

ТОНКОСЛОЙНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ Ni(OH)₂ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ КОНДЕНСАТОРЕ

Р.Д. Апостолова*, Ю.А. Ткаченко*, О.В. Коломеец*, Е.М. Шембель****

* ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, shembel@onil.dp.ua

** Enerize Corporation, Coral Springs, FL, USA

Тонкослойный гидроксид никеля Ni(OH)₂ получали из растворов сульфата и нитрата никеля. Псевдоконденсаторные свойства Ni(OH)₂ исследовали по методу циклической вольтамперометрии в зависимости от способа и технологических параметров синтеза, тепловой обработки осадка, условий его хранения, концентрации КОН, скорости развертки потенциала и в связи с побочным процессом выделения кислорода в ЭК. Предложен метод определения участия активного материала и выделения кислорода в электродном процессе Ni(OH)₂/NiOOH в зависимости от концентрации КОН в ЭК. Определена оптимальная концентрация КОН в растворе ЭК, равная 0,1 моль/л, позволяющая получать разрядную емкость основного активного материала 427–457 Ф/г. Дополнительная анодная поляризация катодно осажденного Ni(OH)₂ позволяет стабилизировать разрядные характеристики полученной смеси Ni(OH)₂+NiO в процессе хранения. Установлено, что лимитирующей стадией электродного процесса системы Ni(OH)₂/NiOOH в щелочной среде являются процессы массопереноса в твердой фазе.

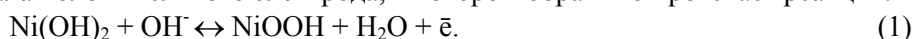
УДК 541.136

Электрохимические конденсаторы (ЭК) находят применение в качестве источников питания в вычислительной, звуковой и видеотехнике, в медицинских и бытовых электроприборах, в часах, электронных играх, фотоаппаратах, системах с гибридным запуском двигателей, резервных источниках питания и других устройствах. Поскольку потребность в источниках питания высокой энергии, мощности и повышенного ресурса непрерывно растет, все более привлекательными становятся гибридные устройства, объединяющие батареи типа литий-ионных интеркаляционных или других систем и электрохимические конденсаторы типа фарадеевских псевдоконденсаторов или конденсаторов нефарадеевской, двойнослойной природы. В связи с этим расширяется круг исследований по модификации и разработке электродных материалов для ЭК [1–3].

Авторы считают перспективными электродными материалами для тонкослойных ЭК электролитические оксиды и сульфиды переходных металлов, полученные в тонких слоях на металлической основе [4]. Исследования электролитического тонкослойного сульфида никеля NiS в щелочной среде показали, что сульфид никеля преобразуется в оксидное соединение никеля, которое при циклировании на протяжении более 200 циклов способно отдавать 147 Ф/г [5]. Электродные материалы на основе никелевых оксидных соединений представляют интерес для ЭК. В значительной мере их характеристики зависят от метода получения активной массы. Электролитически полученные композиты наноразмерных пластинок NiO на углеродных нановолокнах в растворе КОН (1 моль/л) в ряду 0–0,45 В (относительно Ag/AgCl) обеспечивают емкость 465 Ф/г [6]. Композитные углеродные наноразмерные трубки с NiO в растворе КОН (2 моль/л) отдают 102,6 Ф/г [7]. Конденсаторные характеристики пленок NiO, полученных гидротермальным способом, уступают характеристикам электрохимически осажденных пленок NiO с емкостью 148 Ф/г, которые имеют подобную кристаллическую структуру, но отличаются морфологией поверхности [8]. По данным работы [9], емкость электрода NiO достигает лишь 10 Ф/г, работы [10] – 59 Ф/г, тогда как электроосажденного Ni(OH)₂ – 2595 Ф/г [11].

В продолжение предыдущей работы [5] в данном сообщении представлены результаты псевдоконденсаторных свойств электролитического тонкослойного гидроксида никеля Ni(OH)₂ в растворах КОН.

Гидроксид никеля Ni(OH)₂ используют в электродах, в частности в щелочных аккумуляторах в качестве активного материала положительного электрода, в котором обратимо протекает реакция:



Обратимость реакции (1) объясняется высокой эффективностью редокс-переходов между основными фазами α-Ni(OH)₂, β-Ni(OH)₂, β-NiOOH, γ-NiOOH в соответствии со схемой, предложенной

H. Bode et al. [12], в дальнейшем дополненной [13] и остающейся предметом споров в исследованиях Ni(OH)₂. Важнейшие характеристики – структура и площадь поверхности, определяющие конденсаторные свойства Ni(OH)₂, зависят от условий синтеза и изменений, происходящих с Ni(OH)₂ в процессе работы и хранения.

