

УДК 544.032.4+ 544.015

DOI: 10.15372/KhUR2019181

Электродный материал суперконденсаторов на основе нанокompозита углерод/кобальтат никеля, полученный методом терморазложения азидов кобальта и никеля

Т. А. ЛАРИЧЕВ¹, Н. М. ФЕДОРОВА¹, Г. Ю. СИМЕНЮК², Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, В. М. ПУГАЧЕВ¹,
В. Г. ДОДОНОВ¹, Д. Г. ЯКУБИК¹

¹Кемеровский государственный университет,
Кемерово (Россия)

E-mail: timlar@kemsu.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

Аннотация

Исследованы структурно-морфологические и электрохимические свойства электродного материала суперконденсаторов, представляющего собой пористую матрицу с внедренными наночастицами смешанного оксида кобальта–никеля. Наноструктурированный композит получали методом терморазложения смешанных азидов никеля и кобальта на поверхности многослойных углеродных нанотрубок. Методами рентгенофазового анализа и малоуглового рассеяния определены состав и дисперсионные характеристики получаемых оксидных наночастиц. Изучение электрохимических свойств синтезированных электродных материалов методом циклической вольтамперометрии показало, что рост их электрической емкости пропорционален увеличению содержания кобальтата никеля NiCo_2O_4 в композите, в то время как для оксида кобальта Co_3O_4 эта зависимость носит более сложный характер. Электродные материалы на основе наноструктурированного композита $\text{C}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ обладают более высокой электрической емкостью по сравнению с исходной углеродной матрицей.

Ключевые слова: кобальтат никеля, оксид кобальта, азид кобальта, азид никеля, углеродные нанотрубки, суперконденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы (ионисторы) – перспективные устройства накопления электрической энергии [1]. Способность суперконденсаторов запасать энергию в значительной мере определяется свойствами используемых в них электродных материалов, поэтому интенсивно ведутся разработки методов получения таких материалов, сочетающих высокую электрическую емкость со способностью многократно перезаряжаться без ухудшения характеристик, экологическую безопасность и дешевизну производства. Одна из наиболее популярных схем основана на

использовании наноструктурированных композитных материалов типа пористая электропроводящая матрица – наноразмерные частицы оксидов металлов переменной валентности [2].

В последние годы все чаще в качестве оксидного материала предлагается применять сложные по составу фазы, содержащие смешанные или допированные оксиды [3], которые обладают преимуществами в накоплении электрического заряда, повышенной электропроводностью и т. д. Однако изготовление сложных по составу наноструктурированных электродных материалов представляет собой достаточно трудоемкую задачу.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения сложного по составу электродного материала с использованием достаточно простой методики термического разложения неорганических азидов. В экзотермической реакции разложения азидов, как правило, образуются наноразмерные частицы металлов и молекулярный азот [4]. В окислительной (содержащей кислород) атмосфере и при повышенной температуре металлические наночастицы, вероятнее всего, будут превращаться в оксиды соответствующих металлов. Если использовать в качестве исходного материала сокристаллизованные азиды разных металлов, то в результате термического разложения и окисления могут образоваться частицы соответствующих смешанных оксидов. Однако вопрос о реальном составе продуктов таких превращений в сложных системах до настоящего времени остается открытым.

Цель данной работы – изучение закономерностей формирования электродного композитного материала, образующегося при термическом разложении смешанного азиды кобальта-никеля, внедренного в пористую углеродную матрицу. Молярное соотношение азидов кобальта и никеля составляло 2 : 1, что гипотетически могло обеспечить формирование в качестве оксидной фазы кобальтата никеля (NiCo₂O₄), который обладает рядом преимуществ при использовании в составе электродного материала [5, 6]. Для сравнения на той же углеродной матрице исследованы закономерности формирования композита на основе оксида кобальта (II, III) (Co₃O₄), полученного в результате термического разложения азиды кобальта, и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) – Co₃O₄/МУНТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Для получения нанокompозита в качестве матрицы использовали углеродный материал типа МУНТ, который был предоставлен Институтом углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН и представлял собой многостенные нанотрубок с общей удельной поверхностью 250 м²/г, внешним диаметром трубок 10–20 нм и внутренним диаметром 6–10 нм.

