

УДК: 544.032.4+ 544.015

DOI: 10.15372/KhUR20180608

Синтез электродного материала для суперконденсатора состава углерод/ NiCo_2O_4 методом терморазложения смешанных гидроксидов кобальта и никеля

Т. А. ЛАРИЧЕВ¹, Н. М. ФЕДОРОВА¹, Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, Г. Ю. СИМЕНЮК², В. М. ПУГАЧЕВ¹, В. Г. ДОДОНОВ¹,
Е. В. КАЧИНА¹, Е. С. МИХАЙЛОВА²

¹Кемеровский 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)

Аннотация

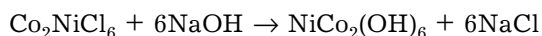
Представлены результаты исследования структурно-морфологических и электрохимических свойств электродного материала для суперконденсаторов, представляющего собой пористую матрицу с внедренными наночастицами смешанного оксида кобальта-никеля. Наноструктурированный композит получен методом терморазложения смешанных гидроксидов никеля и кобальта на поверхности углеродных нановолокон. Методами рентгеноструктурного анализа и малоуглового рассеяния определены состав и дисперсионные характеристики получаемых оксидных наночастиц. Изучение электрохимических свойств синтезируемых электродных материалов методами циклической вольтамперометрии показало, что их электрическая емкость возрастает пропорционально увеличению содержания кобальтата никеля в композите. Электродные материалы на основе наноструктурированного композита углерод-кобальтат никеля обеспечивают существенный рост электрической емкости по сравнению с емкостью исходной углеродной матрицы.

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

ВВЕДЕНИЕ

Одно из перспективных направлений в области создания новых высокоэффективных устройств запаса и хранения электрической энергии – разработка суперконденсаторов (ионисторов), СК [1]. Электродные материалы СК, определяющие их технические показатели, чаще всего представляют собой наноструктурированные композиты (НК), состоящие из высокопористой, инертной, токопроводящей матрицы (наиболее перспективны – углеродные носители) с нанесенными на ее поверхность наночастицами электрохимически активного вещества (зачастую оксидов металлов с переменной ва-

лентностью) [2]. Однако такие материалы характеризуются относительно низкой электрической проводимостью наполнителей, что препятствует достижению величин (снимаемой) удельной мощности, сопоставимых с расчетными. Для решения данной проблемы исследователи обратили внимание на смешанный оксид кобальта-никеля NiCo_2O_4 , электрическая проводимость которого почти на два порядка выше по сравнению с чистыми оксидами кобальта и никеля [3]. Однако изготовление композита “углеродная матрица – наночастицы NiCo_2O_4 ” без укрупнения частиц наполнителя за счет уменьшения удельной поверхности и пористости НК – непростая задача.



В данной работе исследована возможность получения такого наноструктурированного электродного материала, изучены состав и структурные характеристики получаемых систем, их электрохимические свойства.

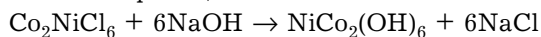
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения НК в качестве матрицы использовали углеродный материал типа УНТ-1 и УНТ-2, которые были предоставлены ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН и представляли собой углеродные волокна, составленные из многостенных нанотрубок с общей удельной поверхностью 250 м²/г, внешним диаметром трубок 10–20 нм и внутренним диаметром 6–10 нм. Нановолокна материала УНТ обрабатывали озоном для функционализации углеродной поверхности (далее нефункционализированные образцы обозначены как УНТ-1, функционализированные – УНТ-2).

Для приготовления растворов реагентов использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и КОН квалификации “ч. д. а.”. При получении гидроксида кобальта/никеля с расчетным содер-

жением кобальта и никеля в матрицах УНТ-1 и УНТ-2 1, 3, 5 и 10 мас. % брали смеси двух объемов раствора CoCl_2 (0.1 М) и одного объема раствора NiCl_2 (0.1 М) в необходимых количествах.