Ниже представлены результаты исследований электролитического тонкослойного гидроксида Ni(OH)₂ в щелочной среде в зависимости от способа и технологических параметров синтеза, тепловой обработки осадка, условий его хранения, концентрации KOH, скорости развертки потенциала и в связи с побочным процессом выделения кислорода в ЭК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электролитический гидроксид никеля Ni(OH)₂ массой 1–4 мг/см² осаждали на катоде (из стали 18Н12Х9Т площадью 1х1 см) из водных растворов сульфата и нитрата никеля в стеклянном сосуде емкостью 200 см³ в гальваностатическом режиме по методу [14]. Отдельную часть представляет исследование оксидных соединений никеля, полученных на катоде с последующей анодной поляризацией (9 мин при $i_{\text{анод}} = 1\text{--}2$ мА/см²).

Для приготовления растворов использовали химические реактивы заводского изготовления классификации ЧДА без дальнейшей очистки и дистиллированную воду. В составе электролита для осаждения гидроксида никеля содержится, г/л: NiSO₄·7H₂O – 20, Ni(NO₃)₂·6H₂O – 5; H₃BO₃ – 25; рН 3,8–4,0. Технологические параметры электролиза: $T = 20\text{--}22^\circ\text{C}$; (i_k) = 0,5–5,0 мА/см²; продолжительность электроосаждения – 9–270 мин; аноды – пластины из технического титана ВТ, $S_k:S_a=1:10$. Осадки сушили в атмосфере воздуха в сушильном шкафу при 60, 150 или 300^oC, а также при вакуумировании и сохраняли в герметичной емкости над слоем влагопоглотителя P₂O₅.

Электрохимическое преобразование синтезированных электродных материалов исследовали в трехэлектродной ячейке с растворами KOH (0,1; 1,0; 3,0; 6,0 моль/л) по методу циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала, В/с: 1; 5; 10; 20; 50. Вспомогательный электрод площадью 5 см² изготовили нанесением пасты из смеси ацетиленовой сажи (90% масс.) с фторопластовым связующим Ф–4 (10% масс.) на сетку из нержавеющей стали 18Н12Х9Т; электрод сравнения – Ag/AgCl (насыщ.).

Регистрацию вольтамперограмм осуществляли на аналитическом радиометре VoltaLab PJZ 301.

Расчет псевдоемкости (С, Ф/г) проводили по формуле

$$C = \frac{1}{m \nu \Delta E} \int_0^{0.65} i dE, \quad (2)$$

где m – масса осадка, г/см²; ν – скорость развертки потенциала, В/с; i – плотность тока, А/см²; ΔE – окно потенциалов, В.

Структуру синтезированных материалов определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре (ДРОН–2, Россия). Морфологию поверхности осадков отслеживали методом оптической микроскопии (МБС–9; Optical microscope NU–2, Carl Zeiss).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от работ [11] и [15], где Ni(OH)₂ получали на Ni (Pt, С или Ni), соответственно в данной работе Ni(OH)₂ осаждали на нержавеющей стали.

Сажевый противоэлектрод в макетной ячейке ЭК в щелочной среде показывает конденсаторные характеристики (рис. 1), обеспечивающие в растворе KOH (0,1 моль/л) при $\nu = 10$ мВ/с разрядную емкость 60,7 мКл/см² (86,7 мФ/см²).

Осаждение Ni(OH)₂ на катоде

Цвет, морфология поверхности осадков зависят от катодной плотности тока. Осадки (16 Кл), полученные при плотности тока $i = 0,5\text{--}1,0$ мА/см², чаще всего черного цвета с равномерным покрытием, тогда как при $i = 3,0$ мА/см² формируются осадки зеленой окраски или зеленые с черным оттенком. Адгезия осадков Ni(OH)₂ к металлической основе снижается с увеличением плотности тока осаждения выше 3 мА/см².

