

УДК:544.032.4+544.015

DOI: 10.15372/ChUR20180609

Наноструктурированные композиты на основе высокопористых углеродных матриц, наполненные гидроксидами кобальта и никеля

Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, Е. В. КАЧИНА¹, Н. М. ФЕДОРОВА², Т. А. ЛАРИЧЕВ², Г. Ю. СИМЕНЮК¹, В. М. ПУГАЧЕВ², В. Г. ДОДОНОВ²¹Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: zaharov@kemsu.ru

²Кемеровский государственный университет, Кемерово (Россия)

Аннотация

Рассмотрены свойства наноструктурированных композитных электродных материалов для суперконденсаторов на основе многостенных углеродных нанотрубок, полученных пиролизом пропан-бутановой смеси (УНТ-1) и дополнительно выдержанных в атмосфере озона (УНТ-2). Полученные УНТ наполнены наночастицами гидроксидов кобальта и никеля, осажденными на поверхности и в каналах, слагающих волокна нанотрубок. Композиты исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного элементного анализа и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Изучены электрохимические свойства полученных нанокompозитных материалов. Показано, что введение гидроксида кобальт-никеля в углеродную матрицу, как и функционализация ее поверхности озонированием, способствуют увеличению электрической емкости композитных электродов. Это обусловлено псевдоемкостью гидроксидов никеля-кобальта вследствие протекания обратимых окислительно-восстановительных процессов с участием оксидогидроксидных фаз, формирующихся в процессе заряда-разряда ячейки.

Ключевые слова: гидроксид кобальта, гидроксид никеля, углеродная матрица, наноструктурированный композит, углеродные нанотрубки, электродные материалы

ВВЕДЕНИЕ

В области материаловедения наноразмерных систем особое место занимают исследования наноструктурированных композитов на основе наночастиц соединений металлов, помещенных в инертную матрицу. Благодаря синергетическим эффектам при сопряжении активного вещества и субстрата, усиливающим функциональные свойства первого, наноструктурированные композиты (НК) зачастую превосходят целевые характеристики индивидуальных порошков металлов и их соединений. В качестве субстратов часто используют различные углеродные материалы (нанотрубки, нановолокна, графен, аморфный углерод и др. [1]), пенометаллы (пеноникель [2, 3]) или по-

лимерные матрицы [4, 5]. Использование носителя (матрицы) позволяет также избежать агломерации и контролирует рост фазы активного вещества [4]. Такие композиты находят применение в качестве катализаторов [6–9], устройств записи и хранения информации [10–12], в качестве электродов для ионисторов (суперконденсаторов) [13–19], армирующих добавок [20]. Главной практикоориентированной задачей в этой области является поиск технологически более простых, дешевых и экологичных способов получения НК с высокими функциональными характеристиками.

Большое влияние на свойства полученных НК оказывает используемая матрица. В связи с этим крайне важно исследовать закономерности образования фазы активного веще-

ства на носителях с различной морфологией и составом. Получение НК на пористых углеродных матрицах со сложной морфологией, высокой гравиметрической пористостью и поверхностью слабо исследовано. В настоящей работе использовались перспективные для применения в микроэлектронике матрицы, составленные из многостенных углеродных нанотрубок (УНТ). Они имеют довольно высокую электронную проводимость, обладают как емкостью двойного электрического слоя, так и псевдоемкостью (после функционализации поверхности). Удельная емкость массивов (волокон) УНТ находится в диапазоне 20–80 Ф/г, однако может быть значительно увеличена за счет функционализации, например, озонированием, до 130 Ф/г [21, 22]. Эта окислительная обработка изменяет текстуру поверхности и вводит дополнительные поверхностные функциональные группы, которые могут вызывать псевдоемкость [23, 24]. В этой связи нами рассмотрено получение композитного материала как на необработанных (УНТ-1), так и на функционализированных озонированием углеродных нановолокнах (УНТ-2): разработка способов и установление условий (приближенных к оптимальным) получения сформированных на основе УНТ наноструктурированных, рентгенографически и химически чистых $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{OH})_2/\text{C}$ композитов с высокими параметрами пористой структуры, приведены результаты изучения физико-химических свойств их (преимущественно морфологии) и электродных (емкостных) характеристик в модельных суперконденсаторах. Изучено влияние функционализации УНТ-1 на фазовый состав и дисперсные характеристики гидроксида кобальт-никеля, осажденного на этих матрицах; полученный композиционный материал исследован методом циклической вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения НК в качестве углеродных матриц использовались синтезированные и охарактеризованные в ИК СО РАН и ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН углеродные нановолокна из нанотрубок УНТ-1 и УНТ-2. Удельная поверхность их составляет $250 \text{ м}^2/\text{г}$, внешний диаметр трубок приблизительно 10–20 нм, внутренний 6–10 нм. Стенки слагающих волокна трубок толщиной 2–5 нм состоят из 6–14 графеновых слоев; длина нитей достигает 100 нм. Нановолокна материала УНТ обработаны озоном для функционализации углеродной поверхности. Процесс озонирования образцов проводили на установке с применением озонатора ОГВК-02К фирмы МЭЛП (Санкт-Петербург). Озонокислородная смесь подавалась в реактор с навеской УНТ. Процесс озонирования проводили при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость потока озонокислородной смеси 15 л/ч, концентрация озона в смеси 30 мг/л, навеска УНТ 1 г, продолжительность процесса 35 мин. Количество озона на входе и выходе из реактора определяли с помощью измерителя концентрации ИКО. Основные параметры процесса: количество введенного озона в систему 0.26 г; количество поглощенного озона образцом УНТ 0.11 г; степень поглощения озона 42 %; содержание кислорода 4.15 мас. %. Образующиеся при газофазном процессе промежуточные продукты взаимодействия озона с фрагментами УНТ – озониды – разрушались, выдерживая озонированный УНТ при температуре $105 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100.

