МАТЕМАТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ТЕХНИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

PHYSICO-MATHEMATICAL AND TECHNICAL SCIENCES

DOI 10.47649/vau.2020.v58.i3.19
МРНТИ 29.19.22
УДК 621.319.4

Ш.Т.Нурболат[1], Ж.К.Калкозова[1], Х.А.Абдуллин[1]

[1]Казахский национальный университет имени аль-Фараби
г.Алматы, Республика Казахстан
kh.a.abdullin@mail.ru

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Получены композитные электроды для суперконденсаторов, состоящие из матрицы углеродных высокодисперсных материалов: микрокристаллического графита и многостенных углеродных нанотрубок, а также наполнителя из наночастицам гидроксида никеля. Нанопорошки β-Co(OH)2 и β-Ni(OH)2 были получены методом химического осаждения из раствора. Для создания электродов в качестве связующего материала использовался полимер поливинилиденфторид в виде порошка. Определены основные технологические этапы изготовления электродов, методом циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда измерены параметры полученных структур. Для изготовления углеродных электродов определены оптимальные соотношения углеродных высокодисперсных материалов, связующего полимера и растворителя для создания механически прочных слоев с высокой проводимостью и емкостью. Отработана методика создания конденсаторных структур и измерения емкости полученных электрохимических конденсаторов. Конденсаторы из углеродных высокодисперсных материалов демонстрировали типичные прямоугольные формы кривых циклической вольтамперометрии и линейный спад-подъем зависимостей гальваностатического заряда-разряда. Получены типичные значения удельной емкости ~50 Ф/г. Композитные электроды из наночастицм гидроксида никеля в углеродной матрице демонстрировали увеличение емкости до ~180 Ф/г. Показана перспективность композитных электродов для создания конденсаторов с высокой удельной емкостью.

Ключевые слова: углеродные материалы, суперконденсаторы, наночастицы, оксиды металла, микрокристаллический графит, многостенные углеродные нанотрубки.

Введение

В последнее время наноструктурированные оксиды металлов, таких как Co, Ni, Fe W и другие, широко изучаются, поскольку они имеют перспективы в самых различных приложениях - электронных, оптических, магнитных, и являются важными функциональными материалами. Наноструктурированные оксиды металлов демонстрируют большой потенциал для практических применений благодаря большому соотношению поверхности к объему и высокой реакционной способности. При применении оксидов в электрохимических устройствах запасания энергии, в сенсорах и в катализаторах [1] достигаются высокие эксплуатационные характеристики. Оксиды металлов характеризуются, как правило, широкими запрещенными зонами и прозрачностью наряду с хорошими электрическими параметрами, обусловленными электрической проводимостью благодаря собственным дефектам материала и легирующими примесями.

Известно, что мезопористые материалы β-$Co(OH)_2$ и β-$Ni(OH)_2$ весьма перспективны для изготовления высокопроизводительных ассиметричных суперконденсаторов, поскольку имеют высокую теоретическую емкость и относительно низкую стоимость [2-3]. Оксиды-гидроксиды никеля и кобальта является перспективным материалом для широкого круга практических применений: фотокаталитические применения, анодные материалы для литий-ионных батарей [4-5]. Поэтому разработка простых методов синтеза высокодисперсных оксидов переходных металлов и получение электродов с углеродной матрицей и оксидным наполнителем является актуальной задачей для создания высокоемкостных электрохимических устройств хранения и накопления энергии.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Для создания композитных электродов, состоящих из оксидных материалов, внедренных в углеродную матрицу, вначале были отработаны способы создания углеродных электродов. В качестве углеродных высокопроводящих материалов с высокой удельной поверхностью были использованы микрокристаллический графит, многостенные углеродные нанотрубки.

Микрокристаллический графит был выделен из углеродной краски путем декантации с последующей промывкой, сушкой и отжигом в инертной атмосфере при 600ºС. Морфология полученного материала показана на рисунке 1.

