

УДК 542.81

ВЛИЯНИЕ ПАВ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ «ПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД – ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ»

Д. Г. Якубик, А. Н. Вороний, Ю. А. Захаров

INFLUENCE OF SURFACTANT AND ULTRASONIC TREATMENT ON THE SORPTION CHARACTERISTICS OF THE "POROUS CARBON – NICKEL HYDROXIDE" SYSTEM

D. G. Yakubik, A. N. Voropay, Yu. A. Zakharov

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2014/64), с использованием оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН.

В работе изучено изменение сорбционных характеристик наноструктурированных композитов, полученных осаждением гидроксида никеля из водного раствора хлорида в щелочной среде на поверхности высокопористой углеродной матрицы «Кемерит-8», при добавлении ПАВ и/или УЗ-обработке в ходе синтеза. Показано, что влияние ПАВ имеет нетривиальный характер – при значительных концентрациях сорбционные характеристики системы возрастают, при малых – уменьшаются. Использование ультразвука в ходе синтеза приводит к ухудшению сорбционных характеристик.

In this paper we studied the variation of sorption characteristics of nanostructured composites prepared by precipitation of nickel hydroxide from aqueous sodium chloride in alkaline medium on the surface of a highly porous carbon matrix "Kemer-8", with the addition of surfactants and / or ultrasonic treatment during synthesis. It is shown that the effect of the surfactant has a non-trivial character: at significant concentrations sorption characteristics of the system increase, while at small concentrations they decrease. The use of ultrasound in the synthesis of leads to deterioration of sorption characteristics.

Ключевые слова: углеродные матрицы, нанокристаллиты гидроксида никеля, наноструктурированные гидроксид-углеродные композиты, сорбционные характеристики, ультразвуковая обработка, поверхностно-активные вещества.

Keywords: carbonic matrices, nanocrystallites of nickel hydroxide, nano-structured hydroxide carbonic composites, sorption characteristics, sonication, surfactants.

Введение

Исследования в области получения материалов для «гибридных» суперконденсаторов (СК) приобретают в настоящее время все большую актуальность [7]. Это стимулирует поиски новых методов получения электродных материалов, характеризующихся в основном высокой площадью контакта электролита с активным веществом (используют подложки с большой величиной удельной поверхности, например, графен [8], пеноникель [10], или с хорошим доступом электролита к его поверхности). В производстве СК используют только один из этих подходов, что связано с отсутствием недорогих подложек, сочетающих в себе высокие удельную поверхность и пористость. В настоящей работе использованы пористые углеродные матрицы, разработанные в ИУХМ СО РАН, которые обладают одновременно двумя требуемыми свойствами, но вместе с этим имеют широкое распределение пор по размерам, что усложняет процесс получения на их основе оптимальных композитных материалов для электродов СК. В качестве активного вещества был выбран $\text{Ni}(\text{OH})_2$, который является классическим электродным материалом и, как отмечено в работе [9], перспективным для дальнейшего уменьшения размеров его кристаллитов. Электрическая емкость таких $\text{C}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ композитов (даже при содержании гидроксида 40 масс. %) может достигать 350 Ф/г [2]. Важной задачей дальнейшего повышения емкостных характеристик системы является управление форморазмерными характеристиками осаждае-

мых частиц гидроксида никеля. В настоящей работе исследуется влияние поверхностно-активных веществ и ультразвука на сорбционные свойства системы «гидроксид никеля – пористый углерод».

Экспериментальная часть

Для получения наноструктурированного композита $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ использовались реактивы марки «чда»: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaOH . В качестве матрицы использовался пористый углеродный материал Кемерит-8 (К8), полученный методом высокотемпературной (800 – 900 °С) карбонизации и активации щелочью смеси гидрохинон-фурфурола [3].