Рентгенфлуоресцентные и рентгенодифракционные измерения выполнены на рентгеновском дифрактометре ДИФРЕЙ 401 с использованием FeK_α -излучения ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.9373 \text{ \AA}$), со встроенным энергодисперсионным детектором АМРТЕК.

ТАБЛИЦА 1

Условия получения и составы композитов

$C_{\text{Co}, \text{Ni}}$, мас. %	$C_{\text{CoNi}(\text{OH})_2}$, мас. %	$m_{\text{матр}}$, мг	$m_{\text{Co}, \text{Ni}(\text{OH})_2}$, мг	$C_{\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}}$, М	$V_{\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}}$, мл	m_{NaOH} , мг	V_{NaOH} 0.6 М, мл
1	1.6	250	0.004	0.5	0.09	23	0.9
5	7.4	250	0.020	0.5	0.44	119	4.8
10	14	250	0.040	1	0.47	253	10
20	28	250	0.095	1	1.06	569	22

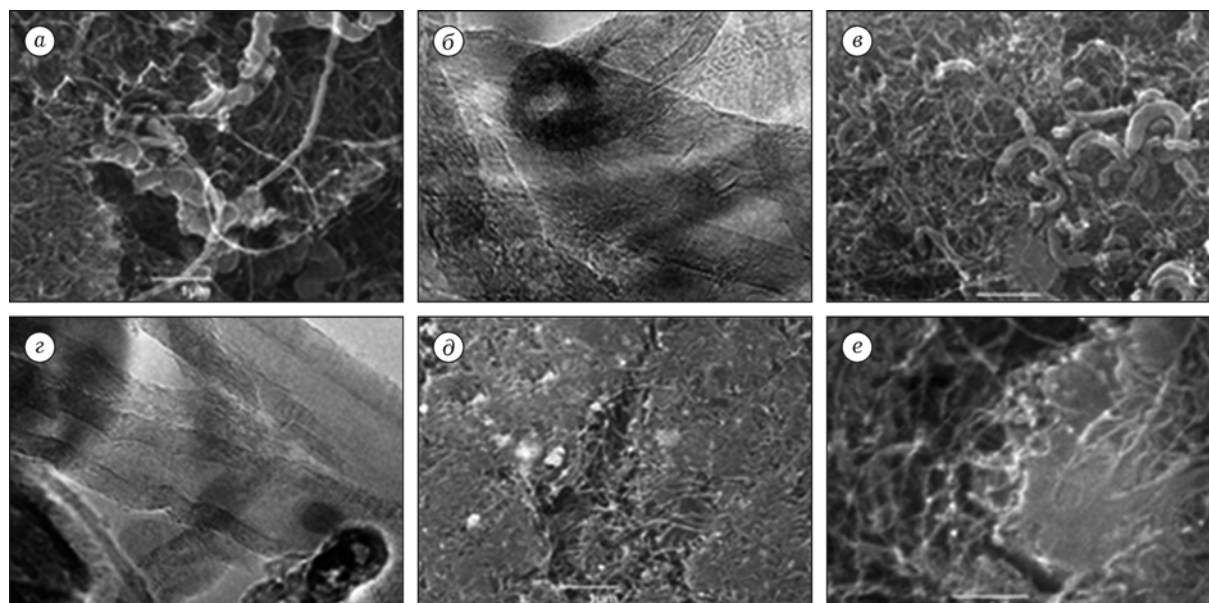


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ (а, в, д, ж) и ТЕМ (б, з, е, з) матриц УНТ-1 (а, б), УНТ-2 (в, з) композитов $\text{CoNi(OH)}_2/\text{УНТ-1}$ (д, е), $\text{CoNi(OH)}_2/\text{УНТ-2}$ (ж, з).

Измерения интенсивности малоуглового рассеяния (МУРР) выполнены на дифрактометре КРМ-1 “на просвет” в $\text{FeK}\alpha$ -излучении методом подсчета импульсов в точках в интервале $0.002\text{--}0.35 \text{ \AA}^{-1}$. По кривым МУРР рассчитаны функции распределения частиц по размерам в приближении однородных сфер [25].