При приготовлении растворов реагентов использовались CoCl₂ · 6H₂O, NiCl₂ · 6H₂O и NaN₃ квалификации «ч. д. а.». При получении азиды кобальта-никеля с суммарным содержанием кобальта и никеля в композите 1, 5, 10 и 20 мас. %

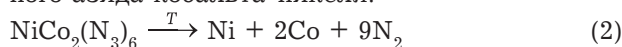
использовали смеси двух объемов раствора CoCl₂ (0.1 М) и одного объема раствора NiCl₂ (0.1 М) в необходимых количествах.

Для получения композитного материала навески матрицы МУНТ (*m* = 200 мг) измельчали в агатовой ступке и переносили в бюкс. Углеродная матрица пропитывалась в бюксе в течение 1 ч смесью растворов CoCl₂ и NiCl₂. После окончания процесса пропитки в бюкс добавляли раствор NaN₃ для получения азиды кобальта-никеля по обменной реакции



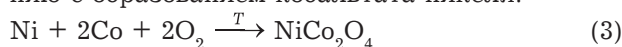
Полученную смесь высушивали на воздухе в течение 24 ч, после чего переносили на бумажный фильтр на воронке Бюхнера, сопряженной с колбой Бунзена, и отмывали дистиллированной водой от хлорида натрия. После промывки композит сушили на воронке при *T* = 25 °С. Терморазложение композитного материала C/NiCo₂(N₃)₆ проводилось в сушильном шкафу “Тулячка-2” в два этапа: 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).

Предполагаемая схема разложения смешанного азиды кобальта-никеля:



причем с большой долей вероятности можно ожидать формирование металлической фазы в виде сплава кобальта и никеля.

Образовавшиеся ультрадисперсные металлические частицы при повышенной температуре и в кислородной атмосфере подвергались окислению с образованием кобальтата никеля:



Данные по составу синтезированных образцов и их обозначения представлены в табл. 1. При обозначении образцов цифры указывают суммарное массовое содержание вводимых в углеродный материал металлов. Например, для

ТАБЛИЦА 1

Условные обозначения образцов и расчетный состав композитного материала

Обозначение образца	Расчетная массовая доля металлов в композите, мас. %
NiCo ₂ O ₄ /МУНТ-1	1
NiCo ₂ O ₄ /МУНТ-5	5
NiCo ₂ O ₄ /МУНТ-10	10
NiCo ₂ O ₄ /МУНТ-20	20
Co ₃ O ₄ /МУНТ-1	1
Co ₃ O ₄ /МУНТ-5	5
Co ₃ O ₄ /МУНТ-10	10
Co ₃ O ₄ /МУНТ-20	20

образца $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{МУНТ-1}$, массовое содержание никеля и кобальта составляет 1 %.

Физико-химические методы

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

Дифракционные и рентгенофлуоресцентные (РФ) спектры получали на рентгеновском дифрактометре “Дифрей 401” (Россия), в монохроматизированном FeK_α -излучении ($\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$) со встроенным энергодисперсионным детектором Amptek (США).

Измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проведены с помощью дифрактометра КРМ-1 (Россия) “на просвет” в железном характеристическом излучении методом подсчета импульсов в точках в интервале $0.002\text{--}0.35 \text{ \AA}^{-1}$. По кривым МУРР рассчитаны функции распределения неоднородностей (частиц) по размерам [7].

Электрохимические исследования проводили на потенциостате/гальваностате Parstat 4000 (Princeton Applied Research, США) в двухэлектродной ячейке с электродами из нержавеющей стали и сепаратором “Нафион”. В качестве раствора электролита использовали раствор 6 М КОН.