Матрица сначала пропитывалась раствором гидроксида натрия, затем высушивалась до постоянной массы при температуре 60 °С в сушильном шкафу (время 3 – 4 часа) и помещалась в 1 М раствор хлорида никеля натрия, предварительно нагретый до 80 °С. Данный метод был применен нами ранее в работе [1] для получения низконаполненных композитов (концентрация гидроксида никеля около 10 масс. %). В настоящей работе получены композиты с высоким содержанием гидроксида никеля (60 масс. %). В процессе осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ реакционная среда подвергалась либо воздействию ультразвука (УЗ; для этой цели использовалась УЗ-ванна «СТ-400D» при потребляемой мощности УЗ-генератора 60 Вт), либо обработке ПАВ (изобутиловый спирт; в соотношении 1:1000 или 1:1000000 к объему реакционной среды, равному 25 мл). В таблице 1 приведены условные на-

звания образцов, подвергнутых различным воздействиям («+» – есть воздействие; «-» – нет воздействия).

Исследование пористой структуры композитов проводилось на приборе ASAP-2020 методом сорб-

ции-десорбции азота при 77 К. Образцы предварительно дегазировались при температуре 180 °С в течение 4 часов.

Таблица 1

Условное обозначение образцов

Наименование образца	Воздействие УЗ	ПАВ, 0,0001 об, %	ПАВ, 0,1 об, %
ГН/С	-	-	-
ГН/С+ПАВ-1	-	+	-
ГН/С+ПАВ-2	-	-	+
ГН/С+УЗ	+	-	-
ГН/С+УЗ+ПАВ-1	+	+	-
ГН/С+УЗ+ПАВ-2	+	-	+

Результаты и обсуждения

Изотермы адсорбции-десорбции. Изотермы сорбции-десорбции для матрицы К8 и композитов на ее основе относятся к IV типу по классификации IUPAC [6], характерному для мезопористых материалов, в которых взаимодействие адсорбат-адсорбент сильнее, чем взаимодействие адсорбат-адсорбат. Форма кривой гистерезиса соответствует типу Н3, характерному для пластинчатых агрегатов, образующих щелевые поры.

Введение больших количеств гидроксида никеля (60 % по массе) выше описанным способом приводит к сильному уменьшению сорбционных параметров системы (удельный объем пор, $V_{уд}$, по оценкам раз-

ными методами уменьшается на 60 – 70 %, площадь поверхности, $S_{уд}$ – на 75 – 80 %). Это уменьшение $V_{уд}$ заметно превосходит собственный объем вводимого гидроксида ($\approx 10\%$), а изменение $S_{уд}$ значительно превышает уменьшение удельной площади поверхности пор при синтезе гидроксида «прямым» способом [4]. Дополнительные эксперименты показали сильное снижение (почти на 50 % по БЭТ) сорбционных характеристик пористого углерода как при обработке щелочью, так и при обработке кислотой. По-видимому, этот факт свидетельствует о модификации (либо травлении) поверхности углеродной матрицы щелочью.