Электроемкостные измерения проводили в двухэлектродной асимметричной электрохимической ячейке с помощью потенциостата PARSTAT 4000. В качестве сепаратора использовали Nafion, в качестве электролита – раствор 6 М КОН. Рабочим электродом служил наноструктурированный композит, противэлектродом – углеродные матрицы УНТ-1, УНТ-2.

Для приготовления растворов реагентов при получении НК использовались $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaOH квалификации “ч. д. а.”.

Наноструктурированный композитный материал готовили исходя из расчетного содержания металлов в материале 1, 5, 10, 20 мас. %. Задаваемое соотношение гидроксидов Co(OH)_2 и Ni(OH)_2 во всех случаях составляло 1 : 1. Навеску матрицы помещали в бюкс, добавляли водные растворы хлоридов кобальта (II) и никеля (II) заданной концентрации и выдерживали смесь в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли водный раствор NaOH заданной концентрации и выдерживали еще в течение 20 мин при $98 \text{ }^\circ\text{C}$.

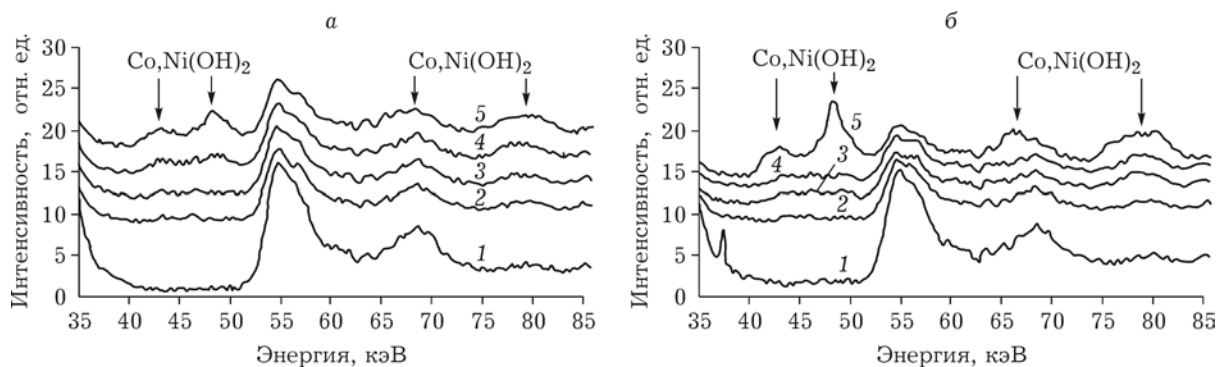
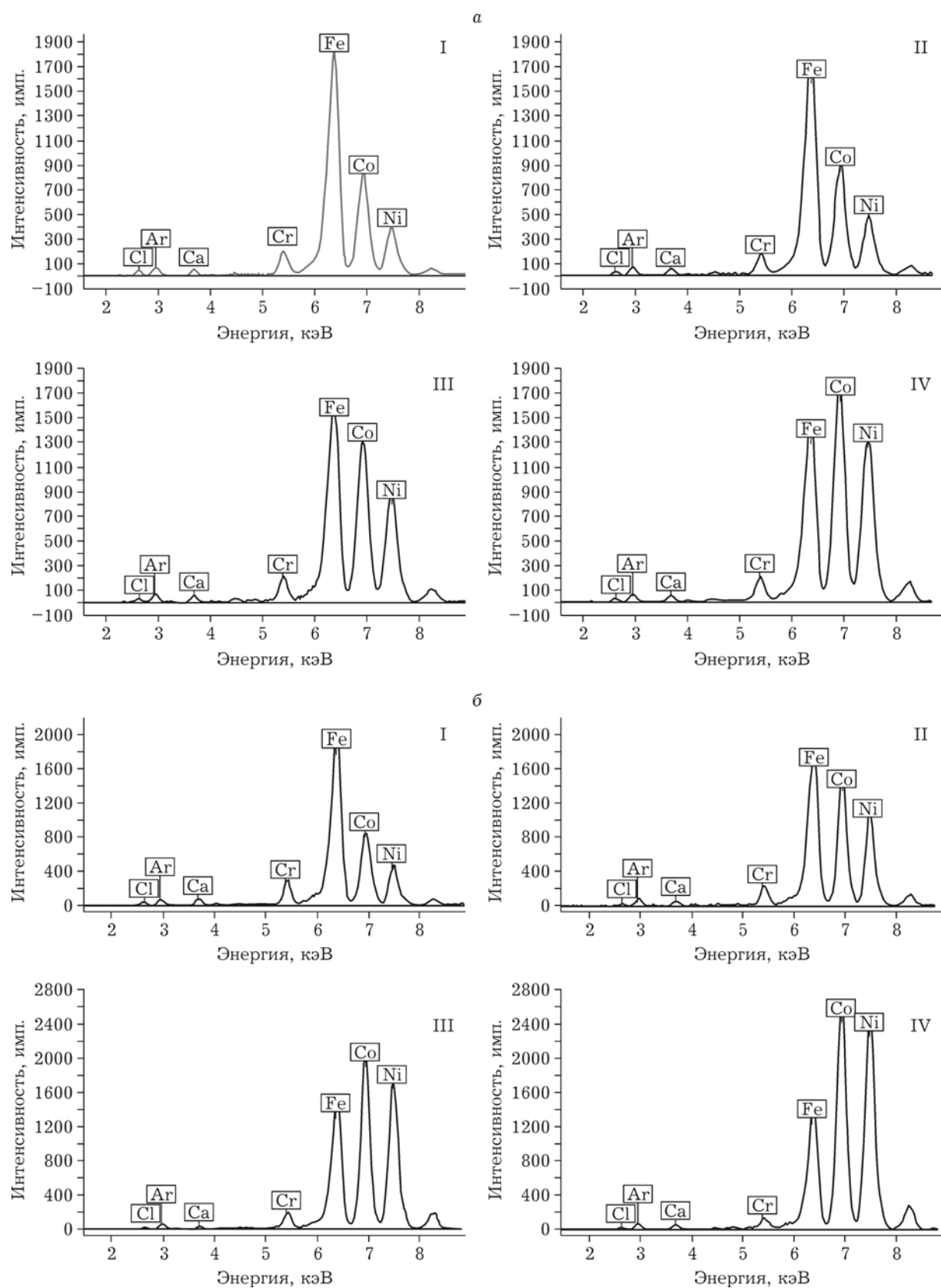