Для изучения свойств композитов выбрали асимметричную конструкцию ячейки, в которой в качестве рабочего электрода использовали пропитанный гидроксидом калия гибридный электродный материал на основе нанокомпозитов, содержащих кобальтат никеля, а в качестве противоэлектрода – исходную матрицу МУНТ. Емкость ячейки определяли по площади, ограниченной кривыми циклической вольтамперометрии (ЦВА):

$$C_{\text{яч}} = \frac{q}{Um} \quad (4)$$

где $C_{\text{яч}}$ – емкость ячейки, Ф/г; q – накопленный ячейкой заряд, Кл; U – разность потенциалов, В; m – масса электрода, г.

Емкости электродов определяли по формуле

$$C_{\text{эл}} = \frac{C_{\text{яч}} C_0}{C_0 - C_{\text{яч}}} \quad (5)$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии исходного углеродного материала МУНТ. Очевидно различие внутреннего строения углеродных волокон (см. рис. 1, б). Стенки углеродных трубок образованы 10–15 атомарными слоями углерода. Нанотрубки характеризуются достаточно широким распределением размеров, как по диаметру, так и по длине.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа на качественном уровне показано, что количество кобальта и никеля в композите возрастает с увеличением заданного содержания металлов в ряду образцов от $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{МУНТ-1}$ к $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{МУНТ-20}$. При этом интенсивность сигнала кобальта в РФ-спектре во всех случаях примерно в два раза превышает интенсивность сигнала никеля. Количественному определению содержания никеля и кобальта при совместном присутствии в образцах данным методом препятствует наложение характеристических линий металлов и железного излучения трубки (FeK_β накладывается на CoK_α , а CoK_β на NiK_α) в РФ-спектре.

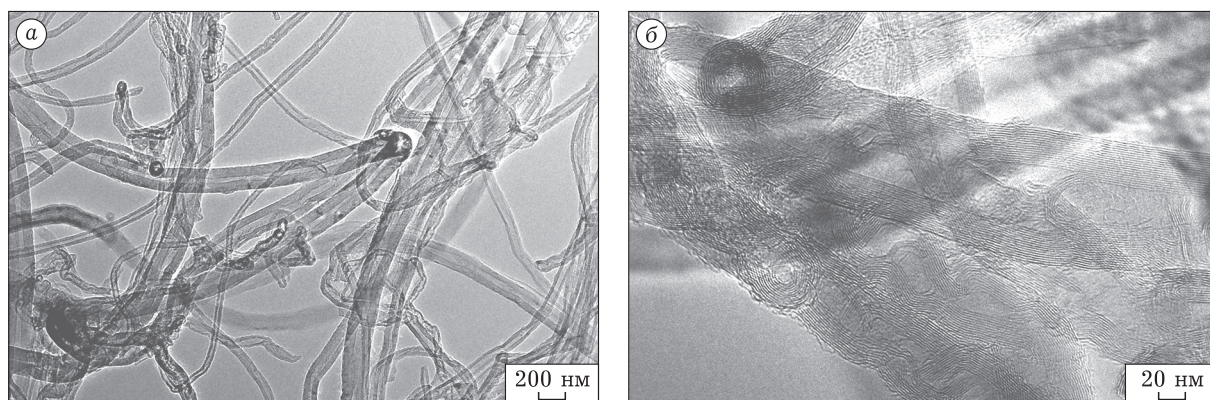


Рис. 1. Электронные микрофотографии исходного углеродного материала МУНТ при разном увеличении.

