

**СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ
«ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ – ПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД»***Д. Г. Якубик, А. Н. Воронай, Т. С. Манина, В. Г. Додонов***SORPTION PARAMETERS OF «Ni(OH)₂ – POROUS CARBON» NANOSTRUCTURED COMPOSITES***D. G. Yakubik, A. N. Voropay, T. S. Manina, V. G. Dodonov*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2014/64).

В работе изучено изменение сорбционных характеристик наноструктурированных композитов, полученных осаждением гидроксида никеля из водного раствора хлорида в щелочной среде на поверхности высокопористой углеродной матриц «Карбонизат-3» и «Кемерит-8». Показано, что добавление относительно небольшого количества гидроксида никеля (10 % по массе) приводит двукратному уменьшению площади поверхности и объема пор. Дальнейшее увеличение содержания Ni(OH)₂ в композите приводит к росту сорбционных характеристик, причем в композитах на основе матрицы «Кемерит-8» увеличивается площадь поверхности и объем мезопор, а в композитах на основе матрицы «Карбонизат» – микропор.

The paper studies the variation in sorption parameters of nano-structured composites received by sedimentation of nickel hydroxide from a water solution of chloride in the alkaline environment on the surface of high-porous carbon matrixes «Karbonizat-3» and «Kemerit-8». It is shown, that the addition of a relatively small amount of nickel hydroxide (10 % of the weight) results in double reduction of the surface area and volume of the pores. The further increase of Ni(OH)₂ content in the composite tends to increase sorption parameters. In composites on the basis of «Kemerit-8» matrix the surface area and volume of mesopores increase, and in composites on the basis of «Karbonizat-3» matrix – that of micropores increases.

Ключевые слова: углеродные матрицы, нанокристаллиты гидроксида никеля, наноструктурированные гидроксид-углеродные композиты, сорбционные характеристики.

Keywords: carbonic matrices, nanocrystallites of nickel hydroxide, nano-structures hydroxidecarbonic composites, sorption characteristics.

В настоящее время суперконденсаторы являются перспективными устройствами накопления и хранения электроэнергии, возрастающий объем их производства стимулирует работы по созданию новых электродных материалов суперконденсаторов. В ряде работ [1 – 3] показана перспективность использования гидроксидов или оксидов переходных металлов, стабилизированные на высокоразвитой поверхности пенoметаллов или углеродных материалов. При этом важной задачей является формирование, изучение и оптимизацию свойств наноструктурированных систем (величина удельной поверхности, электропроводность, пространственное постоянство морфологии, температурная и циклическая стабильность характеристик) таких композитов. В настоящей работе исследованы сорбционные характеристики наноструктурированных композитов гидроксида никеля, осажденно-го на высокопористые углеродные матрицы, синтезируемые из доступных и дешевых видов сырья.

В качестве углеродной матрицы использовался пористые углеродные материалы двух видов:

1) «Карбонизат-3», синтезированный из окисленного в естественных условиях каменного угля (месторождение «Шестаки», Кузнецкий угольный бассейн) жесткой щелочной обработкой в условиях механоактивации с последующей высокотемпературной карбонизацией [4];

2) «Кемерит-8», полученный при карбонизации смеси гидрохинон-фурфурол (соотношение компо-

нентов 1:1) с одновременной активацией щелочью при высоких температурах [5].

Для получения композита навеска матрицы пропитывалась в течение 24 часов при комнатной температуре водным раствором хлорида никеля. Затем суспензию отфильтровывали и высушивали до постоянной массы. Полученный порошок помещали в 5 М раствор гидроксида натрия, нагретый до 95⁰ С и выдерживали до полного осаждения гидроксида никеля. После промывки дистиллированной водой до нейтральной реакции полученный композит сушили при 60⁰ С в термошкафу до постоянной массы. Количество никеля в образцах контролировали методом комплексонометрического титрования.