На микрофотографиях осадков в оптическом микроскопе (х350) нет четко выраженных особенностей морфологии поверхности. Рентгеновские дифрактограммы осадков характерны для мелкокристаллических образований Ni(OH)₂ [14]. При плотности тока $\leq 0,5$ мА/см² в осадке присутствует смесь α - и β -фаз Ni(OH)₂.

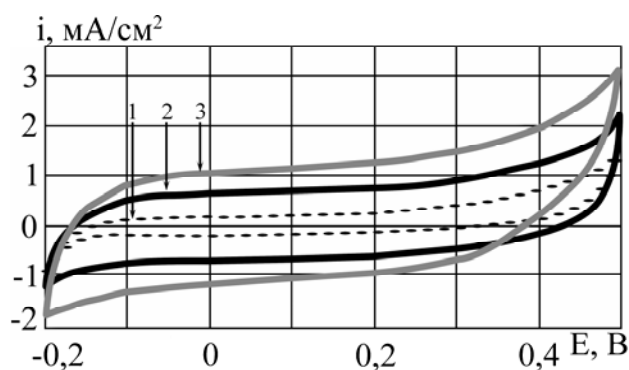


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электрода на основе ацетиленовой сажи в растворе KOH (0,1 моль/л). v , мВ/с: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10

На циклограммах осадков (16 Кл), полученных при плотности тока $i = 1 \text{ mA/cm}^2$, разница между потенциалами катодного и анодного пиков тока возрастает с увеличением скорости развертки потенциала, свидетельствуя о кинетических ограничениях электродного процесса (рис. 2). Установленная линейная зависимость пиков тока от \sqrt{v} (рис. 2, а, б) характерна для процессов, в которых лимитирующей стадией являются процессы массопереноса.

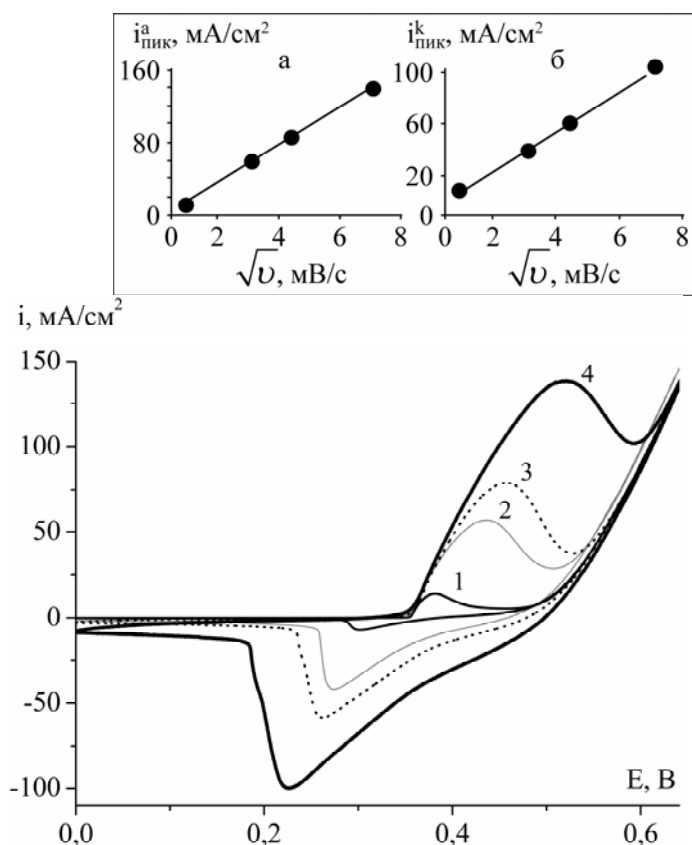


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы Ni(OH)_2 в растворе KOH (1 моль/л) относительно Ag/AgCl-электрода. v , мВ/с: 1 – 1; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50. Вставка: $i_{\text{пик}}$ в зависимости от \sqrt{v} ; а – анодный пик тока; б – катодный пик тока

Для определения оптимальной концентрации KOH (C_{KOH}) в ЭК проанализированы циклограммы Ni(OH)_2 , осажденного при $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$, в растворах KOH (0,1; 1,0; 3,0; 6,0 моль/л) с окном потенциалов 0–0,65 В (рис. 3). Анализ циклических вольтамперограмм в координатах i – τ (τ – время, с) способствует разделению общей зарядной емкости электродного процесса (Q , к) на отдельные составляющие: емкость основного процесса образования NiOOH – $Q_{\text{заряд Ni(OH)}_2}$, емкость побочного процесса выделения кислорода – $Q_{\text{выдел. O}_2}$ в сравнении с емкостью разряда NiOOH – $Q_{\text{разряд NiOOH}}$.