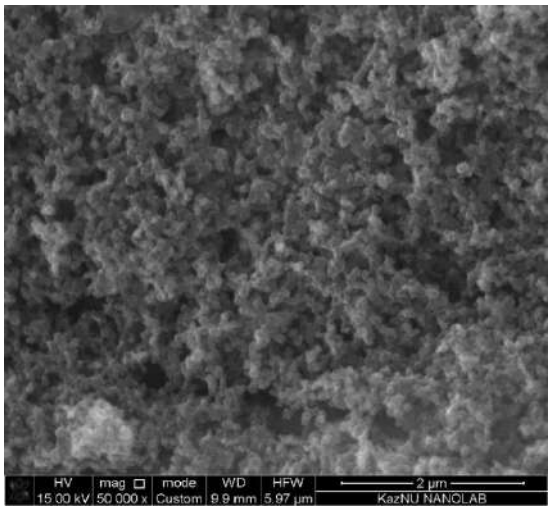
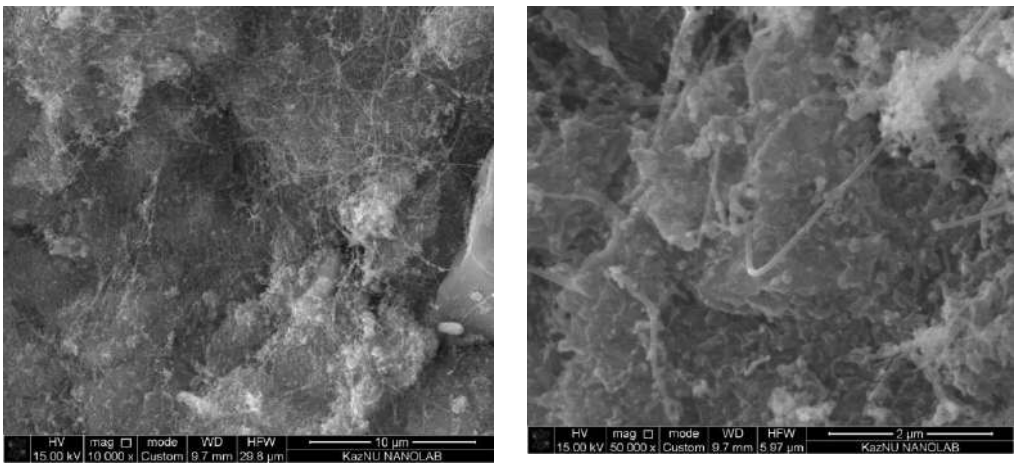


Рис. 1. Морфология использованного в работе микрокристаллического графита.

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) были получены простым методом пиролиза аэрозоля. Для синтеза МУНТ ферроцен растворялся в этаноле, который распылялся с помощью ультразвукового генератора аэрозоля, поток аэрозоля переносился транспортным газом – азотом – в трубчатую печь, нагретую до 600ºС. МУНТ осаждались на стенках печи и собирались после синтеза. Морфология полученного материала представлена на рисунке 2 (а).



a b

Рис. 2. SEM снимки синтезированных МУНТ (a) и композитов гидроксида никеля в углеродной матрице (b).

Для создания электродов была составлена смесь, состоящая из 85% по весу микрокристаллического графита либо МУНТ, 5% технической сажи и 10 % PVDF (поливинилиденфторид) в виде порошка. Смесь размешивалась с добавлением ацетона до состояния густой пасты. Затем паста наносилась на две предварительно очищенные пластины из никеля. После сушки пасты из пластин составлялся конденсатор с разделителем в виде бумажного фильтра. Пластины сжимались с усилием ~20 Н. В качестве электролита применялся раствор 0.5 М КОН. На рисунке 3 (a) приведены кривые циклической вольт-амперометрии CV при скорости развертки 2 и 6 мВ/с. Видно, что CV -зависимости близки к прямоугольным. На рисунке 3 (b) приведены кривые гальваностатического заряда-разряда, имеющие треугольную форму. Это свидетельствует о хорошем качестве конденсатора.

