

УДК546.742:54.052

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ АМОРФНОГО ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО НА ПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ

А. Н. Вороний, В. Г. Додонов, А. В. Самаров

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE PARTICLE SIZE OF THE AMORPHOUS NICKEL HYDROXIDE OBTAINED BY POROUS CARBON SUPPORT

A. N. Voroniy, V. G. Dodonov, A. V. Samarov

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор 566ГУ1/2013), с использованием оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН.

Гидроксид никеля получают осаждением его из водного раствора на поверхность углеродной матрицы с высокой величиной удельной поверхности. Исследуется влияние ультразвука на размеры частиц рентген аморфного гидроксида никеля. Показано, что ультразвуковое воздействие приводит к формированию большего числа частиц с меньшим размером.

Nickel hydroxide is produced by deposition of its aqueous solution on the surface of a carbon matrix with a big surface area. We study the effect of ultrasound on the particle size of X-ray-amorphous nickel hydroxide. It was shown that ultrasonic influence leads to the formation of a larger number of particles of smaller size.

Ключевые слова: гидроксид никеля, углерод, ультразвук.

Keywords: nickel hydroxide, carbon, ultrasound.

Введение

Получение наноразмерных оксидов (MnO_2 , Co_3O_4 , NiO и т. д.) и гидроксидов ($Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$) переходных металлов на поверхности высокопористых электропроводящих матриц с целью использования сформированных наноструктурированных композитов (НК) в качестве электродов суперконденсаторов [1; 2] является одним из активно развивающихся направлений современного материаловедения. Для НК, наполненных низкоразмерным гидроксидом никеля, актуальной является задача дальнейшего уменьшения размеров его частиц [3], т. к. это позволяет увеличить удельную поверхность и скорость протекания электрохимической реакции в объеме активного вещества.

С этой целью гидроксид осаждают на подложках с высокоразвитой поверхностью, например, графене [4 – 6]. Также прибегают к добавлению различных ПАВ (например, «Brij 56» [7]), используя их в качестве темплатов для увеличения пористости пленок гидроксидов, или изопропилового спирта (смесь вода/изопропиловый спирт) [5], который, адсорбируясь на гранях с меньшей энергией препятствует росту кристалла в данных направлениях, что приводит к формированию игольчатых кристаллитов оксида марганца, растущих вдоль направления [001] (направление в котором адсорбируются молекулы воды).

В нашей работе рассмотрено влияние ультразвукового (УЗ) воздействия на процесс формирования кристаллитов гидроксида никеля. Получение кристаллитов гидроксида с меньшими размерами перспективно и для синтеза материалов с новыми магнитными свойствами [8; 9], т. к. $Ni(OH)_2$ является промежуточным продуктом в процессе формирования композитов Ni/C , как сообщалось в нашей предыдущей работе [10].

Экспериментальная часть

Для синтеза использовались реактивы классификации «чда» ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NaOH$). В качестве подложки использовали высокопористый углеродный материал (ВПУМ) Kemerit, полученный путем высокотемпературной карбонизации смеси гидрохинон-фурфурол с параллельной ее активацией щелочью [11].

Были получены образцы композитов $Ni(OH)_2/C$ с весовым содержанием гидроксида 10 масс %. Сначала ВПУМ пропитывался раствором щелочи, затем помещался в 1 М водный раствор хлорида никеля при температуре $50^{\circ} - 60^{\circ}C$ (без воздействия УЗ – образец ГН/С, при УЗ воздействии – образец ГН/С+УЗ) и выдерживался 20 мин. После образцы промывали дистиллированной водой до нейтральной pH и высушивали в термошкафу при температуре $80^{\circ}C$ в течении 4 часов. Синтез с использованием УЗ проводился в ультразвуковой ванне СТ-400D при мощности (потребляемой) УЗ-генератора 60 Вт.

Рентгенодифракционные исследования и рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) проводились на аппарате ДИФРЕЙ-401 (железное излучение) со встроенным энергодисперсионным детектором АМРТЕК. Спектры малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР) получены на приборе КРМ-1 (железное излучение) в интервале углов от 0.05° до 6° по 2θ ($0.002 - 0.35 \text{ \AA}^{-1}$). Массовые функции распределения неоднородностей по размерам (МФРНР) рассчитаны согласно [12] в приближении сферической формы неоднородностей. Разностные МФРНР получены вычитанием сигнала МУР матрицы из сигнала композита при условии, что разностный сигнал всюду остается положительным.