Величины Q , $Q_{\text{заряд}} \text{Ni(OH)}_2$, $Q_{\text{выдел. O}_2}$, $Q_{\text{разряд}} \text{NiOOH}$ определяются площадью, ограниченной анодной кривой, участком анодных кривых 1 и 3 и катодной кривой 2 соответственно (рис. 4). Уменьшение концентрации KOH способствует расширению окна потенциалов основного процесса. Установлено, что оптимальной концентрацией, при которой практически не достигается выделение кислорода в интервале потенциалов 0,0–0,65 В относительно AgCl/Ag-электрода при $\nu = 10$ мВ/с, является концентрация KOH, равная 0,1 моль/л (рис. 4,а). Разрядная емкость Ni(OH)_2 достигает при этом 427–457 Ф/г. При увеличении концентрации KOH потенциал выделения O_2 смещается в катодную сторону. В растворах с концентрацией KOH 3,0 (рис. 4,б); 1,0; 6,0 моль/л (не показано) на выделение O_2 расходуется значительная часть зарядного тока. Потенциал выделения кислорода образца Ni(OH)_2 , полученного при $i_k = 3$ мА/см², более положителен, чем образца с такой же массой, синтезированного при $i_k = 1$ мА/см².

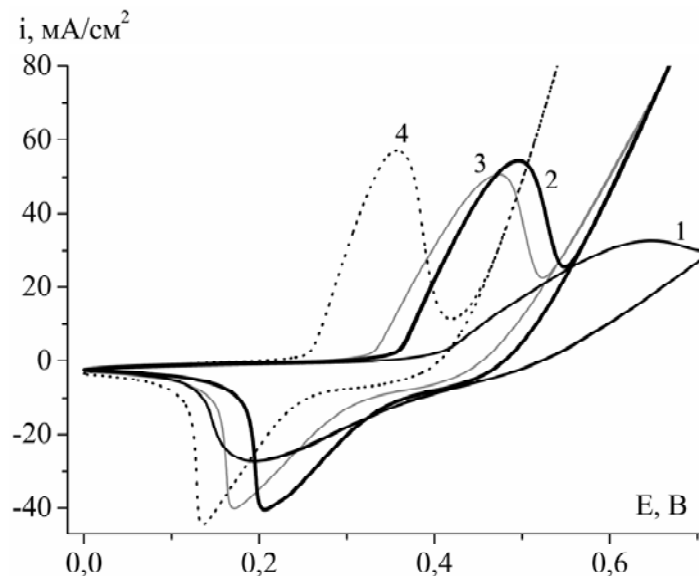


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы Ni(OH)_2 в зависимости от концентрации KOH при $\nu = 10$ мВ/с. C_{KOH} , моль/л: 1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 6,0

