

О.М. Хемій¹, Л.С. Яблонь¹, І.М. Будзуляк¹, О.В. Морушко¹, Ю.Ю. Стубров²,
І.П. Яремій¹

Композит гідроксид нікелю / активований вуглець як електродний матеріал в пристроях накопичення заряду

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018

²Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ-28, 03028

У роботі представлено результати досліджень структури та електрохімічних властивостей композиту β -Ni(OH)₂/C. Показано, що на дифрактограмах спеченого композиту β -Ni(OH)₂/C крім піків характерних для NiO, спостерігається широкий дифракційний пік на 23°, який може бути віднесений до активованого вугілля. Виявлено, що електрод на основі композиту β -Ni(OH)₂/C володіє питомою ємністю, що майже у 25 раз перевищує ємність для вихідного гідроксиду нікелю при струмі 1 мА.

Ключові слова: гідроксид нікелю, активований вуглець, термогравіметрія, X-променевий аналіз, гальваностатичний та потенціодинамічний методи, накопичення заряду.

Стаття постуила до редакції 22.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Питома ємність електрохімічних конденсаторів (ЕК) є однією з основних характеристик, яка визначає області і межі їх застосування. Тому основні зусилля дослідників і розробників таких пристроїв скеровані на пошук нових методик та матеріалів, які б сприяли досягненню поставленої мети. Серед них найбільш перспективною є ідея гібридних систем та використання матеріалів для електродів, які забезпечують у відповідних електролітах швидкі і оборотні фарадеївські процеси, що, в свою чергу, може бути використано в ЕК з псевдоємнісним характером накопичення заряду [1]. На даний час такі ЕК формуються на оксидах рутенію, іридію, проте в комерційних цілях їх не використовують через велику вартість.

Серед дешевих і доступних електродних матеріалів особливий інтерес представляє гідроксид нікелю. Відомо [2], що гідроксид нікелю має дві основні поліморфні модифікації: α - і β -Ni(OH)₂. β -фаза Ni(OH)₂ ізоструктурна бруситу Mg(OH)₂. Оскільки цей матеріал має тригональну симетрію, то, слід зазначити, що a - і b -осі на рис. 1 не є ортогональні, а кут між ними становить 120°. α -фаза хоч і має вищу теоретичну ємність, але нестабільна у лужному середовищі і швидко переходить у більш стабільну β -Ni(OH)₂ [3].

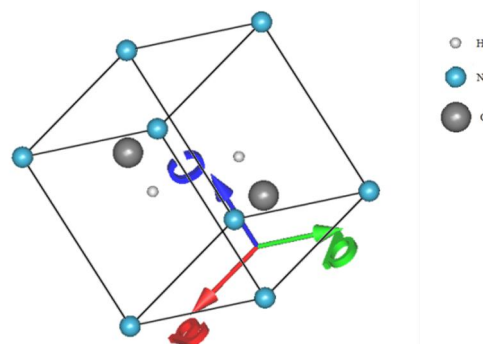


Рис. 1. Кристалічна ґратка β -Ni(OH)₂.

Крім двох основних фаз гідроксиду нікелю є кілька можливих типів структурного розупорядкування, в тому числі включення сторонніх іонів, дефекти кристалічної ґратки та ін. [4]. Ефекти структурного розупорядкування можуть мати дуже важливі практичні наслідки, зокрема, добре кристалізований β -Ni(OH)₂ має нижчу електрохімічну активність, ніж розупорядкований β -Ni(OH)₂ [5]. На сьогоднішній день ці матеріали широко використовуються, зокрема, у суперконденсаторах [6], фотокаталізі [7], електрохімічних сенсорах [8].

Зважаючи на електрохімічні властивості гідроксиду нікелю [9], видається перспективним використання композиту Ni(OH)₂/C для створення ЕК, в яких можна скористатись всіма перевагами ємності подвійного шару та псевдоємності.