Результаты и обсуждения

Гидроксид никеля, формирующийся на поверхности ВПУМ, является рентген аморфным, видимо в силу малых размеров частиц. Это подтверждается отсутствием основных рефлексов (100 и 101) на рентгенограммах композитов (рисунок 1а). Наличие гид-

роксида в НК установлено рентгенфлуоресцентным анализом; (рис. 1б) – наличием в РФЛА-спектрах никеля и отсутствием атомов хлора. РФЛА-спектры для образца ГН/С и ГН/С+УЗ практически идентичны, поэтому на рис. 1б приведен только спектр ГН/С+УЗ.

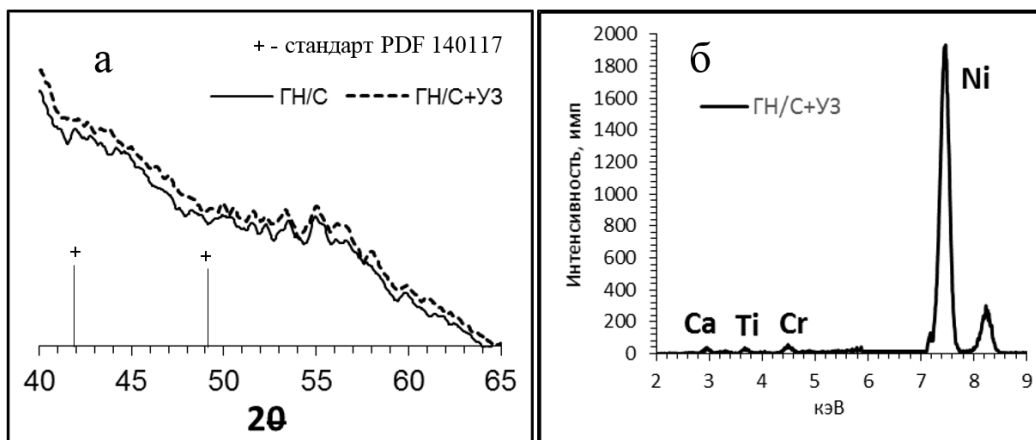


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ГН/С и ГН/С+УЗ (а); РФЛА-спектр образца ГН/С+УЗ (б)

На рис. 2 показаны спектры малоуглового рассеяния образцами рентгеновского излучения. В области длин векторов рассеяния $s < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ спектры для обоих образцов НК довольно похожи на спектр чистой матрицы, однако имеют большую интенсивность, что, скорее всего, является следствием увеличения контраста рассеивающих неоднородностей. Поскольку для образцов композитов наблюдается практически пропорциональное увеличение интенсивности МУР при $s < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, предполагаемое увеличение контраста имеет место для всех неоднородностей размером $d > 6 \text{ нм}$ (что \approx соответствует $s < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$).

В области $s > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ рост интенсивности не столь существенный. При этом положение максимума функции $J(s)s^2$ (в области $s > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$), соответствующего неоднородностям наименьшего размера (менее 5 нм), для полученных образцов заметно смещается в область меньших углов (примерно на 60 %), что указывает на соответствующее увеличение среднего размера самых мелких неоднородностей по сравнению с чистой матрицей. Усиление интенсивности сигнала МУР для образца ГН/С+УЗ по сравнению с образцом ГН/С в области длин векторов $s > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ соответствующих размерам частиц до 5 нм указывает на при-

сутствие в данном образце НК большего числа частиц меньшего размера. Увеличение интенсивности также наблюдается и на МФРНР (рис. 3) в ряду Кемерит \rightarrow ГН/С \rightarrow ГН/С+УЗ.

Анализ функций $Dm(d)$ в нанометровой области (рис. 3а) показывает, что дисперсная структура исследуемых композитов довольно близко «повторяет» структуру чистой матрицы, но с некоторым смещением пиков в сторону больших размеров и усилением интенсивности правого крыла первого пика функции распределения. На разностных функциях распределения (рис. 3б) наблюдается противоположная тенденция: сдвиг положения максимума первого пика в сторону меньших размеров: 3.1 нм, 2.8 нм в ряду ГН/С и ГН/С+УЗ, соответственно.

Заключение

Таким образом, показано, что воздействие ультразвука приводит к формированию большего числа частиц гидроксида с меньшим размером, что может быть применено для получения новых электродных материалов. Проведена оценка размеров частиц гидроксида никеля по методу МУР, что представляется актуальным ввиду рентген аморфности.