Для приготовления композитного материала навески матриц УНТ-1 и УНТ-2 (200 мг) измельчались в агатовой ступке и переносились в бюкс. Углеродная матрица пропитывалась в бюксе в течение 1 ч смесью растворов CoCl_2 и NiCl_2 . По окончании процесса пропитки в бюкс добавляли раствор NaOH в рассчитанных количествах, которые обеспечивают получение гидроксида кобальта-никеля по обменной реакции:



Полученный композитный материал переносили на бумажный фильтр воронки Бюнера, сопряженной с колбой Бунзена, и отмывали дистиллированной водой от хлорида натрия. После промывки композит сушился на воронке под вакуумом при 25 °С.

Синтезировано по четыре образца на матрице УНТ-1 и на матрице УНТ-2, содержащих расчетно 1, 3, 5 и 10 мас. % кобальта-никеля в композитном материале. Условия получения углеродных матриц с внедренным гидроксидом кобальта-никеля представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Условия получения и обозначения экспериментальных образцов композитов

Обозначение	Состав	$\text{Co}_{\text{мет}}/(\text{C} + \text{Co}_{\text{мет}})$, %
$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-1.1}$	$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-1}$	1
$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-1.3}$	$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-1}$	3
$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-1.5}$	$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-1}$	5
$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-1.10}$	$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-1}$	10
$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-2.1}$	$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-2}$	1
$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-2.3}$	$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-2}$	3
$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-2.5}$	$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-2}$	5
$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-2.10}$	$\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-2}$	10
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1.1}$	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1}$	1
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1.3}$	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1}$	3
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1.5}$	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1}$	5
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1.10}$	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1}$	10
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-2.1}$	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-2}$	1
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-2.3}$	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-2}$	3
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-2.5}$	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-2}$	5
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-2.10}$	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-2}$	10

Терморазложение композитного материала C/NiCo₂(OH)₆ проводилось в сушильном шкафу “Тулячка-2”. Режим терморазложения состоял из двух этапов: 1) 60 мин при 120 °С (скорость нагрева ~2 °С/мин); 2) 240 мин при 270 °С в атмосфере воздуха (скорость нагрева ~1 °С/мин).

Электронно-микроскопическое исследование проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100.

Рентгенодифракционные измерения выполняли на рентгеновском дифрактометре ДИФРЕЙ 401, FeK_α-излучение ($\lambda_{K\alpha} = 1.9373 \text{ \AA}$) со встроенным энергодисперсионным детектором АМРТЕК.

Измерения интенсивности малоуглового рассеяния (МУРР) проведены на дифрактометре КРМ-1 “на просвет” в FeK_α-излучении методом подсчета импульсов в точках в интервале 0.002–0.35 Å⁻¹. По кривым МУРР рассчитаны функции распределения неоднородностей (частиц) по размерам [5].

Электрохимические исследования проводили на потенциостате/гальваностате Parstat 4000 в двухэлектродной ячейке с электрода-

ми из нержавеющей стали и сепаратором Нафион. В качестве раствора электролита использовали раствор 6 М КОН.

Для изучения свойств композитов выбрана асимметричная конструкция ячейки, в которой в качестве рабочего электрода использован пропитанный гидроксидом калия гибридный электродный материал на основе нанокompозитов, содержащих 1 и 10 % кобальтата никеля, а в качестве противоэлектрода – исходная матрица УНТ-1 или УНТ-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На электронных микрофотографиях исходного углеродного материала и композита C/NiCo₂O₄ на его основе (рис. 1) детально представлено внутреннее строение углеродных волокон. Нарастиваемый на волокна оксидный материал не образует сплошного покрытия на углеродной поверхности, а отлагается в виде крупных агрегированных частиц, находящихся в контакте с массивом волокон.