I. Опис об'єкту та методи дослідження

Досліджувався комерційний β -Ni(OH)₂ та його композит β -Ni(OH)₂/C як електродний матеріал накопичувачів заряду, в якому активований вуглець знижує питомий опір та, відповідно, збільшує його питому потужність. Активованій вуглець та β -Ni(OH)₂ у співвідношенні 7:3 ретельно перемішували, а потім нагрівали зі швидкістю 50 °C/хв. на повітрі до температури 325 °C, при якій витримували протягом 30 хв. Вибір температури визначався тим, що при даній температурі відбувається розклад β -Ni(OH)₂ на оксид нікелю та воду [9]. Охолодження композиту здійснювалося в режимі виключеної пічки. Кристалічна структура гідроксиду нікелю та композиту β -Ni(OH)₂/C вивчалась за допомогою X-променевого дифрактометричного аналізу (CuK_α-випромінювання) в діапазоні кутів 10° < 2θ < 90°. Для з'ясування зміни маси і тепла, а, відповідно, і оптимальної температури формування композиту, використовувався метод термогравіметрії для даного композиту при його нагріванні в температурному інтервалі 20 – 800 °C на повітрі зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв. Дослідження проводились на синхронному термічному аналізаторі STA 449 F3 Jupiter. В якості порівняльного еталону використовували порожній тигель із Al₂O₃. Досліджуваний зразок нагрівали разом з еталонним зразком і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з поглинанням або виділенням енергії. Для досліджень електрохімічної поведінки β -Ni(OH)₂ та композиту β -Ni(OH)₂/C у водних електролітах використовували трьохелектродну комірку. В якості робочих електродів були досліджувані матеріали, допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння був хлор-срібний електрод Ag/AgCl. Як електроліт використовувався 33 % водний розчин KOH. Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 гальваностатичним та потенціодинамічним методами.

II. Результати та їх обговорення

На рис. 2 представлено X-променеву дифрактограму вихідного β -Ni(OH)₂. Як видно з рис. 2 всі дифракційні піки відповідають гексагональній структурі β -Ni(OH)₂ ($P\bar{3}m1$), домішок у досліджуваному зразку не має.

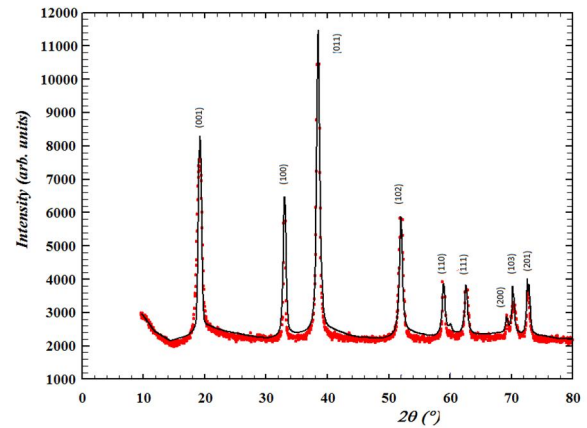


Рис. 2. X-променева дифрактограма вихідного β -Ni(OH)₂

Термічна поведінка β -Ni(OH)₂ була досліджена з використанням термогравіметричного (ТГ) та диференціально-термічного аналізів (ДТА). Як видно з рис. 3 (крива ТГ), маса β -Ni(OH)₂ інтенсивно зменшується за температур 285–325 °C, при цьому втрачається 22 % маси.

Відомо [9], що розкладання β -Ni(OH)₂ на NiO та воду відбувається в інтервалі температур 298–340 °C. Як наслідок, основну масу стабільного залишку можна обґрунтовано віднести до NiO. На кривій ДТА (рис. 3) прослідковується ендотермічний пік, розташований в околі 320 °C, який добре узгоджується з втратою маси досліджуваного матеріалу.

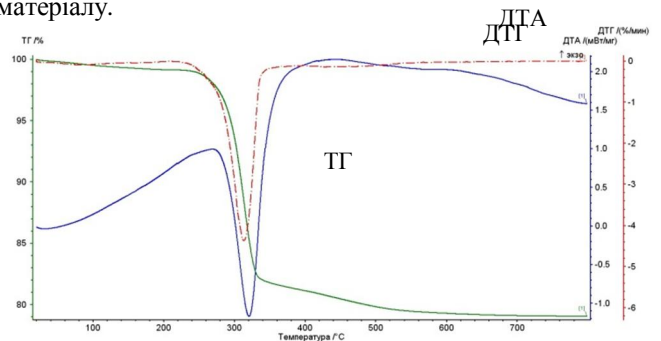


Рис. 3. Криві термічного аналізу для вихідного β -Ni(OH)₂.