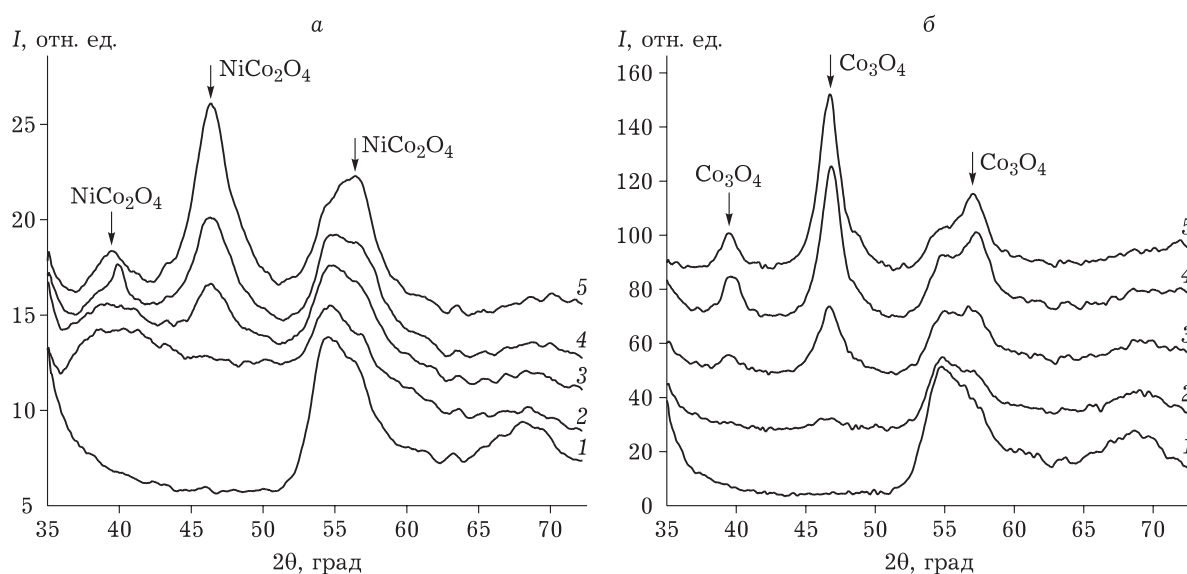


Рис. 2. Дифрактограммы композиционных материалов NiCo₂O₄/МУНТ- x (а) и Co₃O₄/МУНТ- x (б). x – содержание металлов в образцах, мас. %: 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5).

На рис. 2 представлены дифрактограммы полученных композитных образцов, подтверждающие образование при терморазложении азидов никеля и кобальта шпинельной фазы – кобальтата никеля. Наблюдаемые дифракционные максимумы (рефлексы): 39.5, 46.6, 57.0, 76.6 и 85.0° по 2θ – соответствуют шпинельной фазе NiCo₂O₄ с параметром решетки 8.116(3) Å (по данным баз ICDD 8.114 Å). Присутствие характерного для шпинелей рефлекса 220 около 40° и отсутствие одного из сильных рефлексов NiO 82.0° (220 структурный тип NaCl) свидетельствуют о преимущественной локализации металлов в шпинельной фазе. По мере увеличения содержания металлов в композитах дифракционный спектр матрицы ослабляется, а более слабое плечо наиболее сильного сложного максимума ($\approx 55^\circ$) со стороны больших углов все сильнее перекрывается одной из линий шпинели. Размер кристаллитов оксидной фазы, оцененный по уширению рефлексов (метод Шеррера), составляет 5–10 нм.

В случае композита, полученного при терморазложении чистого азиды кобальта, результаты рентгенофазового анализа показывают, что конечным продуктом разложения является оксид кобальта (II, III). Дифрактограммы образцов (см. рис. 2, б) представлены широкими линиями высокодисперсной шпинельной фазы Co₃O₄: 39.6, 46.8, 57.2, 77.0, 85.2° с параметрами решетки 8.092(3) Å (по данным баз ICDD 8.084 Å). Размер кристаллитов по уширению рефлексов (метод Шеррера) составляет 4–5 нм. Отсутствие линий

металлического кобальта (56.2 и 66.0°) и сильного рефлекса 220 CoO (80.0°) указывает на фазовую однородность конечного продукта разложения. С увеличением заданного содержания кобальта в образцах интенсивность максимумов, соответствующих фазе Co₃O₄, возрастает.

Экспериментальные кривые МУРР для образцов нанокompозитов состава NiCo₂O₄/МУНТ представлены на рис. 3, а. На всех кривых, соответствующих нанокompозитам (кроме NiCo₂O₄/МУНТ-1), отмечается дополнительный сигнал, который, очевидно, обусловлен наличием в образцах фазы наполнителя (пунктирной линией показана вычитаемая функция МУНТ). Область длин векторов рассеяния, где появляется дополнительный сигнал (0.06–0.07 Å⁻¹), находится явно правее основного максимума $J(s) \cdot s^2$ для чистой матрицы (0.01–0.02 Å⁻¹). Качественно это означает, что дополнительное рассеяние обусловлено преимущественно неоднородностями меньшего размера.