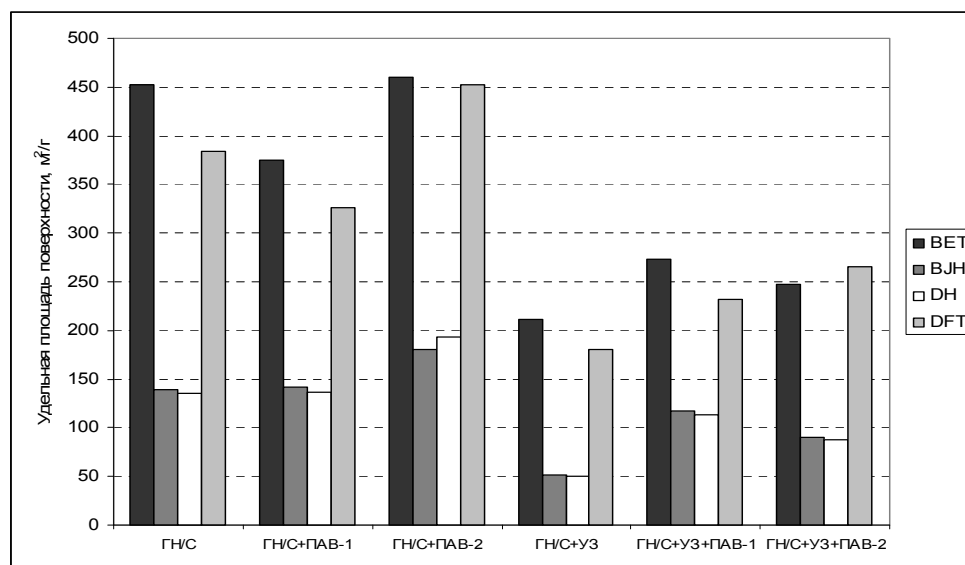


Рис. 1. Гистограммы удельной площади поверхности пор в системе «гидроксид никеля – пористый углерод» при воздействии ультразвука и/или ПАВ в ходе синтеза

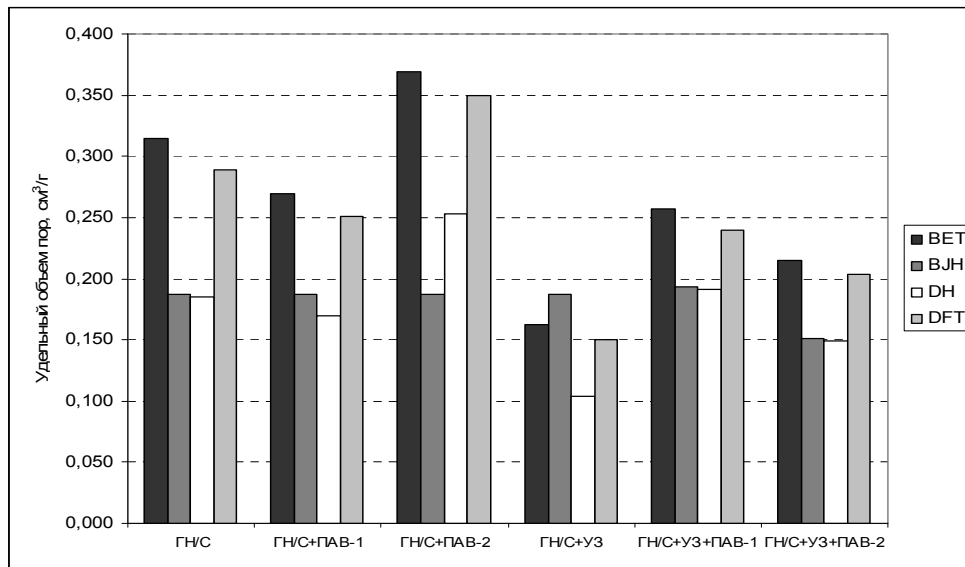


Рис. 2. Гистограммы удельного объема пор в системе «гидроксид никеля – пористый углерод» при воздействии ультразвука и/или ПАВ в ходе синтеза

Таблица 2

Поверхность и объем микропор

Образец	Площадь микропор, м²/г			Объем микропор, см³/г	
	t-Plot	ДА	ДР	t-Plot	ДА
ГН/С	250	511	570	0,104	0,229
ГН/С+ПАВ-1	172	421	484	0,073	0,198
ГН/С+ПАВ-2	190	517	601	0,082	0,249
ГН/С+УЗ	125	241	260	0,051	0,103
ГН/С+УЗ+ПАВ-1	119	309	360	0,051	0,148
ГН/С+УЗ+ПАВ-2	126	212	273	0,053	0,092

Таблица 3

Характеристики микро- и мезопор в рамках метода DFT

Образец	Площадь поверхности, м²/г		Объем пор, см³/г	
	микропоры	мезопоры	микропоры	мезопоры
ГН/С	343	41	0,157	0,132
ГН/С+ПАВ-1	283	43	0,127	0,124
ГН/С+ПАВ-2	387	65	0,153	0,196
ГН/С+УЗ	165	15	0,075	0,075
ГН/С+УЗ+ПАВ-1	191	41	0,088	0,151
ГН/С+УЗ+ПАВ-2	235	31	0,086	0,118