Склад і фазова чистота β -Ni(OH)₂, спеченого при 325 °C, досліджені за допомогою X-променевого дифрактометричного аналізу (рис. 4), за даними якого, після спікання утворився тільки оксид нікелю (ГЦК, $Fm\bar{3}m$), кристалічна ґратка якого представлена на рис. 5. Таким чином β -Ni(OH)₂ після нагрівання до 325 °C повністю перетворився в NiO.

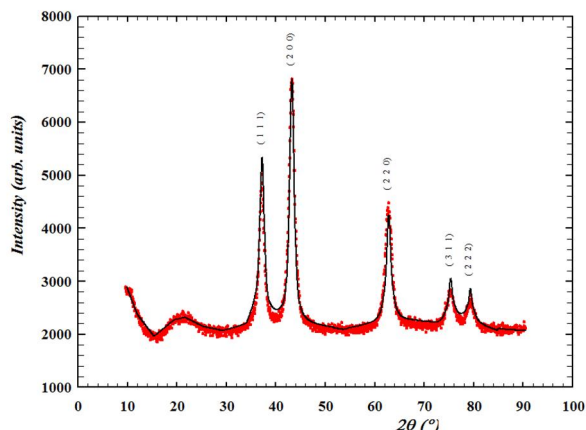


Рис. 4. X-променева дифрактограма β -Ni(OH)₂, нагрітого до температури 325 °С (фаза NiO).

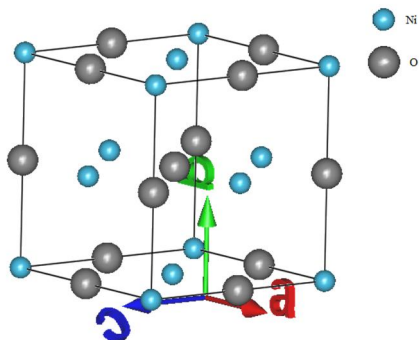


Рис. 5. Кристалічна ґратка NiO.

Композит β -Ni(OH)₂/C, внаслідок нагрівання, втрачає масу в два етапи: за рахунок дегідратації та розкладання (рис. 6), про що свідчать два ендотермічні піки в околах 130 та 325 °С, відповідно. Втрата маси при нагріванні до 140 °С найбільш ймовірно відбувається за рахунок випаровування поверхнево адсорбованої води, а в діапазоні 140–280 °С спричинена видаленням молекул кристалічної води.

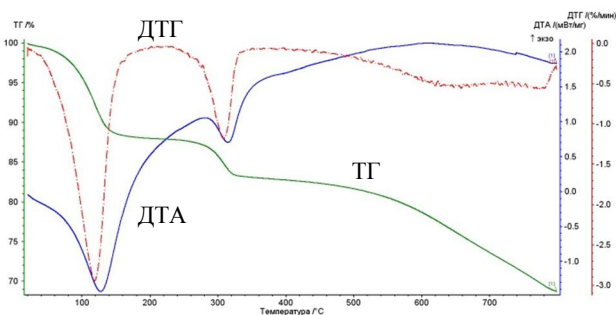


Рис. 6. Криві термічного аналізу для композиту β -Ni(OH)₂/C (3:7).

На дифрактограмах спеченого композиту, крім піків характерних для NiO, спостерігається широкий дифракційний пік на 23° (рис. 7), який може бути віднесений до активованого вугілля.

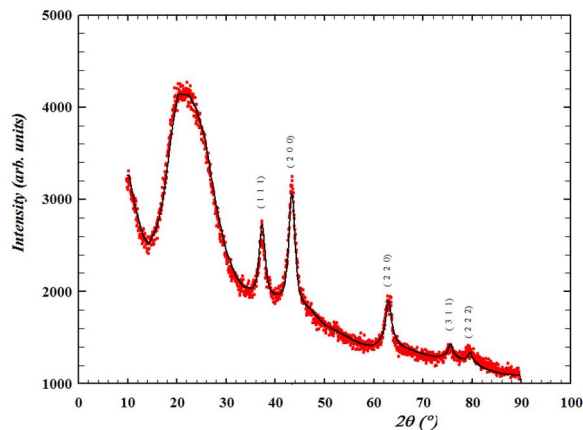
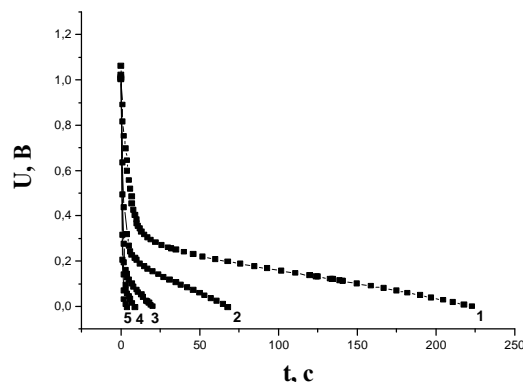
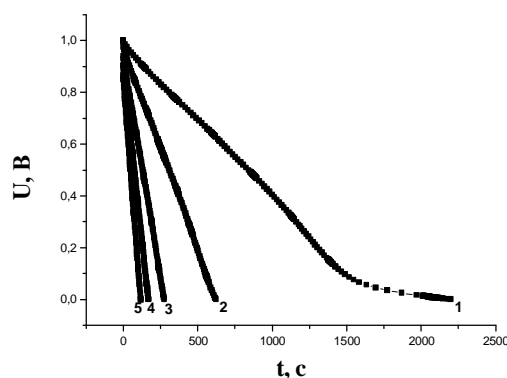