Вычисленные по кривым рассеяния массовые (объемные) функции распределения по размерам $D_m(d)$ для чистой матрицы МУНТ и образцов нанокompозитов представлены на рис. 3, б. Дисперсная структура углеродной матрицы характеризуется выраженным бимодальным распределением (максимумы при 5 и 17 нм). Примечательно, что и в композите распределение неоднородностей носит близкий к бимодальному характер с расположением максимумов, незначительно смещенным по отношению к максимумам исходной углеродной матрицы. Смещение

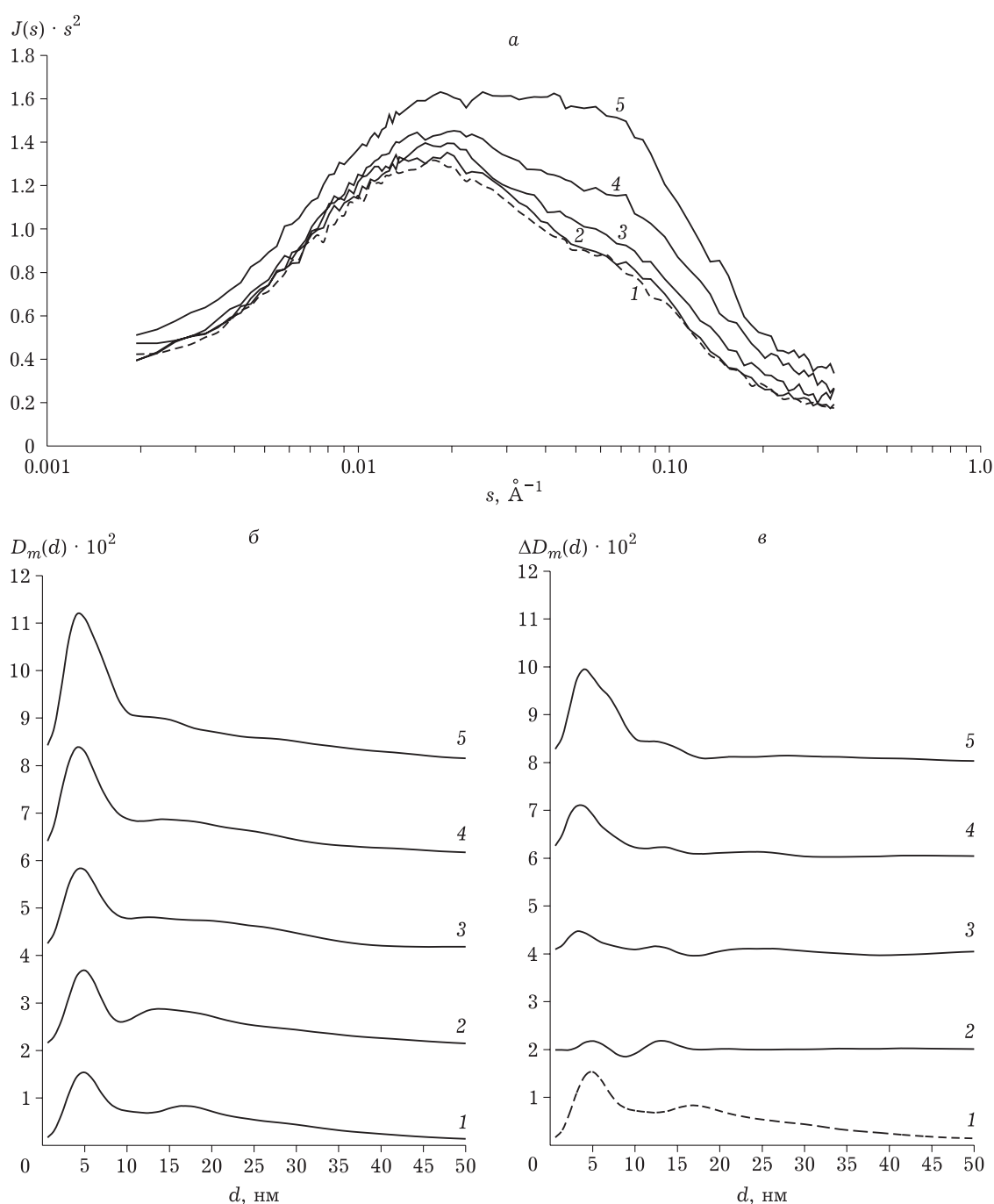


Рис. 3. Экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для “чистой” матрицы МУНТ и образцов нанокompозитов (а), а также расчетные функции распределения неоднородностей по размерам (б – простые функции, в – разностные) для матрицы МУНТ и образцов нанокompозитов $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{МУНТ}$. Содержание металлов в композите, мас. %: 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5).