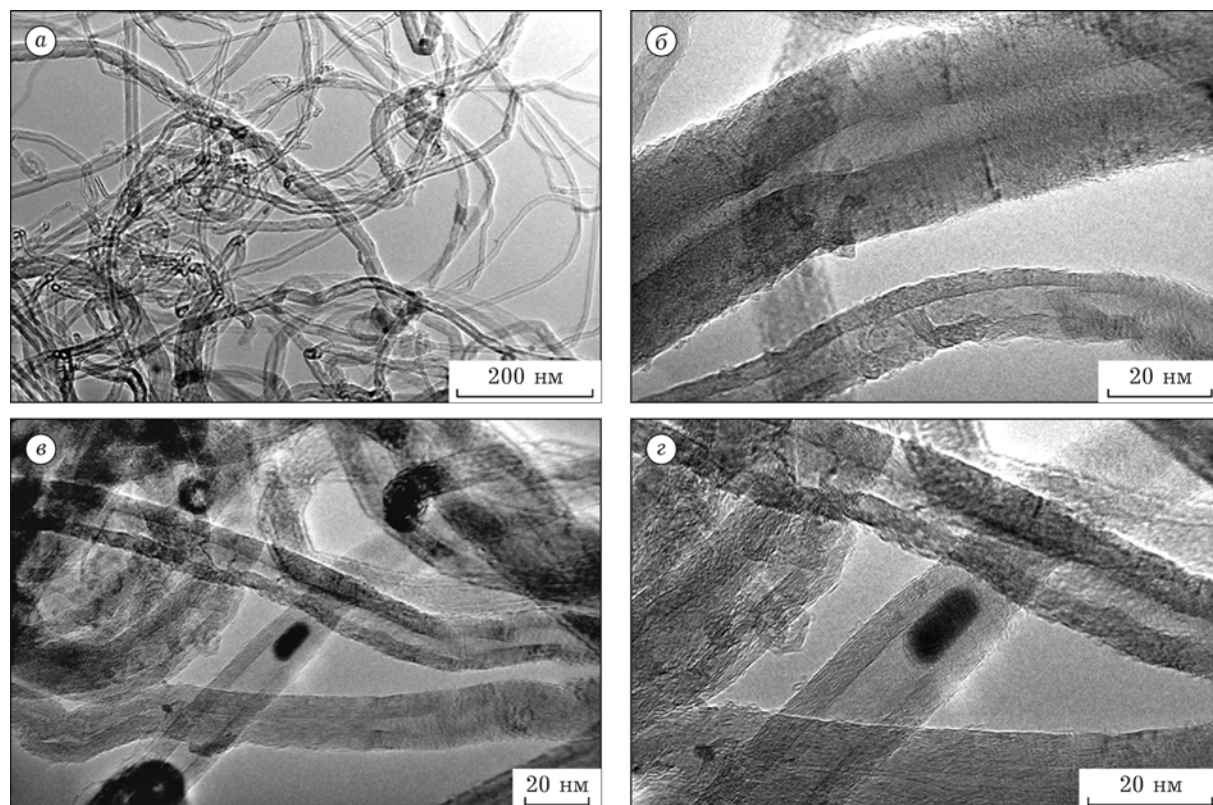


Рис. 1. Электронные микрофотографии исходного углеродного материала (а, б) и композита расчетного состава C/NiCo₂O (10 мас. % Co + Ni) (в, г).

Рентгенофлуоресцентные спектры нанокompозита углеродная матрица УНТ–кобальтат никеля указывают на соответствие состава композитов ожидаемому. Количество кобальта и никеля в композите возрастает в ряду образцов $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1.1}$ – $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1.10}$; сигнал кобальта во всех случаях примерно в два раза превышает сигнал никеля.

На рис. 2 приведены рентгенограммы нанокompозитных материалов составов УНТ/ $\text{NiCo}_2(\text{OH})_6$ и УНТ/ NiCo_2O_4 . Видно, что в композитах, наполненных гидроксидом кобальтаникеля, он формируется на поверхности УНТ

в основном в рентгеноаморфном состоянии – вследствие наноразмерности наночастиц. В то же время на функционализированной матрице при содержании гидроксида $>10\%$ наблюдается формирование его в кристаллическом состоянии, с оцененными из уширения основных рефлексов размерами кристаллитов примерно 10 нм. Дифрактограммы образцов, полученных после терморазложения гидроксидов, указывают на наличие шпинельных фаз $\text{NiO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ (линии кобальтата никеля – $39.44, 46.61, 48.83, 57, 71.54, 76.6, 84.92^\circ$). Термораспад смешанных гидроксидов, осажденных на