Для определения удельной емкости использованных углеродных материалов были проведены калибровочные измерения, то есть измерения емкости и массы электродов. Удельная емкость электродов, приготовленных в одинаковых условиях, в электролите 0.5 М КОН для микрокристаллического графита составила ~50 Ф/г, для МУНТ удельная емкость составила ~65 Ф/г. В дальнейшем удельная емкость электродов с частицами оксидов определялась путем сравнения емкостей электродов одинаковой массы с и без наночастиц оксидов.

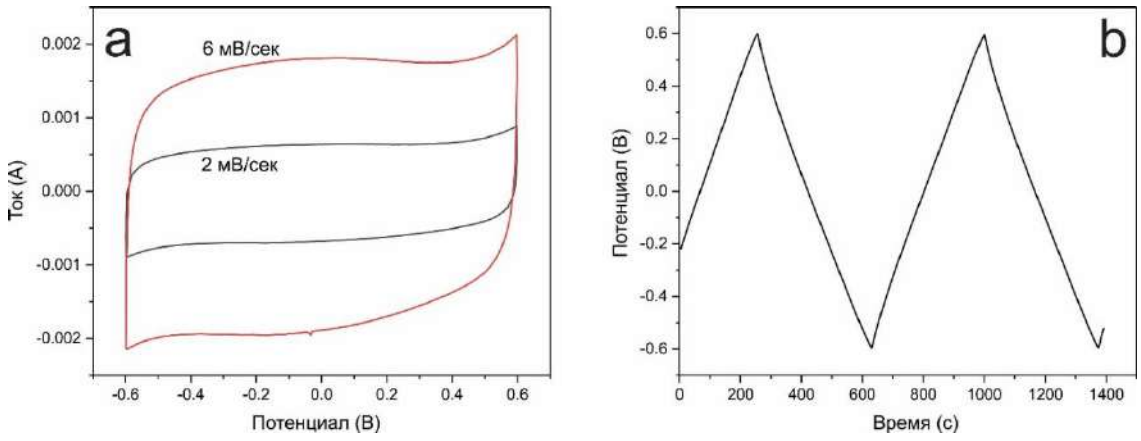


Рис. 3. (a) Циклическая вольт-амперометрия (CV) образца конденсатора, электроды которого изготовлены на основе микрокристаллического графита. Кривые CV измерены в электролите 0.5 М КОН, скорость развертки 2 и 6 мВ/с. (b) – кривые гальваностатического заряда-разряда.

Для достижения более высокой удельной емкости перспективны композитные электроды с углеродной матрицей и наночастицами оксидов металлов. Углеродная матрица обеспечивает высокую удельную поверхность и, соответственно, емкость за счет двойного заряженного слоя на границе электрод-электролит, а также хорошую проводимость всего электрода. Наночастицы оксидов металлов обеспечивают дополнительную емкость за счет протекания фарадеевских реакций перезарядки в приповерхностной области.