положения первого максимума в сторону меньших размеров хорошо заметно даже на общих функциях $D_m(d)$ (рис. 3, б). Однако разностный сигнал выглядит более сложным (см. рис. 3, в). Положение главного максимума для разностной $D_m(d)$, как и ожидалось, не совпадает с чистой матрицей МУНТ и лежит в области меньших размеров (4 нм). При этом интенсивность его за-

кономерно возрастает с увеличением процентного содержания металла. Осцилляции правого крыла разностной $D_m(d)$, по-видимому, не случайны, так как они повторяются для образцов с 5, 10 и 20 %. Для 1 %-го образца разностная функция $D_m(d)$ наименее надежна из-за большой погрешности в интенсивности, сопоставимой (после вычитания) с величиной самого сиг-

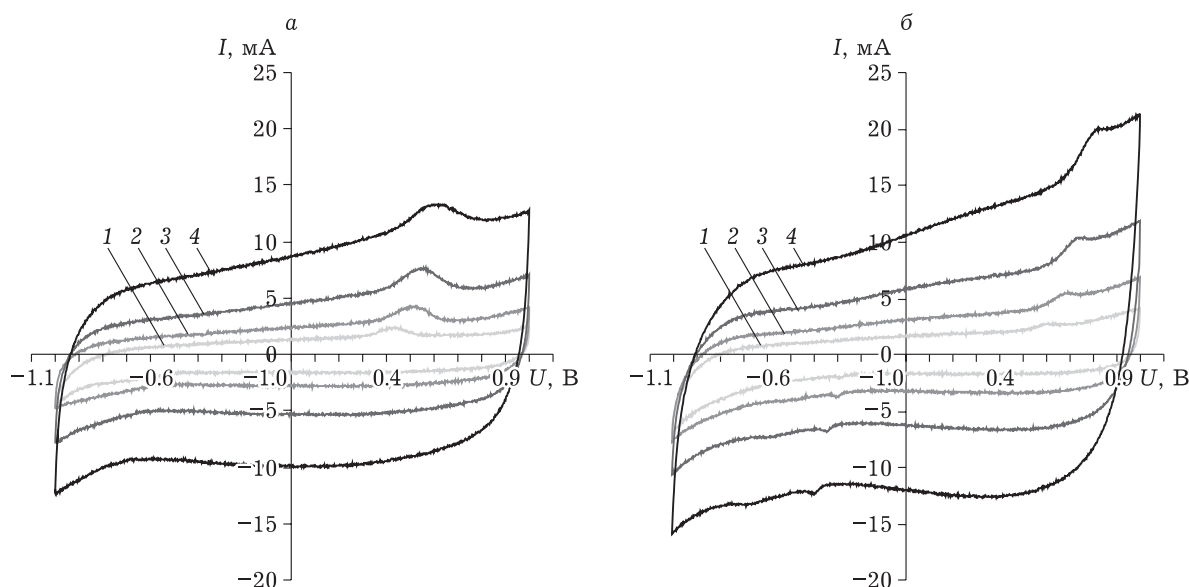


Рис. 4. Кривые ЦВА асимметричной ячейки суперконденсатора. Рабочий электрод – наноккомпозит Co₃O₄/МУНТ-10 (а) и NiCo₂O₄/МУНТ-10 (б) с противоэлектродом на основе исходной матрицы МУНТ. Скорость сканирования потенциала, мВ/с: 10 (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4).