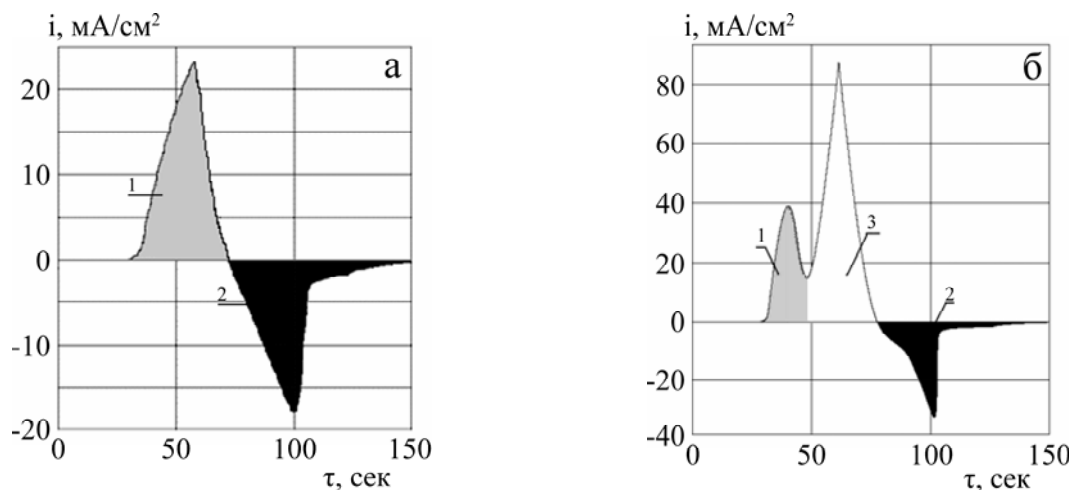


Рис. 4. Разрядно-зарядные кривые Ni(OH)_2 в координатах i – τ . C_{KOH} , моль/л: а – 0,1; б – 3,0; 1 – $Q_{\text{заряд}} \text{Ni(OH)}_2$; 2 – $Q_{\text{разряд}} \text{NiOOH}$; 3 – $Q_{\text{выдел. O}_2}$

Нагрев осадков гидроксида никеля при 60°C мало сказывается на его разрядно-зарядных характеристиках в сравнении с таковыми свежеосажденного образца (рис. 5, кривые 1, 2). При более интенсивном термовоздействии (150, 300°C) изменяется форма вольтамперограмм. Разрядная емкость существенно снижается в случае теплового воздействия при 300°C, когда, по данным [14], образуется оксид NiO (рис. 5, кривая 4), но сохраняется высокой у образцов с $T_{\text{обр}} = 150^\circ\text{C}$ (рис. 5, кривая 3).

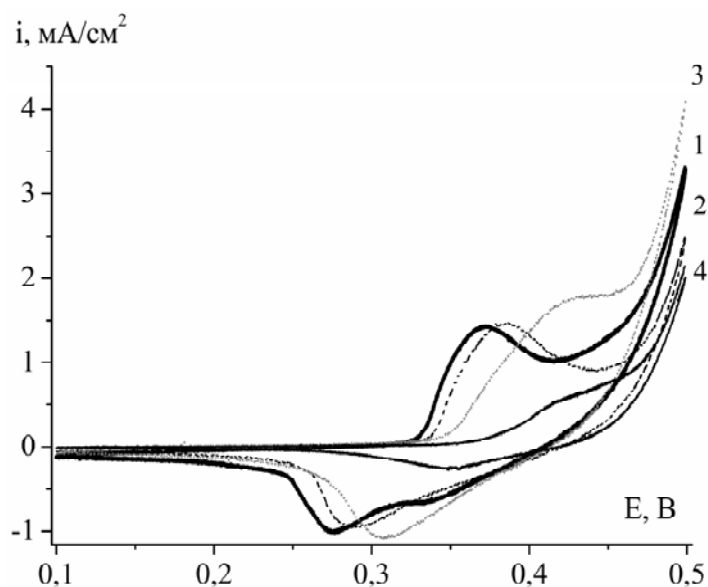


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы $Ni(OH)_2$ в зависимости от термообработки осадка, снятые в KOH (1 моль/л), при $v = 10$ мВ/с. $T_{обр}$, °С (1 ч): 1 – без термообработки; 2 – 60; 3 – 150; 4 – 300

Осаждение $Ni(OH)_2$ на катоде с последующей анодной поляризацией
 Черный осадок в таком варианте синтеза представляет смесь $Ni(OH)_2 + NiO$ (рис. 6).

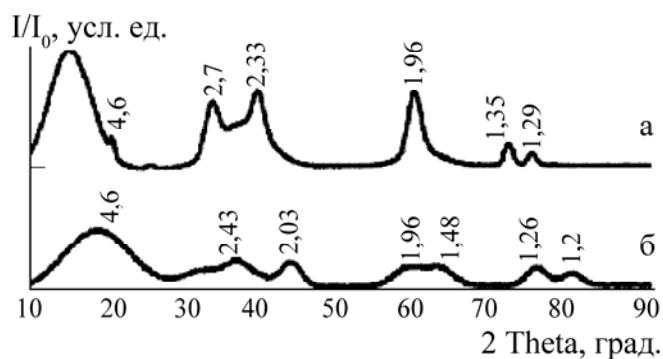


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы: а – $Ni(OH)_2$ (синтез на катоде); б – $Ni(OH)_2 + NiO$ (синтез на катоде + анодная поляризация)