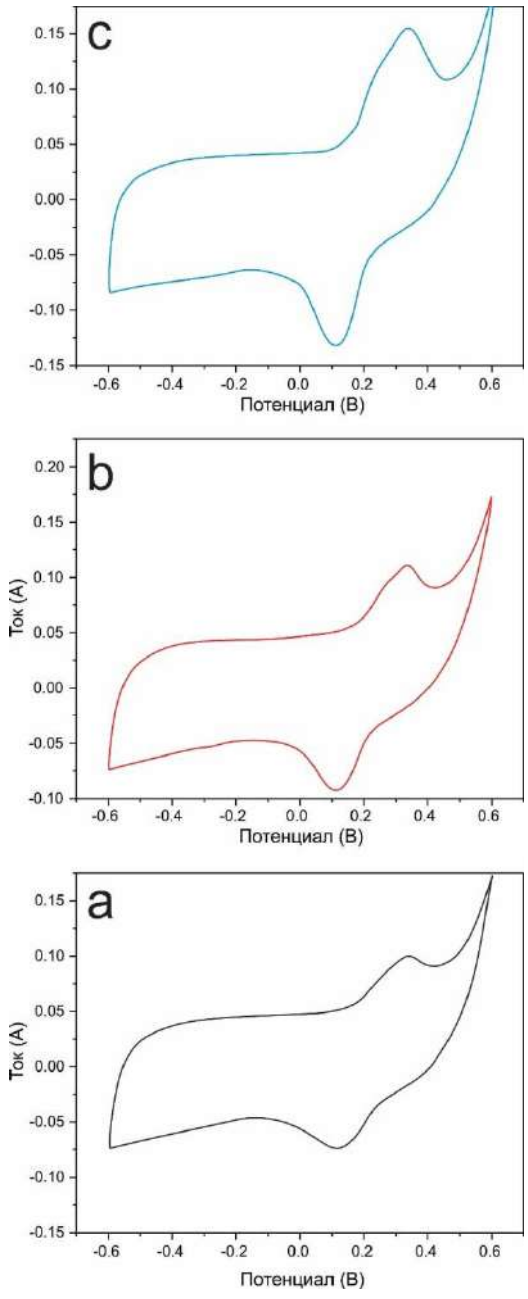
Характер процессов перезарядки электродов из оксидов металлов имеет хорошо известный «батарейный» тип с хорошо выраженными анодными пиками зарядки и катодными пиками разряда в случае объемных материалов. Однако, как показано в литературе [6, 7], характер процессов перезарядки становится псевдоемкостным при использовании очень тонких слоев либо наноразмерных (5-10 нм) частиц оксидов металлов. Таким образом, формирование композитных электродов может привести к увеличению удельной емкости.

Формирование композитных электродов отличалось от создания электродов из углеродных материалов тем, что в исходную смесь из углеродного материала, технической сажи и поливинилиденфторида PVDF добавлялся порошок оксида. В различных экспериментах варьировалась массовая доля оксида. Оказалось, что для оптимизации процесса получения композитного электрода с максимальной емкостью важны такие параметры, как соотношение количеств углеродного материала для создания проводящей матрицы с высокой удельной поверхностью и оксидных наночастиц, а также количество связующего полимера и общая толщина рабочего слоя электрода. Эксперименты с порошком гидроксида никеля показали, что для сохранения низкого электросопротивления электрода доля высоко проводящего углеродного компонента не должна быть меньше 50-60 объемных %. Поскольку различные оксиды имели разную плотность, массовая доля оксида должна подбираться в каждом конкретном случае. Для повышения связности материала доля связующего компонента также варьировалась опытным путем в пределах 5-15 весовых %.

В качестве органического растворителя для приготовления суспензии использовался этанол и пропиловый спирт, но наилучшие результаты для достижения однородности смеси получены при использовании ацетона. Обычно процедура создания электрода заключалась в следующем. В стеклянный стаканчик с магнитным якорем загружалась смесь углеродного материала, оксида и связующего полимера PVDF, заливался органический растворитель. Стакан герметически закрывался и помещался на магнитную мешалку для перемешивания в течение 12-18 часов. Затем избыток органического растворителя испарялся до получения необходимой консистенции эмульсии, сравнимой с консистенцией водоэмульсионной краски.

Паста наносилась на предварительно очищенную и обезжиренную подложку из никелевой фольги. После высушивания пасты две никелевые подложки с бумажным разделителем между ними помещались в электролит - раствор 0.5 М КОН, и сжимались с усилием ~20 Н. Измерение кривых циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда проводилось в двухэлектродной схеме.