нала. Тем не менее общее сходство с более концентрированными образцами очевидно.

Максимум на распределении неоднородностей по размеру в области меньших размеров (4 нм), вероятнее всего, соответствует остаточному размеру полостей внутри нанотрубок в местах заполнения их наполнителем изнутри. Второй максимум (13 нм), вероятно, обусловлен размещением наполнителя на внешней поверхности – в пространстве между нанотрубками. Большие значения функции $D_m(d)$ для первого максимума обусловлены, возможно, не только большим количеством таких неоднородностей, но и большим контрастом электронной плотности между “пустотой” и металлсодержащим наполнителем по сравнению с контрастом между этим наполнителем и окружающим его углеродным материалом во втором случае.

Характерные особенности корреляционных функций, рассчитанных по разностному сигналу МУРР [7], указывают на то, что в большинстве случаев рассеивающие неоднородности характеризуются двумерной морфологией. Можно предполагать, что частицы металлсодержащей фазы формируются на поверхности матрицы МУНТ в виде островковых образований толщиной от 12 до 30 нм (для разных образцов) и протяженностью не менее 200 нм.

Вид полученных кривых циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рис. 4) указывает на наличие выраженного эффекта псевдоемкости

для наноккомпозитных электродных материалов, содержащих NiCo₂O₄ и Co₃O₄. Для этих двух типов композитов наблюдается сходство как самих вольтамперных кривых, так и зависимостей емкости электрода от скорости сканирования (рис. 5). В то же время значения потенциалов, при которых протекают наиболее интенсивные фарадеевские процессы, оказываются разными.

На ЦВА-кривых ячеек с электродами из наноккомпозита NiCo₂O₄/МУНТ-10 (см. рис. 4, б) отчетливо выражено протекание их в области потенциалов ±(0.6–0.9) В в катодном и анодном полупериодах электрохимических Red-Ox процессов с участием шпинельной фазы наполнителя. За счет этой составляющей емкость наноккомпозитных электродов заметно возрастает, особенно при малых скоростях сканирования потенциала (см. рис. 5, б).

Более заметное возрастание емкости у композитных электродов по сравнению с МУНТ-электродами при снижении скорости сканирования связано с относительно низкой (по сравнению со скоростью формирования двойного электрического слоя (ДЭС) на электродах МУНТ) скоростью Red-Ox процессов с участием оксидной фазы – ввиду относительно медленной диффузии ионов из раствора электролита к поверхности электрода и в обратном направлении. Это согласуется с данными рентгенографии о формировании частиц шпинели, во-первых, в виде достаточно крупных агрегатов, составленных из нано-