Для исследования были подготовлены образцы гидроксид-углеродных композитов: ГН/СЗ-10, 20 и 40 и ГН/К8-20, 30 и 40 (ГН-гидроксид никеля, СЗ и К8 – углеродные матрицы, 10, 20, 30 и 40 – расчетное массовое процентное содержание гидроксида никеля в образце).

Исследование пористой структуры композитов проводилось на приборе ASAP-2020 методом сорбции-десорбции азота при 77⁰ К.

Изотермы адсорбции-десорбции. Форма изотерм адсорбции-десорбции (рис. 1) соответствует IV типу по классификации ИЮПАК [6], характерному для мезопористых материалов, в которых взаимодействие адсорбат-адсорбент сильнее, чем взаимодействие адсорбат-адсорбат. Форма кривой гистерезиса композитов на основе матрицы «Карбонизат» соответствует

типу Н4 по классификации ИЮПАК, характерному для узких щелевых пор; для композитов на основе матрицы «Кемерит» – типу Н3, характерному для пластинчатых агрегатов, образующих щелевые поры [6].

Оценка объема и площади поверхности пор

На рис. 2 и 3 приведены зависимости площади поверхности и объема пор в исследованных композитах, рассчитанные наиболее распространенными методами Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ), Баррета-Джойнера – Халенды (ВН), Доллимора-Хилла (ДН), а также нелокальной теорией функционала плотности с учетом энергетической гетерогенности и геометрического искажения пор 2D- NLDFT (DFT).

Разница в количественной оценке параметров, по-видимому, обусловлена различным диапазоном размеров пор, которые определяются данными методами.

Методы БХД и ДХ измеряют в основном мезопоры (в диапазоне 17-3000 А), DFT- и микро и мезопоры 3.6 – 5000 А), модель БЭТ не имеет привязки к размерам пор. Большая разница между данными разных групп, по-видимому, свидетельствует о преобладании микропор.

Оценка объема и площади поверхности микропор

Для проверки этого предположения были рассчитаны характеристики микропор в t-методе Хэлси и теории объемного заполнения микропор (модели Дубинина-Радушкевича (ДР) и Дубинина-Астахова (ДА)) (таблица 1), а также характеристики микро- и мезопор полученные интегрированием распределение пор по размерам в рамках метода 2D-NLDFT(таблица 2, рис. 3, 4, 5).

Таблица 1

Поверхность и объем микропор

Композит	Площадь микропор		Объем микропор	
	ДР	ДА	t-Plot	ДА
СЗ	1262	1042	0,316	0,434
ГН/СЗ-10	677	573	0,179	0,235
ГН/СЗ-20	561	478	0,132	0,196
ГН/СЗ-40	829	723	0,220	0,291
К8	2238	2037	0,091	0,917
ГН/К8-20	1445	970	0,057	0,448
ГН/К8-30	1296	1068	0,047	0,476
ГН/К8-40	1370	1204	0,067	0,536

Таблица 2

Характеристики микро- и мезопор в рамках метода DFT

Композит	Площадь поверхности			Объем		
	микропоры	мезопоры	общая	микропоры	мезопоры	общий
СЗ	1175	82	1257	0,409	0,316	0,726
ГН/СЗ-10	559	33	592	0,219	0,168	0,387
ГН/СЗ-20	507	49	556	0,177	0,184	0,361
ГН/СЗ-40	711	43	754	0,268	0,204	0,473
К8	1140	528	1668	0,589	1,926	2,514
ГН/К8-20	763	368	1132	0,374	1,236	1,610
ГН/К8-30	727	309	1036	0,344	0,974	1,318
ГН/К8-40	690	348	1038	0,359	1,134	1,492