Оценка объема и площади поверхности пор

На рис. 1 и 2 приведены величины площади поверхности и объема пор в исследованных композитах, рассчитанные наиболее распространенными методами Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ), Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖ), Доллимора-Хилла (ДН), а также методом нелокальной теории функционала плотности с учетом энергетической гетерогенности и геометрического искажения пор 2D-NLDFT (DFT) [5]. Разница в количественной оценке параметров, скорее всего, обусловлена различным диапазоном размеров пор, которые определяются данными методами. Методы ВЖ и ДН измеряют в основном мезопоры и макропоры (в диапазоне 17-3000 А), DFT – и микро-, и мезо-, и

макропоры 3.6-5000 А), модель ВЕТ не имеет привязки к размерам пор. Этим обусловлено практическое совпадение значения $S_{уд}$, рассчитанных методами ВЖ и ДН. В то же время значительная разница в величинах $S_{уд}$, определенных методами ВЕТ, ВЖ и DFT, свидетельствует о значительных долях микропор, различных в разных композитах. Для проверки этого предположения были рассчитаны характеристики микропор по t-методу Хэлси и по теории объемного заполнения микропор (модели Дубинина-Радушкевича (ДР) и Дубинина-Астахова (ДА) (таблица 2)), а также характеристики микро- и мезопор, полученные интегрированием распределения пор по размерам в рамках метода 2D-NLDFT (таблица 3, рис. 3 и 4).

Анализ результатов расчетов объема и поверхности микропор показал следующее:

1) объем микропор составляет 30 – 50 % от общего объема пор;

2) величины $S_{уд}$, рассчитанные в рамках теории объемного заполнения микропор (ДР и ДА), значительно (2 – 2,5 раза) превышают результаты, полученные по t-методу Хэлси, а результаты расчета методом нелокальной теории функционала плотности занимают промежуточное положение.

Расчет распределения пор по размерам показывает, что использование ПАВ в ходе синтеза нанокompозитов по-разному влияет на размеры микропор (рис. 3). Малые концентрации ПАВ приводят к уменьшению объема микропор, практически не влияя на их средний размер. Большие концентрации ПАВ вызывают уменьшение среднего размера микропор, почти не влияя на суммарный объем микропор (таблица 3).

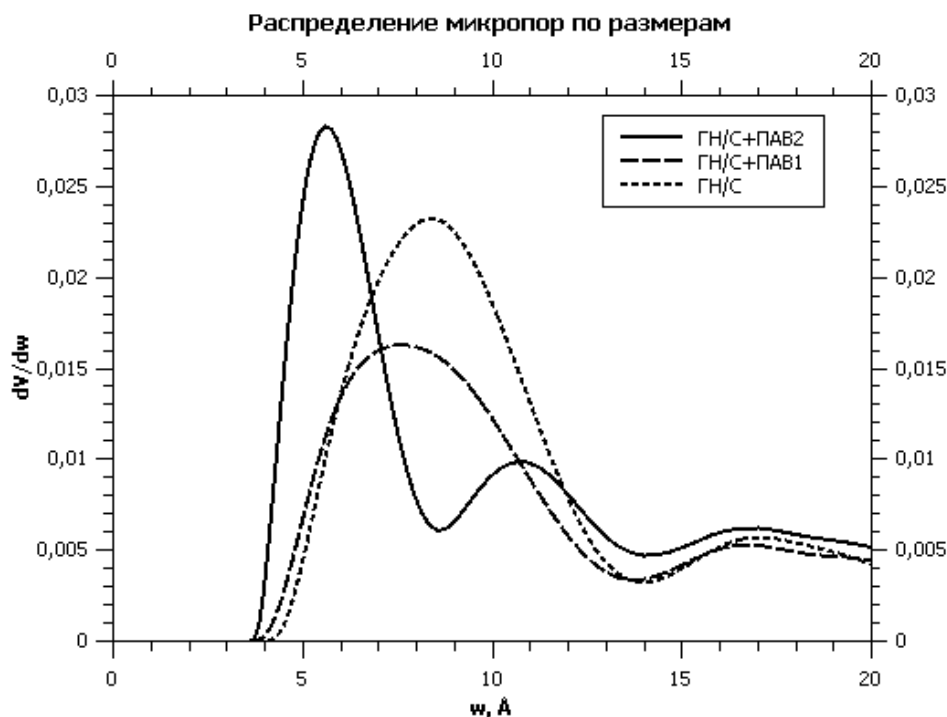


Рис. 3. Влияние ПАВ на распределение микропор в системе «гидроксид никеля – пористый углерод»