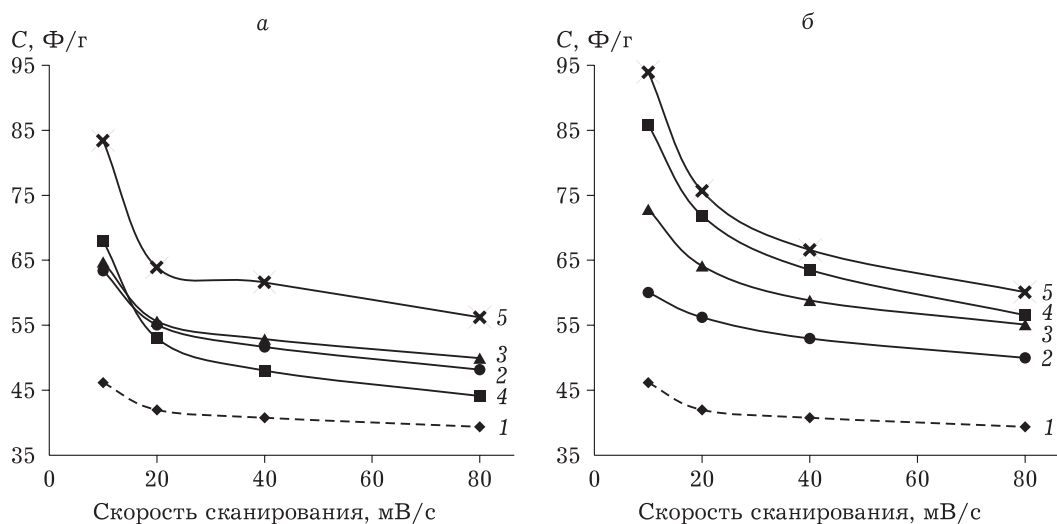


Рис. 5. Зависимости емкости от скорости сканирования потенциала для асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе нанокompозитов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MУНТ}$ (а) и $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MУНТ}$ (б) с матрицей МУНТ в качестве противоэлектрода. Содержание металлов в композите, мас. %: 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5).

кристаллитов, во-вторых, не только на внешней поверхности МУНТ, но отчасти в каналах нанотрубок. В обоих случаях доступ электролита к кристаллитам и в целом к частицам наполнителя затруднен.

В случае электродного материала на основе композита $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MУНТ}$ -10 электродные окислительно-восстановительные процессы протекают в более узком окне потенциалов и характеризуются меньшей интенсивностью (см. рис. 4, а). Это может быть обусловлено как индивидуальными особенностями электрохимического поведения Co_3O_4 , так и различием в дисперсности продуктов, образующихся при терморазложении чистого азида кобальта и соосажденных азидов кобальта и никеля. Данный вопрос нуждается в дополнительном исследовании. Также был обнаружен факт аномально низкой емкости (при высоких скоростях сканирования) композита $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MУНТ}$ -10 с содержанием кобальта 10 мас. %, по сравнению с композитами, содержащими 1 и 5 мас. %. Поскольку преимущества электродов с меньшим содержанием оксида кобальта проявляются только при высоких скоростях сканирования, можно предположить, что для этих композитов в меньшей степени блокируется наполнителем углеродная поверхность, обладающая емкостью за счет наличия двойного электрического слоя, т. е. у материалов состава $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MУНТ}$ вклад в общую емкость фарадеевских процессов и процессов с участием ДЭС примерно одинаков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность получения нанокompозитного электродного материала на основе углеродного волокна, содержащего в качестве наполнителя смешанные оксиды металлов с переменной валентностью, методом терморазложения смесей азидов металлов.

Показаны преимущества использования в качестве компонента электродного материала смешанного оксида кобальта–никеля по сравнению с оксидом кобальта с точки зрения общего увеличения удельной емкости и роста удельной емкости при низких скоростях сканирования (~ 10 мВ/с).

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН (проект V.46.3.1 0352-2016-0009).

Авторы выражают искреннюю благодарность А. С. Чичкань (ИК СО РАН) за предоставленные для исследования углеродные материалы типа МУНТ, а также сотрудникам Центра коллективного пользования КемНЦ СО РАН за помощь в проведении экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Gonzalez A., Goilelea E., Barrena A., Mysyk R. Review of supercapacitors: technologies and materials // *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. Cobalt-based compounds and composites as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 17212–17248.
- 4 *Energetic Materials. Vol.1. Physics and Chemistry of Inorganic Azides* / H. D. Fair, R. F. Walker (Eds.) NY: Plenum Press, 1977. 503 p.
- 5 Wu Z., Zhu Y., Ji X. NiCo₂O₄-based materials for electrochemical supercapacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 14759–14772.
- 6 Li Y., Han X., Yi T., He Y., Li X. Review and prospect of NiCo₂O₄-based composite materials for supercapacitor electrodes // *J. Energy Chemistry*. 2018. Vol. 31. P. 54–78.
- 7 Dodonov V. G., Zakharov Yu. A., Pugachev V. M., Vasiljeva O. V. Determination of the surface structure peculiarities of nanoscale metal particles via small-angle X-ray scattering // *Inorg. Materials: Appl. Res.* 2016. Vol. 7, No. 5. P. 804–814.