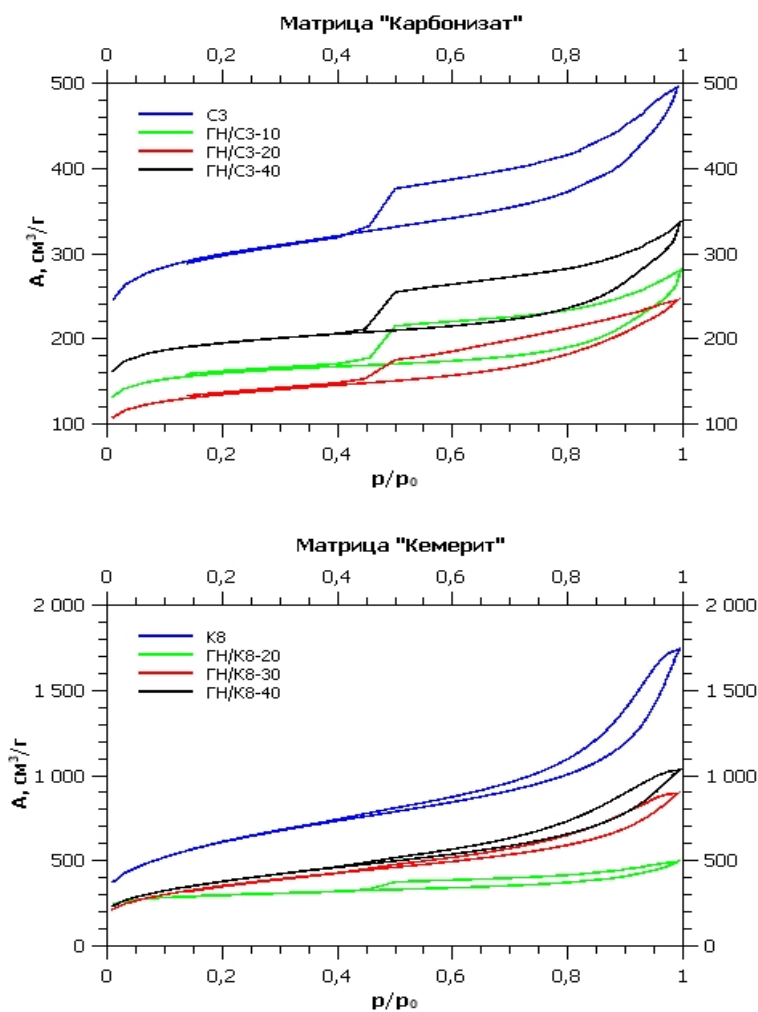


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции композитов «С3-Ni(OH)₂» и «К8-Ni(OH)₂»

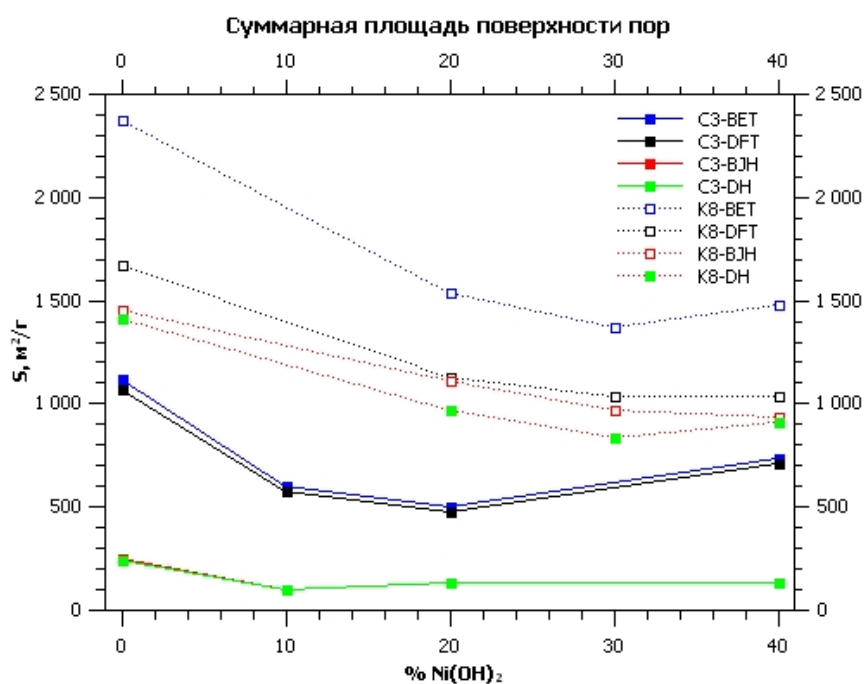


Рис. 2. Зависимость суммарной площади поверхности пор от доли Ni(OH)₂ в композите