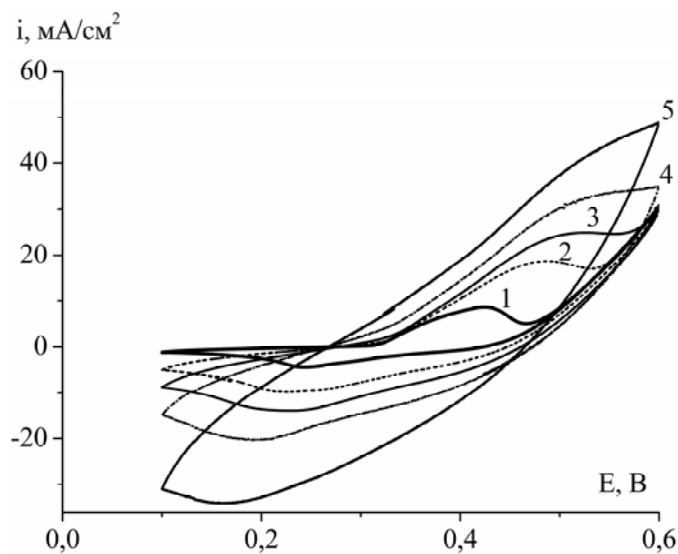


Рис. 7. Вольтамперограммы образца $Ni(OH)_2$, синтезованного на катоде с анодной поляризацией, в KOH (1 моль/л) в зависимости от скорости развертки потенциала. v , мВ/с: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 50

Форма вольтамперограмм осадков, полученных на катоде с дополнительной анодной поляризацией, изменяется с сохранением довольно высоких значений пиков тока (рис. 7), но меньше, чем у осадков без анодной поляризации. Известно, что на воздухе происходит процесс образования дефектных зон на границах кристаллов Ni(OH)₂. При хранении в водной среде добавляется процесс рекристаллизации. Размер кристаллитов растет особенно в щелочном растворе за счет образования гидроксидных комплексов никеля. Достоинством электрода с анодной обработкой является повышенная стабильность электрохимических характеристик при хранении на воздухе и в щелочном электролите. Вакуумная сушка и хранение синтезированных образцов над слоем P₂O₅ повышают их сохранность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании электролитических оксидных соединений никеля установлено: оптимальная плотность тока катодного осаждения Ni(OH)₂ на стали 18Н12Х9Т в электролите (NiSO₄·7H₂O – 20, Ni(NO₃)₂·6H₂O – 5; H₃BO₃ – 25; pH 3,8–4,0) $i_{\text{катод}} = 0,5\text{--}1,0$ мА/см²; оптимальная активная масса Ni(OH)₂ – электрода в щелочном ЭК $m = 1\text{--}3$ мг/см². Предложен метод определения участия активного материала и выделения кислорода в электродном процессе Ni(OH)₂/NiOOH в зависимости от концентрации КОН в ЭК. В растворах КОН (1; 3; 6 моль/л) значительная часть тока в зарядном процессе расходуется на выделение кислорода. С помощью указанного метода определена оптимальная концентрация КОН в растворе ЭК, равная 0,1 моль/л, позволяющая получать разрядную емкость основного активного материала 427–457 Ф/г в интервале 0–0,65 В (относительно Ag/AgCl) при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Это равноценно суммарной емкости электродного процесса NiO, осажденного на углеродных нановолокнах, с неопределенной долей выделения кислорода в ЭК с электролитом КОН (1 моль/л) [6]. Величина емкости Ni(OH)₂ 2595 Ф/г в работе [11], очевидно, завышена, поскольку определена для образцов массой менее 0,6 мг кулонометрически при условии, что весь ток расходуется на преобразование Ni(OH)₂.