Рис. 7. X-променева дифрактограма композиту β -Ni(OH)₂/C, нагрітого до 325 °С.

Розрядну поведінку комірок, сформованих на основі досліджуваних матеріалів, спечених при температурі 325 °С, в інтервалі напруг від 0 до 1,0 В в 33 % розчині KOH, при струмах 1, 2,5, 5, 7,5 та 10 мА, наведено на рис. 8.



а



б

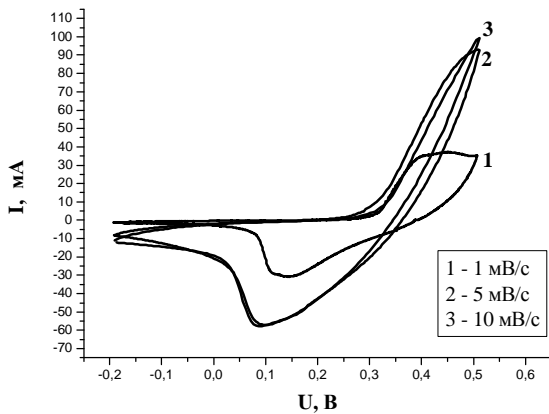
Рис. 8. Розрядні криві для β -Ni(OH)₂ (а) та композиту β -Ni(OH)₂/C (б), нагрітих до 325 °С, при струмах 1 мА (крива 1), 2,5 мА (крива 2), 5 мА (крива 3), 7,5 мА (крива 4) та 10 мА (крива 5).

Для композиту β -Ni(OH)₂/C (рис. 8, б) напруга комірки з часом змінюється майже лінійно, що вказує на хорошу ємнісну поведінку матеріалу. Йони з електроліту інтеркалюють під час процесу заряду в

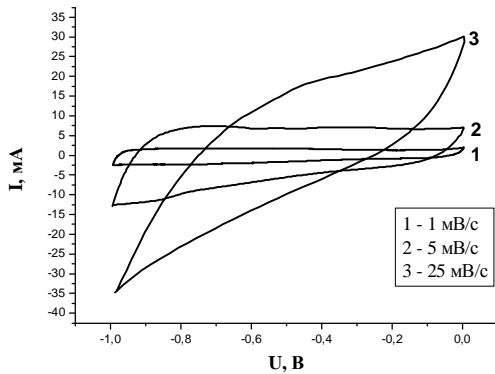
пористу структуру вуглецю, а протягом розряду, надлишкові йони деінтеркалюють. Для чистого $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (рис. 8, а) лінійних залежностей, як у випадку композиту, не отримано. Це пов'язано з окислювально-відновними процесами, що відбуваються на катоді під час заряд/розряду.

З рис. 9 видно, що циклічна вольтамперограма (ЦВ) композитного електроду має більше значення струму і більшу площу, ніж ЦВ гідроксиду нікелю, що передбачає, вищу питому ємність композиту. Окислювально-відновні піки, присутні на кривих, відповідають за псевдоємність. Один пік – анодний (додатне значення струму) утворюється під час реакції окислення Ni^{2+} до Ni^{3+} , а другий – катодний (від'ємне значення струму) при зворотному процесі. Ці піки представляють швидкі і оборотні окислювально-відновні процеси, що відбуваються на межі розділу $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ і електроліту. Це показує, що ємнісні характеристики регулюються також фарадеївськими реакціями, а не тільки ємністю подвійного електричного шару.