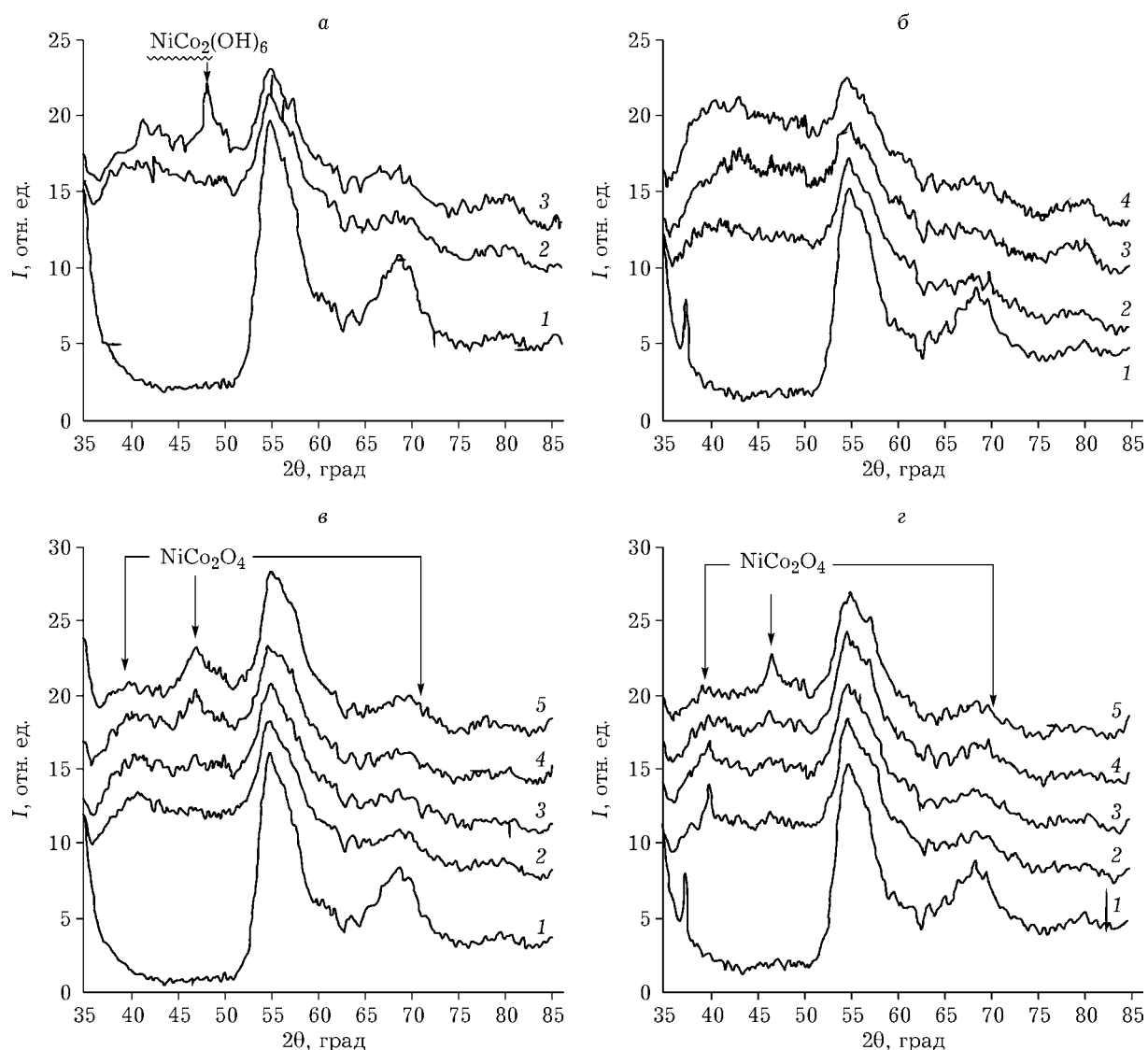


Рис. 2. Дифрактограммы образцов композиционных материалов составов $\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-1}$ (а), $\text{NiCo}_2(\text{OH})_6/\text{УНТ-2}$ (б), $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-1}$ (в), $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{УНТ-2}$ (г). Содержание наполнителя, мас. %: а – 0 (1), 1 (2), 10 (3); б – 0 (1), 1 (2), 3 (3), 10 (4); в, г – 0 (1), 1 (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5).

функционализированной матрице, приводит к образованию более легко идентифицируемой шпинельной фазы NiCo₂O₄, и в то же время размеры образующихся кристаллитов малы (не превышают 10 нм), что следует из уширения дифракционных пиков.