Проведены измерения емкости композитных электродов в зависимости от количества гидроксида никеля, полученного методом химического осаждения. На рисунке 4 (a, b и c) показаны кривые циклической вольтамперометрии для трех композитных электродов, изготовленных из одной и той же углеродной смеси. Масса гидроксида никеля изменялась как ~5% (рисунок a), ~10% (b) и ~15% (c) от массы углеродной смеси. Как хорошо видно из рисунков, емкость углеродной матрицы остается примерно одинаковой, а вклад за счет фарадеевских реакций растет с ростом массовой доли гидроксида никеля. Заметим также, что при уменьшении скорости развертки потенциала вклад за счет фарадеевских реакций растет быстрее, чем емкость двойного слоя, что свидетельствует о более значительном вкладе в емкость низкочастотных диффузионных фарадеевских процессов в оксиде по сравнению с низкочастотной перезарядкой в двойном заряженном слое в углеродном материале.



 ISSN 2077-0197

Рис. 4. Кривые циклической вольтамперометрии при скорости развертки 20 мВ/сек для трех композитных электродов с массовой долей гидроксида никеля 5% (a), 10% (b) и 15% (c).

Также были получены электроды из смеси, при изготовлении которой использовалось одинаковое количество (по 0.1 грамм) гидроксида никеля. Для получения электродов было составлено 4 варианта смесей, для чего взято количество углеродного компонента в размере 0.1 грамм (a), 0.15 г (b), 0.2 (c) и 0.3 г (d). Проведена гомогенизация смеси, добавлен связующий полимер и ацетон. После перемешивания и получения однородной суспензии для изготовления электродов было взято 10 мл, 13 мл, 16 мл и 20 мл суспензии смесей a, b, c и d соответственно. Следовательно, количество гидроксида никеля было примерно одинаковым во всех четырех электродах. Результаты измерений кривых циклической вольтамперометрии и емкости этих композитных электродов показаны на рисунке 5 (a, b, c и d).

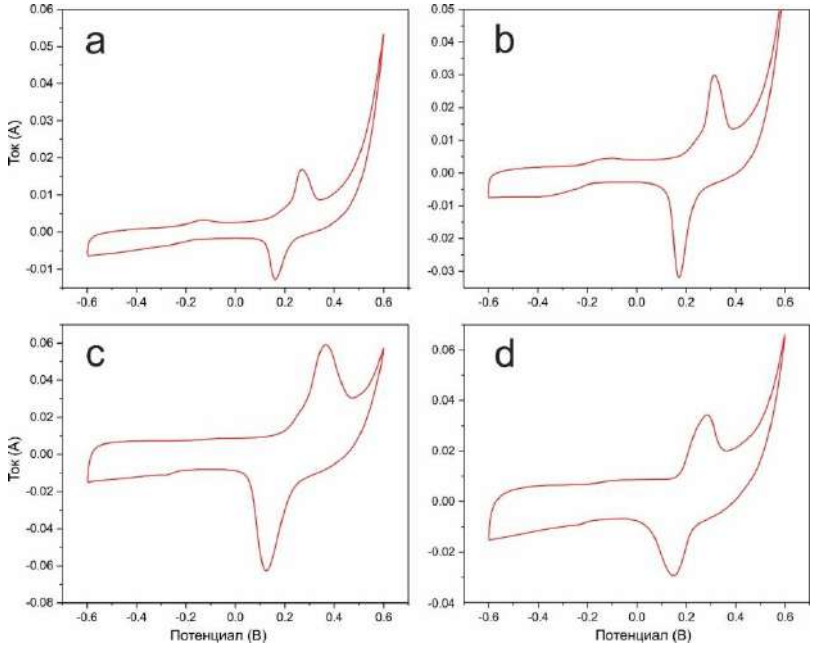


Рис. 5. Кривые циклической вольтамперометрии при скорости развертки 20 мВ/сек для композитных электродов с фиксированной массовой долей гидроксида никеля и растущей долей углеродного компонента.