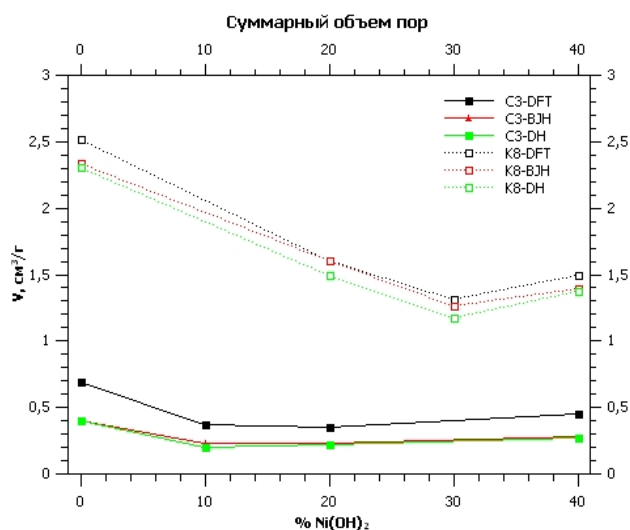


Рис. 3. Зависимость суммарного объема пор от доли Ni(OH)₂ в композите

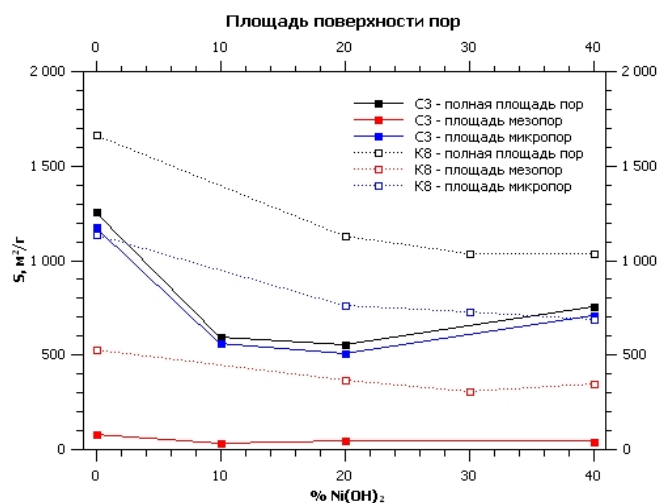


Рис. 4. Площадь поверхности пор, оцененная в рамках метода DFT

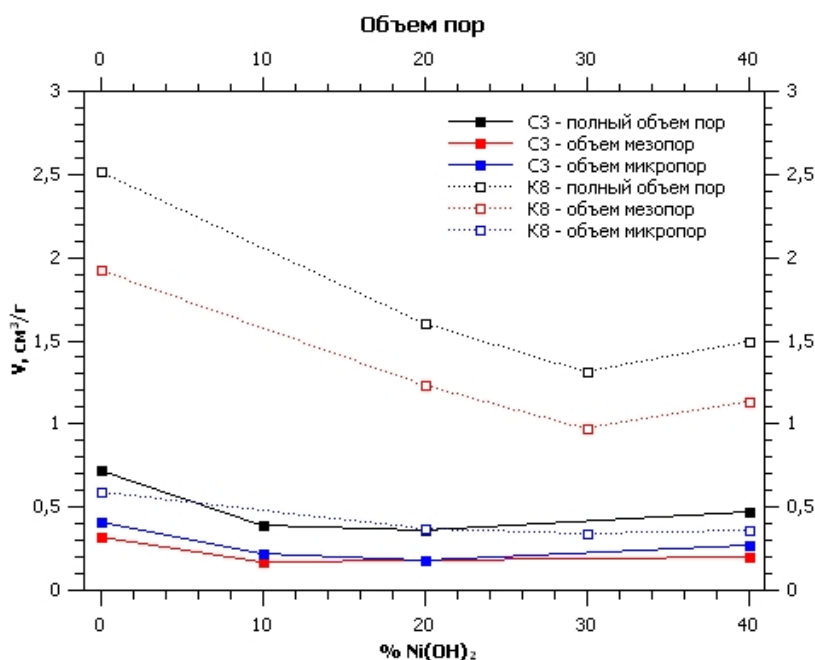


Рис. 5. Объем пор, оцененный в рамках метода DFT

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы:

