и bioC/NbO<sub>2</sub> ( $C_{CV} = 104 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  при  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [19]. Полученное максимальное значение  $C_{CV}$  для композита bioC/NiNPs более чем вдвое превышает величину удельной емкости электрода, изготовленного из одного из лучших коммерческих активированных углеродов — углеродного порошка Maxsorb (90% активной массы) и связующей добавки (10 mass % поливинилиденфторида, PVDF) ( $C_{CV} = 190 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  при  $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [20]. Порошок Maxsorb (Япония) имеет очень высокую удельную площадь поверхности  $3500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  и считается одним из наиболее эффективных активированных углей для изготовления электродов для промышленных суперконденсаторов [20].

Эксперименты с длительным циклированием электродного потенциала методом циклической вольтамперометрии продемонстрировали хорошую стабильность электрохимических характеристик монолитного электрода bioC/NiNPs: первоначальное значение емкости сначала, в течение первых 100 циклов работы, несколько понижалось, затем стабилизировалось и далее изменя-

лось слабо (рис. 3). После 1000 циклов вольтамперометрии со скоростью сканирования  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  удельная электрохимическая емкость сохранялась на уровне более 85% от исходного значения (рис. 3).

Таким образом, в работе простым, экологически совместимым и дешевым способом был получен монолитный композит bioC/NiNPs, демонстрирующий высокие электрохимические характеристики, что предполагает высокий потенциал его использования в качестве монолитного электродного материала при разработке суперконденсаторов.

## Благодарности

Исследования методом ПЭМ и РСА выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Wang G., Zhang L., Zhang J. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 797–828.
- [2] Wang Y., Song Y., Xia Y. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 5925–5950.
- [3] Saliger R., Fischer U., Herta C., Fricke J. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 225. P. 81–85.
- [4] Hebalkar N., Arabale G., Sainkar S.R., Pradhan S.D., Mulla I.S., Vijayamohan K., Ayyub P., Kulkarni S.K. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 3777–3782.
- [5] Fan L.Z., Hu Y.S., Maier J., Adelhelm P., Smarsly B., Antonietti M. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 3083–3087.
- [6] Ruiz V., Blanco C., Granda M., Menéndez R., Santamaría R.J. // Appl. Electrochem. 2007. V. 37. P. 717–721.
- [7] Orlova T.S., Shepizman V.V., Glebova N.V., Nechitailov A.A., Spitsyn A.A., Ponomarev D.A., Gutierrez-Pardo A., Ramirez-Rico J. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2018. V. 55. P. 50–60.
- [8] Gutierrez-Pardo A., Ramirez-Rico J., Cabezas-Rodríguez R., Martínez-Fernández J. // J. Power Sources. 2015. V. 278. P. 18–26.

- [9] Liu M.C., Kong L.B., Zhang P., Luo Y.C., Kang L. // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 60. P. 443–448.
- [10] Taer E, Yusriwandi, Taslim R., Syam I.D.M., Deraman M. // *KnE Eng*. 2016. V. 2016. P. 1–6. DOI: 10.18502/keg.v1i1.499
- [11] Zhi M., Xiang Ch., Li J., Li M., Wu N. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 72–88.
- [12] Рунан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1972. Т. 2. 871 с.
- [13] Gutierrez-Pardo A., Ramirez-Rico J., de Arellano-Lopez A.R., Martinez-Fernandez J. // *J. Mater. Sci*. 2014. V. 49. P. 7688–7696.
- [14] Grdeń M., Alsabet M., Jerkiewicz G. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. P. 3012–3021.
- [15] Уголев Б.Н. Дреvesиноведение с основами лесного товароведения. 4-е изд. М: ГОУ ВПО МГУЛ, 2005. 340 с.
- [16] Liu T., Shao G., Ji M. / *Mater. Lett*. 2014. V. 122. P. 273–276.
- [17] Tang Z., Tang C.H., Gong H. // *Adv. Funct. Mater*. 2012. V. 22. P. 1272–1278.
- [18] Gutierrez-Pardo A., Lacroix B., Martinez-Fernandez J., Ramirez-Rico J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. P. 30890–30898.
- [19] Fiz R., Appel L., Gutierrez-Pardo A., Ramirez-Rico J., Mathur S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. P. 21423–21430.
- [20] Raymundo-Pinero E., Leroux F. // *Adv. Mater*. 2006. V. 18. P. 1877-1882.