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентные спектры матриц УНТ-1 и УНТ-2 и наноструктурированных композиционных материалов $\text{NiCo(OH)}_2/\text{УНТ-1}$ (а) и $\text{NiCo(OH)}_2/\text{УНТ-2}$ (б): 1 – чистая матрица УНТ, 2 – $\text{NiCo(OH)}_2/\text{УНТ}$ 1 %, 3 – $\text{NiCo(OH)}_2/\text{УНТ}$ 5 %, 4 – $\text{NiCo(OH)}_2/\text{УНТ}$ 10 %, 5 – $\text{NiCo(OH)}_2/\text{УНТ}$ 20 %.



Далее полученный композит переносили на бумажный фильтр и промывали дистиллированной водой, сушили на фильтрах при стандартных условиях до постоянной массы. Таким образом синтезировано по типа образцов на матрицах УНТ-1 и УНТ-2 с концентрациями наполнителей 1, 5, 10, 20 мас. % (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На электронных микрофотографиях (рис. 1) наблюдаются волокна с широким распределением по длинам, внешним (десятки нанометров) и внутренним (от 4 нм и более) диаметрам составляющих их многостенных нанотрубок. Отчетливо фиксируются частицы гидроксидных наполнителей с широким распределением по размерам (0.01–1 мк), осажденные как на внешней поверхности нанотрубок, так и в каналах. Доля внешней поверхности УНТ, покрытая частицами наполнителей, не превышает 10 %.

В рентгенофлуоресцентных спектрах (рис. 2) наблюдается системное увеличение интенсивностей линий никеля и кобальта по отношению к линиям матрицы с возрастанием расчетного содержания гидроксидов. Следовательно, в исследуемых образцах нанокompозита концентрация кобальта и никеля изменяется ожидаемым образом, в соответствии с изменением условий получения материала, причем соотношение содержаний никеля и кобальта составляет примерно 1 : 1. Несколько меньшее относительное содержание гидроксида никеля можно связать с его большей растворимостью.

Согласно результатам РФА (рис. 3), наблюдаемые РЭМ частицы гидроксидов являются агрегатами, состоящими из кристаллитов, так как дифракционные пики уширены и соответствуют наноразмерам. При малых концентрациях наблюдается рентгеноаморфная структура образцов, но при концентрации 5 % уже видна фаза гидроксида кобальта-никеля. Судя по ширине пиков, размеры кристаллитов не превышают 10 нм.

Экспериментальные кривые МУРР образцов гидроксидных нанокompозитов отличаются от аналогичных для матриц лишь большей интенсивностью рассеяния, что обусловлено присутствием в данных образцах Co,Ni-гидроксидных фаз с большей рассеивающей способностью, чем углерод. На обоих видах мат-

риц по кривым распределения неоднородностей по размерам (рис. 4) наблюдается декорирование гидроксидом кобальта-никеля пор размером 3–8 нм.