Как хорошо видно из рисунков 5 (a, b, c и d), емкость, обусловленная окислительно-восстановительными фарадеевскими реакциями, остается примерно одинаковой. Только для рисунка (a) высота пиков заряда-разряда существенно ниже, что может быть обусловлено большой долей оксида, который обладает низкой проводимостью по сравнению с углеродным материалом, поэтому общее электросопротивление в этом электроде более высокое, чем в остальных. Из рисунка видно, что вклад в общую емкость за счет двойного слоя на границе углеродной матрицы и электролита растет с ростом количества углеродного компонента. Оптимальное соотношение оксидной компоненты к углеродной составило 25-35%, при этом достигнута удельная емкость ~180 Ф/г при токе 1 А/г. Это значение можно сравнить с типичной емкостью 50-65 Ф/г, которую мы

получали для электродов из углеродного материала. Таким образом, показано, что формированием композитных электродом можно значительно увеличить емкость.

Выводы

Отработан метод создания электродов для суперконденсаторов из углеродного высокодисперсного материала, а также из композитов с наночастицами гидроксида никеля в углеродной матрице. Определены параметры полученных структур. Показана их перспективность для создания электродов с высокой удельной емкостью.

Список литературы

1 Ting Guo, Ming−Shui Yao, Yuan−Hua Lin, Ce−Wen Nan. A Comprehensive Review on Synthesis Methods for Transition−Metal Oxides Nanostructures // CrystEngComm. – 2015. –Vol. 17. –P. 3551-3585.

2 Sally M.Youssry, I.S. El-Hallag, Rajesh Kumar, Go Kawamura, Atsunori Matsuda, Marwa N. El-Nahass Synthesis of mesoporous Co(OH)2 nanostructure film via electrochemical deposition using lyotropic liquid crystal template as improved electrode materials for supercapacitors application // Journal of Electroanalytical Chemistry. –2019. –Vol. 857. –P.113728.

3 Jingbo Li, Yu Liu, Wei Cao and Nan Chen Rapid in situ growth of β-Ni(OH)2 nanosheet arrays on nickel foam as an integrated electrode for supercapacitors exhibiting high energy density // Dalton Transactions. –2020. –Vol. 49. –P. 4956-4966.

4 Babar P.T., Lokhande A.C., Pawar B.S., Gang M.G., Eunjin Jo, Changsik Go, M.P. Suryawanshi, S.M. Pawar, Jin Hyeok Kim Electrocatalytic performance evaluation of cobalt hydroxide and cobalt oxide thin films for oxygen evolution reaction // Applied Surface Science. –2018. –Vol. 427. – P. 253-259.

5 Ran Wang, Yanwei Sui, Saifang Huang, Yuguang Pu, Peng Cao High-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors from nanostructured electrodes prepared by oxidation-assisted dealloying protocol // Chemical Engineering Journal. –2018. –Vol. 331. – P. 527-535.

6 Veronica Augustyn, Patrice Simon and Bruce Dunn Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage // Energy and Environmental Sciences. –2014. –Vol. 7. –P. 1597-1614.

7 Yuanlong Shao, Maher F. El-Kady, Jingyu Sun, Yaogang Li, Qinghong Zhang, Meifang Zhu, Hongzhi Wang, Bruce Dunn, and Richard B. Kaner Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors // Chem. Rev. –2018. –Vol. 118. – P. 9233-9280.