Установлено снижение разрядной емкости системы Ni(OH)₂/NiOOH при повышении температуры сушки синтезированного Ni(OH)₂ выше 150°C. Дополнительная анодная поляризация катодно осажденного на катоде Ni(OH)₂ позволяет стабилизировать разрядные характеристики полученной смеси Ni(OH)₂+NiO в процессе хранения. Определено, что лимитирующей стадией электродного процесса системы Ni(OH)₂/NiOOH в щелочной среде являются процессы массопереноса в твердой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Y., Xia Y. A New Concept Hybrid Electrochemical Supercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄ Aqueous System. *Electrochem. Commun.* 2005, **7**, 1138–1142.
2. Malak A., Fic K., Lota G., Vix-Guterl C., Frackowiak E. Hybrid Materials for Supercapacitor Application. *J. Solid State Electrochem.* 2010, **14**, 811–816.
3. Rawikumar M.K., Niranjana E., Sundar Rajan A., Banerjee A., Gaffoor S.A., Shukla A.K. Electrical-energy Storage in Hybrid Ultracapacitors. *J. of the Indian Institute of Science.* 2009, **89**(4), 455–463.
4. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металлооксидных и металлосульфидных материалов для литиевых аккумуляторных систем. Днепропетровск: УГХТУ, 2008. С. 260.
5. Apostolova R., Kolomojets O., Tkachenko U., Shembel E. Electrolytic Sulfide Films in Electrochemical Capacitor. *Int. conf. ABA 2010: abstr. 11 th Advanced Batteries and Accumulators – ABA 2010.* Brno, 2010. P. 30–33.
6. Mao-Sung Wu and Min-Jyle Wang. Electrochemical Preparation of Highly Regulated Nickel Oxide Nanoflakes on Carbon Nanofiber for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Solid-State Lett.* 2010, **13**(1), A1–A3.
7. Gao B., Yuan C.-Z., Su L.-H., Chen L., Zhang X.-G. Nickel Oxide on Ultrasonically Pretreated Carbon Nanotubes for Supercapacitor. *J. Solid State Electrochem.* 2009, **13**(8), 1251–1257.
8. Xi Y.Y., Li D., Djuricic A.B., Xie M.H., Man K.Y.R. and Chan W.K. Hydrothermal Synthesis vs. Electrodeposition for High Specific Capacitance Nanostructured NiO Films. *J. Electrochem. Solid State Letters.* 2008, **11**(6), D56–D59.
9. Jae-Hun Kim, Soon Hyung Kang, Kai Zhu, Jin Young Kim, Nathan R. Neale and Arthur J. Frank. Ni-NiO Core-shell Inverse Opal Electrode for Supercapacitors. *Supplemen. Mater. (ESI) for Chem. Communic. Royal Soc. of Chem.* 2011, P. 1–3.
10. Srinivasan V. and Weidner J.W. An Electrochemical Route for Making Porous Nickel Oxide Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 1997, **144**(8), L210–L213.

11. Guo-rui Fu, Zhong-ai Hu, Li-jing Xie, Xiao-qing Jin, Yu-long Xie, Yao-xian Wang, Zi-yu Zhang, Yu-ying Yang, Hong-ying Wu. Electrodeposition of Nickel Hydroxide Films on Nickel Foil and Its Electrochemical Performances for Supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009, **4**, 1052–1062.
12. Bode H., Dehmelt K. and Witte J. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode – I. Über das Nickel (II)-hydroxidhydrat. *Electrochim. Acta.* 1966, **11**(8), 1079–1087.
13. Barnard R., Randell C.F. and Tye F.L. Studies Concerning Charged Nickel Hydroxide Electrodes. I. Measurement of Reversible Potentials. *J. Appl. Electrochem.* 1980, **10**, 109.
14. Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Нагирный В.М. Электролитические оксиды никеля в электродах литиевых аккумуляторов. *Электрохимия.* 2004, **40**(1), 45–52.
15. Visscher W. and Barendrecht E. Investigation of thin-film α - and β -Ni(OH)₂ Electrodes in Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1983, **154**, 69–80.

Поступила 18.07.11

Summary

Thin-layer electrolytic nickel hydroxide Ni(OH)₂ have been obtained from aqueous solution of nickel sulfate and nickel nitrate. Capacitor characteristics of Ni(OH)₂ have been investigated by cycling voltammetry on dependence synthesis technology parameters, thermal treatment and storage conditions of the deposits, KOH concentration, potential scanning rates and the relation with the parasitic process of oxygen evolution in electrochemical capacitor. It was established that KOH optimal concentration in solution of electrochemical capacitor equal to 0,1 M allows attain discharge capacity of the active material of 427–457 F/g. The additional anode polarization of deposited on the cathode Ni(OH)₂ stabilizes the discharge characteristics of the obtained Ni(OH)₂+NiO mixture at the storage processes. It was established that the mass transport process in solid state phase is the limited stage of the electrode process of Ni(OH)₂/NiOOH system in KOH environment.