Дисперсная структура углеродных матриц обоих типов характеризуется выраженным бимодальным распределением. Разностные функции распределения для гидроксидных композитов имеют более сложный вид, в них можно выделить три и более мод; одна из них, как отмечено, связана с декорированием пустот (пор) самой матрицы, другие отражают пористость агрегатов наполнителя. Особенности корреляционных функций, рассчитанных по разностному сигналу МУРР (см. рис. 4), указывают на то, что для большинства образцов рассеивающие неоднородности характеризуются двумерной морфологией. Можно предполагать, что частицы гидроксидной фазы формируются на поверхности матрицы УНТ-2 в виде островков толщиной 15–16 нм, за исключением образцов на матрице УНТ-1 с наименьшей заложенной концентрацией (1 и 5 %), где, возможно, судя по наличию широких мод в области 70–80 нм, имеет место агломерация частиц наполнителя. Во всех рассмотренных НК в согласии с данными микроскопии фиксируется широкое по размерам распределение частиц наполнителей.

Наблюдается нетривиальный эффект влияния на морфологию НК функционализации поверхности матрицы: более выраженная кристалличность, меньшие размеры кристаллитов наполнителя, повышенная склонность к агрегированию и большие размеры агрегатов (см. рис. 4).

Результаты исследования матриц и НК $\text{CoNi}(\text{OH})_2/\text{C}$ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) приведены на рис. 5 (типичные кривые ЦВА) и 6.

Электрическую емкость рассчитывали по площади, ограниченной кривыми ЦВА, по формуле: $C_{\text{яч}} = q/(Um)$; где $C_{\text{яч}}$ – емкость ячейки, Ф/г; q – накопленный ячейкой заряд, Кл (площадь в Кл – на графике); U – разность потенциалов, В.

Емкость электрода рассчитывали по формуле:

$$\frac{1}{C_{\text{яч}}} = \frac{1}{C_{\text{раб/эл}}} + \frac{1}{C_{\text{прот/эл}}}$$