композиты на основе матрицы «Карбонизат-3» являются преимущественно микропористыми (доля микропор составляет 91 – 95 % по площади поверхности, 49 – 57 – по объему), композиты на основе матрицы «Кемерит-8» – существенно мезопористыми (доля мезопор – 30 – 35 % по площади поверхности и 74 – 77 % по объему);

для композитов на основе матрицы «Карбонизат-3» площади и объем микропор, определенные методом DFT хорошо согласуются с оценкой по модели Дубинина-Астахова. Для композитов на основе матрицы «Кемерит-8» соответствия не обнаружено;

все вышеприведенные графики демонстрируют сходный немонотонный характер изменения площади поверхности и объема пор от доли гидроксида никеля

в композите. Для всех композитов при добавлении относительно небольшого количества гидроксида никеля (10 % по массе) происходит непропорционально сильное (практически двукратное) уменьшение площади поверхности и объема пор, как за счет микропор, так и за счет макропор. При дальнейшем увеличении содержания Ni(OH)₂ в композите происходит сначала небольшое уменьшение, а потом – к значительному росту площади поверхности и объема микропор. Для композитов на основе матрицы «Карбонизат-3» параметры мезопор после сильного уменьшения на начальном участке меняются незначительно, увеличение сорбционных параметров обусловлено увеличением объема и площади поверхности микропор. Для композитов на основе матрицы «Кемерит-8», наоборот, объем, и площадь микропор остаются приблизительно одинаковыми, а параметры, характери-

зующие мезопоры, увеличиваются. Объяснить такое поведение сорбционных характеристик можно, предположив, что при образовании композита образуется достаточно большое количество компактных кристаллитов гидроксида никеля, блокирующих микропоры, а отчасти – мезопоры.

Литература

1. Lee J. Y., Liang K., An K. H., Lee Y. H. Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance // *Synthetic Metals*. 2005. V. 150. P. 153 – 157.
2. Ji Y., Li Y., Zhang L. L., Li H., Li Y., Zhao X., Bai X., Fan X., Zhang F., Ruoff R. S. Nonporous Ni(OH)₂ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor // *ACS Nano*. 2013. V. 7. P. 6237 – 6243.
3. Wang H. L., Caslongue H. S., Liang Y. Y., Dai H. J. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphite as advanced electro-chemical pseudocapacitor materials // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 7472 – 7477.
4. Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems // *Pure Appl / Chem*. 1982. V. 54. P. 2201 – 2218.
5. Заявка на патент РФ № 201405027/20(008045) от 11.02.2014. Способ получения мезопористого / Ч. Н. Варнаков, А. В. Самаров, Г. П. Хохлова, А. П. Козлов, З. Р. Исмагилов.
6. Манина Т. С., Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. Переработка низкосортных окисленных углей с получением высокоэффективных углеродных сорбентов // *Кокс и химия*. 2012. Т. 3. С. 43 – 46.

Информация об авторах:

Якубик Денис Геннадьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, den@kemsu.ru.

Denis G. Yakubik – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Воропай Александр Николаевич – аспирант Института углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, aleksvorop@mail.ru.

Aleksander N. Voropay – post-graduate student at the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Манина Татьяна Сергеевна – аспирант лаборатории катализа в углехимии Института углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, kuklesh@mail.ru.

Tatiana S. Manina – post-graduate student at the Laboratory of Catalysis in Coal Chemistry, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Додонов Вадим Георгиевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ, 233191@mail.ru.

Vadim G. Dodonov – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Associate at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.