Профили экспериментальных кривых МУРР для образцов наноконпозитов аналогичны кривым МУРР для исходной углеродной матрицы, но отличаются большей интенсивностью. Очевидно, это обусловлено присутствием в данных образцах фаз, содержащих кобальт и никель, которые обладают большей рассеивающей способностью, чем углерод.

Результаты расчета функций распределения по размерам $Dm(d)$ для чистой матрицы УНТ и разностной функции для образцов наноконпозитов представлены на рис. 3. Расчет проводился по участку спектра МУРРа 0.004–0.35 Å⁻¹ и нормирован на интенсивность первичного пучка. Вклад субмикронной компоненты в интенсивность МУРР при расчете функций распределения учтен согласно [4].

Дисперсная структура углеродных матриц обоих типов характеризуется выраженным бимодальным распределением. Наличие характерного пологого участка спада правой ветви

указывает на преимущественную двумерную морфологию дифрагирующих неоднородностей.

Для изучения электрохимических свойств композитов использовали асимметричную ячейку. Емкость ячейки определяли по площади, ограниченной кривыми ЦВА:

$$C_{\text{яч}} = \frac{\int I(U)dU}{mv\Delta V} \quad (1)$$

Емкости электродов рассчитывали по формуле

$$C_{\text{эл}} = \frac{C_{\text{яч}}C_0}{C_0 - C_{\text{яч}}} \quad (2)$$

где $C_{\text{яч}}$ – емкость электродной ячейки; $C_{\text{эл}}$ – емкость композитного электрода; C_0 – емкость противоэлектрода.

Вид полученных кривых циклической вольт-амперометрии указывает на проявление псевдоемкости при переходе к композитному электродному материалу. В то же время реальное увеличение электрической емкости относительно невелико.

На рис. 4 представлена итоговая зависимость экспериментально измеренной емкости конденсатора на основе синтезированных композитных электродных материалов от скорости развертки потенциала. Видно, что при функционализации матрицы ее электрическая емкость при поляризации несколько воз-