Форма кривых ЦВА близка к прямоугольной для симметричных ячеек с электродами

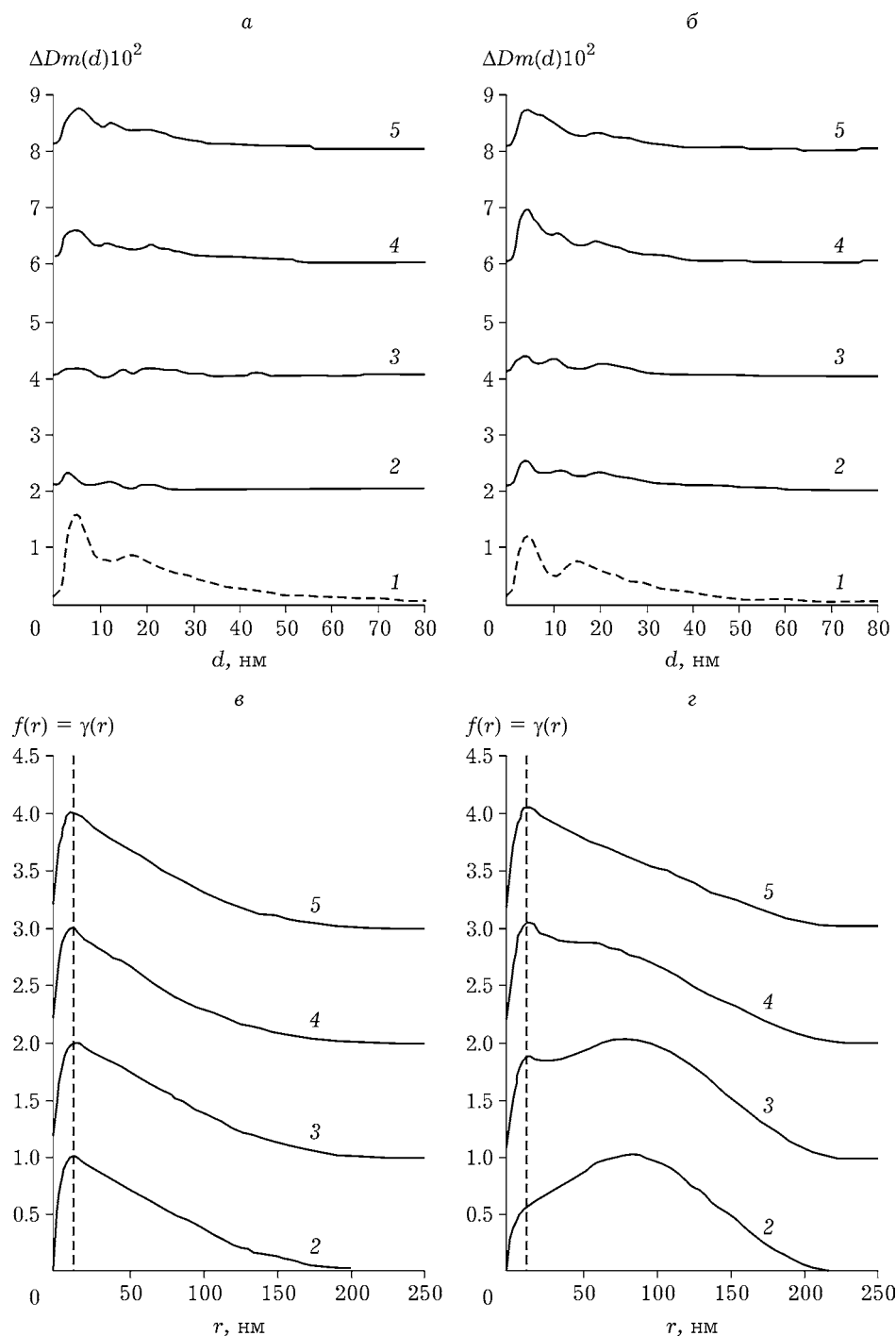


Рис. 4. Результаты МУРР для матриц (1) и образцов нанокомпозитов, содержащих 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5) мас. % по сумме металлов; а, б – массовые функции распределения неоднородностей по размерам для чистых матриц (1) и разностные функции распределения неоднородностей в композитах на основе УНТ-1 (а) и УНТ-2 (б); в, г – корреляционные функции для композитов на основе УНТ-1 (в) и УНТ-2 (г).

из нефункционализированных УНТ-1 (см. рис. 5), что говорит о преимущественном накоплении заряда в двойном электрическом слое у электродов. Форма кривых у ячеек с электродами УНТ-2 не чисто прямоугольная,

что характерно для электродов, накапливающих заряд как за счет формирования двойного электрического слоя, так и за счет электрохимических процессов (так называемая псевдоемкостная составляющая) с участием