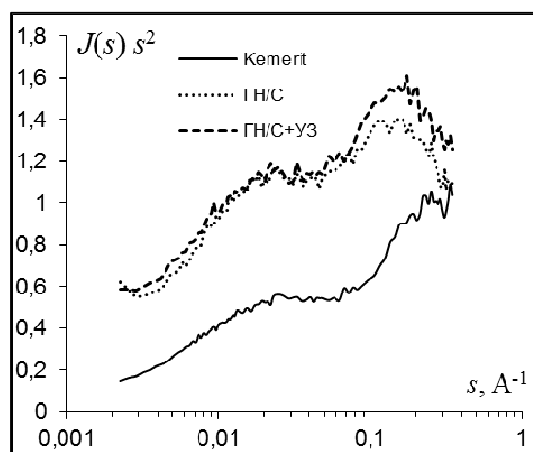


Рис. 2. Исходные спектры МУР (а); разностные МФРНР образцов композитов (б)

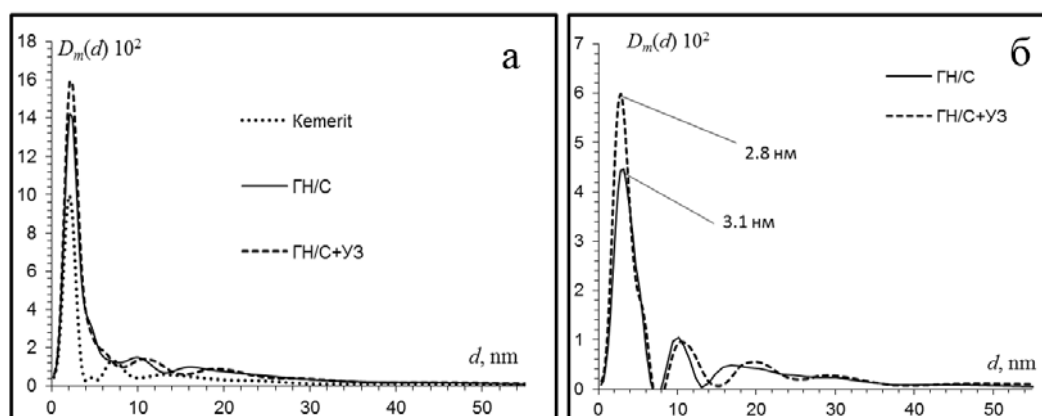


Рис. 3. Массовые функции распределения неоднородностей по размерам: а) композитов и матрицы; б) разностные МФРНР образцов композитов

Литература

- Кузнецов В., Панькина О., Мачковская Н., Шувалов Е., Востриков И. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство // Компоненты и технологии. 2005. № 6. URL: <http://www.kit-e.ru/archive.php?year=2005&number=6> (дата обращения: 05.06.2014).
- Бальшков А. Ионисторы // Электронные компоненты. Украина, 2005. № 11/12. С. 91 – 97.
- Watanabe K., Kikuoka T., Kumagai N. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries // J. Appl. Electrochem. 1995. V. 25. P. 219 – 226.
- Hailiang Wang, Hernan Sanchez Casalongue, Yongye Liang and Hongjie Dai. Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudo capacitor Materials // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 7472 – 7477.
- Chen S., Zhu J. W., Wang X. One-step synthesis of graphene-cobalt hydroxide nanocomposites and their electrochemical properties // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114 P. 11829 – 11834.
- Sheng Chen and etc. Graphene Oxide MnO₂ Nanocomposites for Super capacitors // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2822 – 2830.
- Wen-Jia and etc. Electrode position and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different substrates for super capacitors // Micro porous and Mesoporous Materials. 2009. V. 117. P. 55 – 60.
- Котов Л. Н., Носов Л. С. Переориентация намагниченности воднодисперсных частиц и отклик на импульс поля // ЖТФ. 2005. Т. 75 № 10. С. 55 – 60.
- Багдасарова К. А. Металл-углеродные магнитные нанокompозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2008.
- Воропай А. Н., Колмыков Р. П., Манина Т. С., Барнаков Ч. Н., Иванов А. В., Самаров А. В. Получение Ni/С композита и исследование особенностей его формирования на пористом углеродном носителе // Вестник КемГУ, 2013. № 3. Т. 3. С. 66 – 69.
- Заявка на патент РФ № 201405027/20(008045) от 11.02.2014 г. Способ получения мезопористого углеродного материала / Ч. Н. Барнаков, А. В. Самаров, Г. П. Хохлова, А. П. Козлов, З. Р. Исмагилов.

12. Додонов В. Г. Применение методов рентгеновской дифракции для исследования структуры микрокластеров в конденсированных средах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово, 2000.

Информация об авторах:

Воропай Александр Николаевич – аспирант Института углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Кемерово, 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.

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.

Самаров Александр Владимирович – инженер-технолог лаборатории высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, г. Кемерово, sav335@yandex.ru.

Alexander V. Samarov – Candidate of Chemistry, Research Associate at the Laboratory of High Temperature Processes of Carbon Materials and Coal Chemistry, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.