СУПКОНДЕНСАТОРЛАР ҮШІН НИКЕЛЬ ГИДРОКСИДІНІҢ НАНОБӨЛШЕКТЕМЕЛЕРІМЕН КӨМІРТЕКТІ ЭЛЕКТРОДТТАРДЫҢ СИПАТТАМАСЫ

Жоғары дисперсті болып келетін көміртекті материалдар матрицасынан тұратын: микрокристаллды графит және көп қабырғалы көміртекті нанотүтікшелер, сондай-ақ, никель гидрооксидінің нанобөлшектерінен тұратын толықтырғыштардан жасалған суперконденсаторлар үшін композитті электродтар алынды. β-Co(OH)2 және β-Ni(OH)2 наноұнтақтары ерітіндіден химиялық тұндыру әдісімен алынды. Электродтарды жасау үшін байланыстырушы материал ретінде поливинилиденфторид полимері ұнтақ түрінде қолданылды. Циклды вольтамперометрия әдісімен электродтарды жасаудың негізгі технологиялық кезеңдері, гальваностатикалық заряд-разряд әдісімен алынған құрылымдардың параметрлері анықталды. Көміртекті электродтарды жасауда өткізгіштігі мен сиымдылығы жоғары болып келетін механикалық берік қабаттарды жасау үшін жоғары дисперсті көміртекті материалдардың, ерітінді мен байланыстырушы полимерлердің ең оңтайлы қатынастары анықталды. Алынған электрохимиялық конденсаторлардың сиымдылығын өлшеу мен конденсаторлы құрылымдарды жасаудың әдістемесі өңделді. Жоғары дисперсті көміртекті материалдардан жасалған конденсаторлар циклдік вольтамперометрия қисықтарының типтік тікбұрышты формаларын және гальваностатикалық заряд-разрядқа тәуелділіктің сызықтық төмен-көтерілуін көрсетті. Меншікті сиымдылықтың типтік мәндері алынды ~50 Ф/г. Көміртекті матрицадағы никель гидроксидінің нанобөлшектерінен жасалған композитті электродтар сыйымдылықтың ~180 Ф/г дейін

жоғарылағанын көрсетті. Меншікті сиымдылығы жоғары конденсаторларды құру үшін композиттік электродтардың болашағының перспективтілігі көрсетілді.

Негізгі сөздер: көміртегі материалдары, суперконденсаторлар, нанобөлшектер, металл оксидтері, микрокристаллды графит, көп қабырғалы көміртекті нанотүтікшелер.

CHARACTERIZATION OF CARBON ELECTRODES WITH NANOPARTICLES OF NICKEL HYDROXIDE FOR SUPERCONDENSERS

Composite electrodes for supercapacitors have been obtained, consisting of a matrix of highly dispersed carbon materials: microcrystalline graphite and multi-walled carbon nanotubes, also a filler of nanoparticles of nickel hydroxide. B-Co (OH) 2 and β-Ni (OH) 2 nanopowders were obtained by chemical deposition from solution. To create the electrodes, a polyvinylidene fluoride polymer in the form of a powder was used as a bonding material. The main technological stages of the manufacture of electrodes were determined, the parameters of the obtained structures were measured by the method of cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. For the manufacture of carbon electrodes, the optimal ratios of highly dispersed carbon materials, a binder polymer and a solvent have been determined to create mechanically strong layers with high conductivity and capacity. The technique of creating capacitor structures and measuring the capacitance of the obtained electrochemical capacitors has been worked out. Capacitors made of highly dispersed carbon materials showed typical rectangular curves of cyclic voltammetry and a linear decay-rise of the galvanostatic charge-discharge dependences. Typical values of specific capacity ~ 50 F / g were obtained. Composite electrodes made of nickel hydroxide nanoparticles in a carbon matrix demonstrated an increase in capacitance to ~ 180 F / g. It is shown that composite electrodes are promising for creating capacitors with a high specific capacity.

Key words: carbon materials, supercapacitors, nanoparticles, metal oxides, microcrystalline graphite, multi-walled carbon nanotubes.

Information about the authors:

Shyryn Nurbolat, 2nd year PhD student in specialty 6D071000 - Materials science and technology of new materials, Kazakh National University named after al-Farabi. Junior Researcher, National Nanotechnological Laboratory of Open Type (NNLOT), Al-Farabi Kazakh National University, A15E3B4, Almaty, Kazakhstan, e-mail: Shyryn0709@gmail.com

Zhanar Kalkozova, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor. Leading Researcher, National Nanotechnological Laboratory of Open Type (NNLOT), Al-Farabi Kazakh National University, A15E3B4, Almaty, Kazakhstan, e-mail: zh.kalkozova@mail.ru

Khabibulla Abdullin, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor. Chief Researcher, National Nanotechnological Laboratory of Open Type (NNLOT), Al-Farabi Kazakh National University, A15E3B4, Almaty, Kazakhstan, e-mail: kh.a.abdullin@mail.ru