Форма ЦВ помітно змінюється із збільшенням швидкості сканування (рис. 9, б), що пов'язано з розчинністю і опором електродного матеріалу. Тим не менше, ЦВ досліджуваного композиту демонструють його хороші ємнісні характеристики.



а



б

Рис 9. Циклічні вольтамперограми $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (а) та композиту $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ (3:7) (б) при відповідних швидкостях сканування.

У результаті обчислень з розрядних кривих, встановлено, що питома ємність композитного матеріалу $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ при величині струму 1 мА у 25 раз більша, ніж вихідного $\beta\text{-Ni(OH)}_2$.

Висновки

1. Встановлено, що при нагріванні маса вихідного гідроксиду нікелю та композиту $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ інтенсивно зменшується в інтервалі температур 285–325 °С, що пов'язано з розкладом $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ та утворенням стабільного оксиду нікелю.
2. Показано, що на дифрактограмах спеченого композиту $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ крім піків характерних для NiO , спостерігається широкий дифракційний пік на 23°, який може бути віднесений до активованого вугілля.
3. Виявлено, що електрод на основі композиту $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ володіє питомою ємністю, що майже у 25 раз перевищує ємність для вихідного гідроксиду нікелю при струмі 1 мА.

Хемій О.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Морушко О.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Стубров Ю.Ю. – аспірант, Лабораторія оптичної субмікронної спектроскопії Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;

Яремій І.П. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

- [1] Aiping Yu, Victor Chabot and JiuJun Zhang. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals applications. – CRC Press Taylor and Francis Group, 348 p. (2013).
- [2] McEwen RS. Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides // J. Phys. Chem. 75, 1782–1789 (1971).
- [3] Oliva P, Leonardi J, Laurent JF, Delmas C, Braconnier JJ, Figlarz M, et al. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides // J Power Sour 8:229-55 (1982).
- [4] Hall DS, Lockwood DJ, Poirier S, Bock C, MacDougall BR. Raman and Infrared spectroscopy of α and β phases of thin nickel hydroxide films electrochemically formed on nickel // J. Phys. Chem. A 116, 6771–6784 (2012).
- [5] McBreen J. Nickel hydroxides. In Handbook of battery materials (eds C Daniel, JO Besenhard), 149–168, 2nd edn. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2011).
- [6] Aghazadeh M, Ghaemi M, Sabour B, Dalvand S. Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors // J. Solid State Electrochem, 18, 1569–1584 (2014).
- [7] Ran J, Yu J, Jaroniec M. Ni(OH)₂ modified CdS nanorods for highly efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ generation // Green Chem. 13, 2708–2713 (2011).
- [8] Fan Y, Yang Z, Cao X, Liu P, Chen S, Cao Z. Hierarchical macro-mesoporous Ni(OH)₂ for nonenzymatic electrochemical sensing of glucose // J. Electrochem. Soc. 161, B201–B206 (2014).
- [9] Shangguan E, Chang Z, Tang H, Yuan XZ, Wang H. Synthesis and characterization of high-density non-spherical Ni(OH)₂ cathode material for Ni-MH batteries // Int J Hydrogen Energy, 35:9716-24 (2010).

O.M. Khemiy¹, L.S. Yablon¹, I.M. Budzulyak¹, O.V. Morushko¹, Yu.Yu. Stubrov²,
I.P. Yaremiy¹

The Composite Nickel Hydroxide / Activated Carbon as Electrode Material in the Battery Storage Devices

¹ Stefanyk Precarpathion National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

²V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, 41, pr. Nauky, 03028, Kyiv-28, Ukraine

The paper presents the results of studies of the structure and electrochemical properties of composite β -Ni(OH)₂/C. It is shown that the diffractograms composite sintered β -Ni(OH)₂/C in addition to peaks characteristic NiO, there is a broad diffraction peak at 23 °, which can be attributed to the activated carbon. Found that the composite electrode based on β -Ni(OH)₂/C has a specific capacity, which is almost 25 times higher than the capacity for the output of nickel hydroxide at a current of 1 mA.

Keywords: nickel hydroxide, activated carbon, thermogravimetry, X-ray analysis, galvanostatic and potentiodynamic methods, the accumulation of charge.