Из приведенных данных можно сделать следующие **выводы**:

1) предварительная обработка углеродной матрицы щелочью приводит к сильному уменьшению сорбционных характеристик;

2) влияние ПАВ носит сложный характер. В рамках исследованных моделей наблюдается схожая тенденция: использование в ходе синтеза низкой концентрации ПАВ приводит к снижению удельных характеристик в сравнении с композитом, полученным без добавления ПАВ; использование значительных концентраций ПАВ, наоборот, приводит к увеличению сорбционных характеристик;

3) воздействие УЗ (образец ГН/С+УЗ) приводит к снижению пористости за счет уменьшения доли как микропор, так и мезопор. По-видимому, причиной является слипание и уменьшение пористости гидроксида никеля. Увеличивает долю мезопор, максимальный эффект достигается при низкой концентрации ПАВ (образец ГН/С+УЗ+ПАВ-1).

Авторы благодарят кандидата химических наук А. В. Самарова за предоставление образцов ПУМ «Kemerit-8» и кандидата химических наук Т. С. Манину за исследование композитов методом низкотемпературной адсорбции азота.

Литература

1. Воропай А. Н., Додонов В. Г., Самаров А. В. Влияние ультразвука на размеры частиц аморфного гидроксида никеля, полученного на пористом углеродном носителе // Вестник КемГУ. 2014. Вып. 3(59). Т. 3. С. 181 – 184.
2. Пузынин А. В., Самаров А. В., Воропай А. Н., Козлов А. П., Барнаков Ч. Н., Исагилов З. Р. Использование высокопористых углеродных материалов, наполненных гидроксидом металла в качестве электродов суперконденсатора // Вестник КемГУ. 2014. Вып. 3(59). Т. 3. С. 238 – 241.
3. Самаров А. В. Синтез и исследование высокопористых углеродных материалов из индивидуальных ароматических соединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово. 2013. 20 с.

4. Якубик Д. Г., Воропай А. Н., Манина Т. С., Додонов В. Г. Сорбционные характеристики наноструктурированных композитов «гидроксид никеля – пористый углерод» // Вестник КемГУ. 2014. Вып. 3(59). Т. 3. С. 246 – 250.
5. Jagiello J., Olivier J. P. 2D-NLDFT Adsorption Models for Carbon Slit-Shaped Pores with Surface Energetical Heterogeneity and Geometrical Corrugation // Carbon. 2013. V. 55. P. 70 – 80.
6. Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 2201 – 2218.
7. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 797 – 828.
8. Wang H., Casalongue H. S., Liang Y., Dai H. Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 7472 – 7477.
9. Watanabe K., Kikuoka T., Kumagai N. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries // Journal of Applied Electrochemistry. 1995. V. 25. P. 219 – 226.
10. Yang G. W., Xu C. L., Li H. L. Electrodeposition nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance // Chem. Commun. 2008. V. 48. P. 6537 – 6539.

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 Chemistry of Solids Kemerovo State University.

Воропай Александр Николаевич – инженер лаборатории неорганических наноматериалов Института угле-химии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, aleksvorop@mail.ru.

Aleksander N. Voropay – engineer at the Laboratory of Inorganic Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Захаров Юрий Александрович – доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, zaharov@kemsu.ru.

Yury A. Zakharov – Doctor of Chemistry, Professor, Corresponding Member of the RAS, Head of the Department of Chemistry of Solids Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 23.12.2014 г.