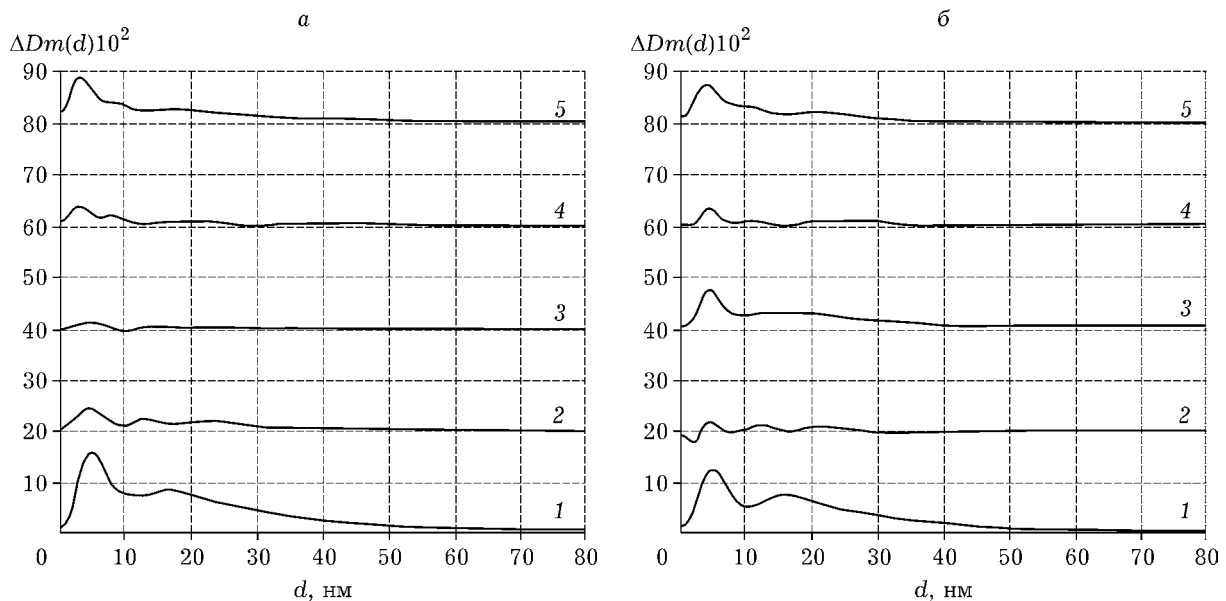


Рис. 3. Разностные функции распределения неоднородностей по размерам для чистых углеродных матриц УНТ-1, УНТ-2 и для исследуемых наноструктурированных композиционных материалов NiCo₂O₄/УНТ-1 (а) и УНТ-2 (б): 1 – чистая матрица, 2 – NiCo₂O₄/УНТ-1 1 %, 3 – NiCo₂O₄/УНТ-1 3 %, 4 – NiCo₂O₄/УНТ-1 5 %, 5 – NiCo₂O₄/УНТ-1 10 %.

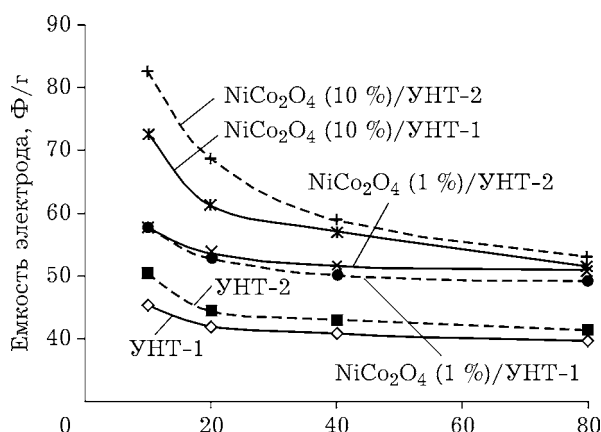


Рис. 4. Зависимости емкости электродов от скорости сканирования потенциала для асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе наноконкомпозитов с NiCo₂O₄ и матрицами УНТ-1 и УНТ-2 в качестве противозэлектродов.

растает за счет проявления псевдоемкостной составляющей, практически отсутствующей в нефункционализированной матрице.

Более выраженное протекание в области потенциалов $\pm(0.5-0.7)$ В в катодном и анодном полуциклах электрохимических Red-Ox процессов с участием шпинельной фазы наполнителя заметно на ЦВА-кривых ячеек с электродами из НК. За счет этой составляющей емкость НК-электродов заметно возрастает, причем наблюдается сверхаддитивность эффектов функционализации и присутствия наполнителя при малых скоростях сканирования потенциала.

Более значительное по сравнению с УНТ-электродами возрастание емкости у НК-электродов с уменьшением скорости сканирования потенциала связано с лимитированием Red-Ox процессов, протекающих на электродах, с диффузией ионов к металлооксидной фазе композита. Это согласуется с данными ПЭМ и РСА о формировании частиц шпинели, во-первых, в виде достаточно крупных агрегатов, составленных из нанокристаллитов, во-вторых, не только на внешней поверхнос-

ти УНТ, но отчасти в каналах нанотрубок. В обоих случаях доступ электролита к кристаллитам и, в целом, к частицам наполнителя, естественно, затруднен.

Формирование на поверхности УНТ частиц NiCo₂O₄ существенно повышает емкостные характеристики матрицы, но выраженное агрегирование нанокристаллов существенно понижает эффект и требует усилий по нанослойному покрытию матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования экспериментально подтверждена возможность создания наноконкомпозитного электродного материала для суперконденсаторов, содержащего в качестве одной из фаз кобальтат никеля (NiCo₂O₄), методом термического разложения смеси гидроксидов металлов в пористой углеродной матрице. Создание композита позволяет примерно вдвое увеличить электрическую емкость по сравнению с емкостью исходного углеродного материала.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Gonzalez A., Goilelea E., Barrera A., Mysyk R. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 58. P. 1189–1206.
- 2 Yu A., Chabot V., Zhang J. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*. CRC Press, 2013. 348 p.
- 3 Lee K. K., Chin W. S., Sow C. H. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 17212–17248.
- 4 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.
- 5 Dodonov V. G., Zakharov Yu. A., Pugachev V. M., and Vasiljeva O. V. // *In-Organic Materials: Appl. Res.* 2016. Vol. 7, No. 5. P. 804–814.