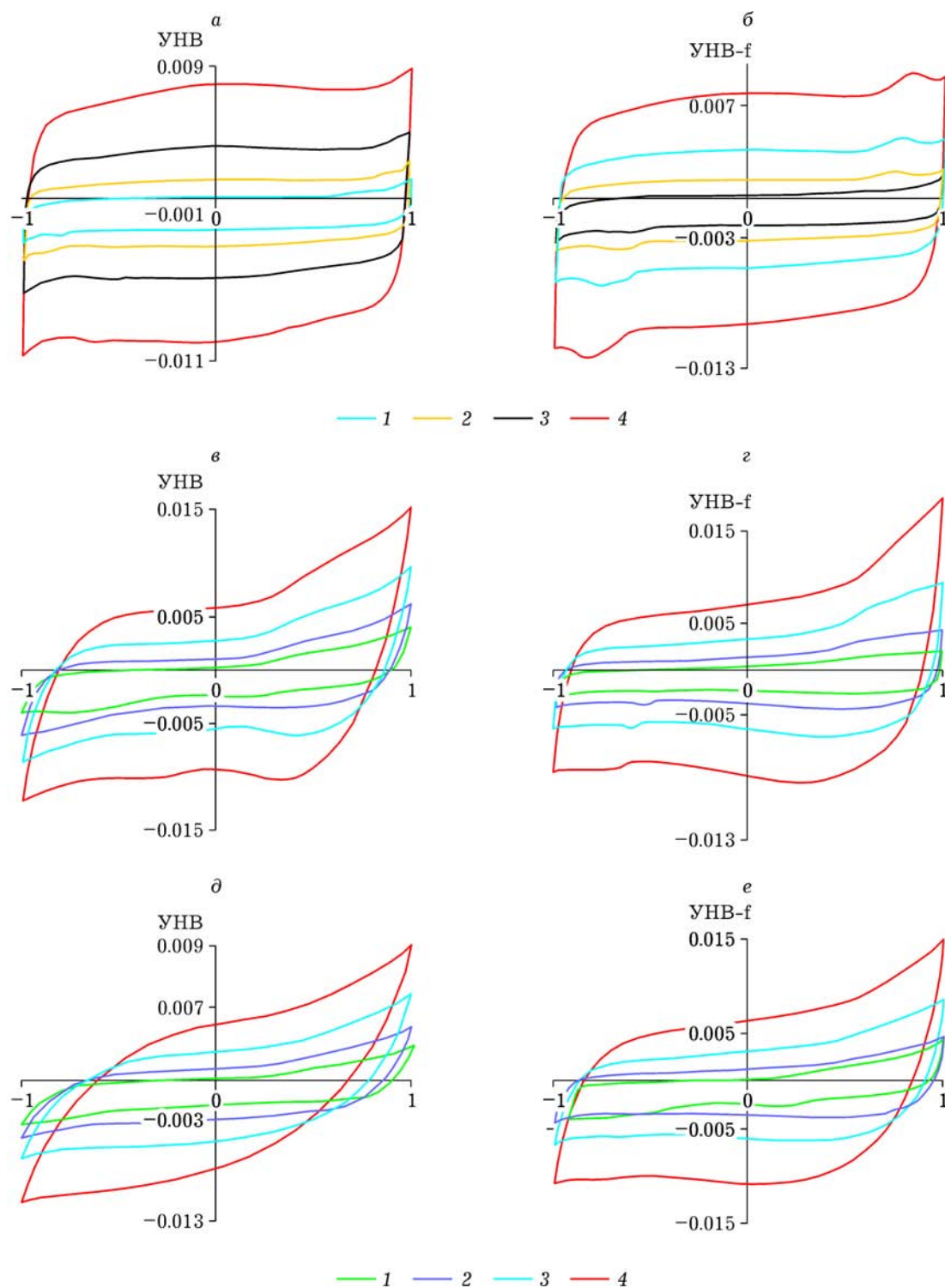


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы симметричных ячеек с электродами из матриц УНТ-1 и УНТ-2 (а, б), и асимметричных ячеек с электродами из нанокompозита и соответствующей матрицы $\text{CoNi}(\text{OH})_2/\text{УНТ-1}$ 5% (в) и $\text{CoNi}(\text{OH})_2/\text{УНТ-2}$ 5% (г); $\text{CoNi}(\text{OH})_2/\text{УНТ-1}$ 10% (д) и $\text{CoNi}(\text{OH})_2/\text{УНТ-2}$ 10% (е), при различных составах композитов и скоростях сканирования потенциала, мВ/с: 10 (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4).

функциональных групп на поверхности УНТ (область потенциалов $\pm(0.7-0.9 \text{ В})$ в анодном и катодном полуциклах.

Кривые ЦВА композитов в этих же областях потенциалов показывают дополнительное накопление заряда; этот эффект выражен силь-

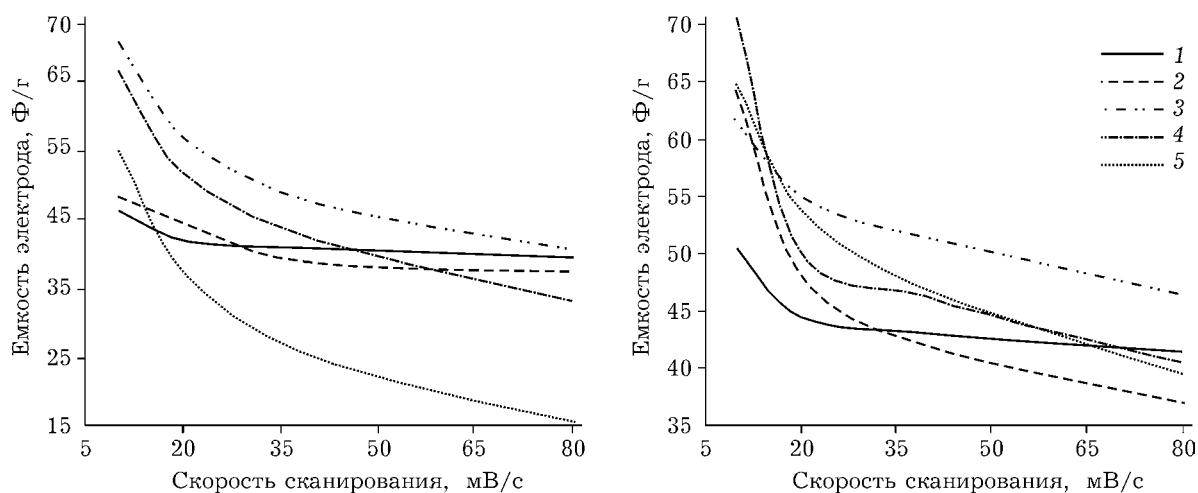


Рис. 6. Зависимости емкости электрода от скорости сканирования потенциала для ячеек с указанными составами композитных электродов на основе УНТ-1 (а) и УНТ-2 (б): 1 – матрица, 2–5 – содержание наполнителя 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5) мас. %.

нее в анодном полувцикле ЦВА для электродов на функционализированной матрице. Эффект более значителен при малых скоростях сканирования. Из этого следует, что электрохимические реакции, обеспечивающие дополнительную емкость электродов, лимитированы диффузией ионов в электролите. Результаты микроскопии, РФА и МУРР показывают агрегирование кристаллитов наполнителя и формирование части их в каналах нанотрубок, что затрудняет доступ к ним электролита и, следовательно, осуществление электродных реакций. Возрастание емкости УНТ-2 отражает влияние функционализации поверхности.

Таким образом, при концентрациях гидроксидов кобальта-никеля в композите 5–10 % удельная емкость максимальна. При больших концентрациях металла (20 %) она снижается, предположительно из-за блокировки пор матрицы гидроксида и уменьшения площади удельной поверхности.

Также изучены зависимости емкости электродов от скорости сканирования потенциала (см. рис. 6). Нанокompозитный материал имеет относительно высокую емкость. При увеличении скорости сканирования потенциала емкость падает, что характерно для большинства электродных материалов. Это может быть обусловлено ограничениями диффузии ионов в порах или кинетической заторможенностью электрохимических окислительно-восстановительных процессов.

У композитного материала, синтезированного на функционализированной матрице, в интервале потенциалов 0.7–0.9 В наблюдается дополнительное накопление заряда – дополнительная емкость. В целом, емкость функционализированного материала немного выше вследствие более выраженного протекания электродных процессов с участием гидроксидов. Эффект заметен при малых скоростях сканирования.

Электрохимические процессы с участием частиц наполнителей, сформированных во внутренних областях трубок, заторможены, так как доступ электролита к ним затруднен. Следовательно, электрохимические реакции лимитированы диффузией через электролит, но в целом, за счет емкости при малых скоростях сканирования времени возможно осуществление электродных реакций.

Для электродного материала, полученного на нефункционализированной матрице, максимальная электрическая емкость достигнута на композите состава $\text{NiCo}(\text{OH})_2/\text{УНТ-1}$ с концентрацией металла 5 %: 70.7 Ф/г, что на 53 % выше по сравнению с емкостью матрицы.

В случае функционализированной матрицы максимальная электрическая емкость достигнута на композите, полученном на функционализированной матрице $\text{NiCo}(\text{OH})_2/\text{УНТ-2}$ с концентрацией металла 10 %: 70.7 Ф/г, что на 40 % выше по сравнению с емкостью функционализированной матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы наноструктурированный композитный материал NiCo(OH)₂ на углеродных матрицах УНТ-1 и УНТ-2.

Исследования полученного композита РФА и РФЛА показывают наличие гидроксидов кобальт-никеля с заданным при синтезе соотношением кобальта и никеля.

Частицы наполнителя состоят из агрегированных нанокристаллитов размерами до 10 нм и формируются как на внешней (в основном) поверхности углеродных волокон, так и в каналах нанотрубок; имеют широкий разброс по размерам, но при этом значительная доля имеет пластинчатую форму и усредненный размер 12–15 нм.

Введение гидроксидного наполнителя в целом повышает удельную электрическую емкость углеродных матриц и перспективно для создания высокоэффективных электродных материалов на основе углеродных волокон. Вместе с тем необходимо решить проблемы повышения равномерности покрытия УНТ наполнителем и уменьшения диффузионных затруднений при протекании электродных реакций.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 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.
- 2 Zhou W. J., Xu M. W., Xu C. L. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. Vol. 117 P. 55–60.
- 3 Wutao Wei, Liwei Mi, Yang Gao // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 3418–3426.
- 4 Бронштейн Л. М., Сидоров С. Н., Валецкий П. М. // *Усп. химии.* 2004. № 73 С. 542–558.
- 5 Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. *Наночастицы металлов в полимерах.* М.: Химия, 2000. С. 672.
- 6 Mango F. D. // *Org. Geochem.* 1996. Vol. 24. P. 977–984.
- 7 Roginskaya Y. E., Morozova O. V., Lubnin E. N. // *Langmuir.* 1997. Vol. 13. P. 4621–4627.
- 8 Чесноков В. В., Буянов Р. А. // *Критические технологии. Мембраны.* 2005. № 4. С. 75–79.
- 9 Михайлова А. А., Тусеева Е. К., Наумкин А. В., Переяславцев А. Ю., Жиллов В. И., Хазова О. А. // *Электрхим. энергетика.* 2016. Т. 16, № 1. С. 24–29.
- 10 Котов Л. Н., Носов Л. С. *Магнитная переориентация в ансамблях наночастиц и их спектры: монография.* Сыктывкар: Изд-во Сыктывкарского ун-та. 2008. С. 104.
- 11 Котов Л. Н., Носов Л. С. // *ЖТФ.* 2005. Т. 75, № 10. С. 55–60.
- 12 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.
- 13 Ji Yeong Lee, Kui Liang, Kay Hyeok An, Young Hee Lee // *Synthetic Metals.* 2005. Vol. 150. P. 153–157.
- 14 Hailiang Wang, Hernan Sanchez Casalongue, Yongye Liang and Hongjie Dai // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 7472–7477.
- 15 Chen S., Zhu J. W., Wang X. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114. P. 11829–11834.
- 16 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.
- 17 Chen S., Junwu Zhu, Xiaodong Wu, Qiaofeng Han, and Xin Wang // *ACS Nano.* 2010. Vol. 4. P. 2822–2830.
- 18 Ji Yeong Lee, Kui Liang, Kay Hyeok An, Young Hee Lee // *Synthetic Metals.* 2005. Vol. 150. P. 153–157.
- 19 Huanping Yang, Jian Jiang, Weiwei Zhou **and etc.???** // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 5819–5820.
- 20 Кодолов В., Тринеева В., Васильченко Ю., Захаров А. // *Наноиндустрия.* 2011. Т. 27, № 3. С. 24–26.
- 21 Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П., Эстрин Я. И. // *Усп. химии.* 2010. Т. 11. С. 1027–1063.
- 22 Pandolfo A., Hollenkamp A. // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 1. P. 11–27.
- 23 Юсин С. И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2017. Т. 53, № 6. С. 431–435.
- 24 Frackowiak E, Vignin F. // *Carbon.* 2001. Vol. 39. P. 937–945.
- 25 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. // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 6. С. 609–619.
- 26 Додонов В. Г., Долгополов Н. И. // *Кристаллография.* 1994. Т. 39, № 3. С. 402–405.

