

УДК 661.874

*В. Л. Коваленко, В. А. Коток, А. А. Бурков,
Б. А. Ананченко, А. С. Сыкчин, И. А. Мудрый*

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРА ИСХОДНОГО ВЕЩЕСТВА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ДВУХСТУПЕНЧАТЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ

В работе рассмотрено влияние способа приготовления перхлората никеля, как прекурсора, на электрохимические, структурные и морфологические свойства гидроксида никеля, получаемого высокотемпературным двухступенчатым синтезом. Синтез прекурсора включал стадии получения основного карбоната никеля, его растворения в растворе хлорной кислоты и упаривания полученного раствора до необходимой концентрации. Выявлено протекание процесса гидролиза перхлората никеля в процессе упаривания. Для предотвращения гидролиза было предложено упаривание под вакуумом и упаривание при атмосферном давлении подкисленного раствора. наилучшие электрохимические характеристики имеют образцы гидроксида никеля, синтезированные из раствора прекурсора, упаренного при подкислении.

Ключевые слова: гидроксид никеля, двухступенчатый высокотемпературный синтез, гидролиз, суперконденсатор, удельная емкость.

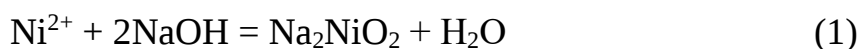
Гибридные суперконденсаторы в настоящее время широко используются как источники энергии электромобилей, различных электродвигателей, особенно для их запуска, для источников выделяются гибридные суперконденсаторы с окисноникелевым электродом. К активным материалам таких фарадеевских электродов предъявляются специальные требования [2, 3]. На свойства гидроксида никеля существенное влияние оказывает способ его

синтеза [4]. В [5] предложено получение «псевдо-простых» частиц гидроксида никеля методом высокотемпературного двухступенчатого синтеза. В качестве исходного вещества используется перхлорат никеля. Однако перхлорат никеля является очень дорогим и дефицитным веществом. Поэтому при переходе от лабораторных условий к производству необходимо перейти от использования кристаллического перхлората никеля к получению раствора перхлората никеля из более доступных материалов. При этом для получения необходимой высокой концентрации раствор нужно упаривать, что может привести к гидролизу.

Целью работы является исследование физико-химических и электрохимических свойств гидроксида никеля, полученного двухступенчатым высокотемпературным синтезом из прекурсора с различной степенью гидролиза иона Ni^{2+} .

Методика экспериментов. Получение гидроксида никеля велось двухступенчатым высокотемпературным синтезом. Обычный высокотемпературный синтез [5] (синтез «Монпелье») проходит в две стадии:

1) *Синтез прекурсора.* При добавлении к горячему (170°C) концентрированному раствору гидроксида натрия по каплям при постоянном перемешивании концентрированный раствор перхлората никеля образуется никелат натрия. После добавления раствор непрерывно перемешивался при 140°C в течении 24 часов:



2) *Гидролиз.* После стадии синтеза маточный раствор удалялся из реакционного тefлонового стакана и сливался в большой объём холодной воды, выдерживался в течение 24 часов. Такой процесс был назван Холодным гидролизом [6]. После удаления маточного раствора в реакционный стакан добавлялась вода и потом перемешивалась при 170°C в течении 24 часов (Горячий гидролиз) [6]:



Полученные осадки отфильтровывались от раствора, промывались дистиллированной водой до нейтрального pH и сушились при $t=90^{\circ}\text{C}$

Нами было получено 6 образцов порошков гидроксида: «кислый горячий», «кислый холодный», «вакуумный горячий», «вакуумный холодный», «обычный горячий», «обычный холодный».

Полученные образцы изучались следующими методами: сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией, дериватографией, дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовым анализом. Электрохимические свойства изучались гальваностатическим зарядно-разрядным циклированием. Снятие зарядно-разрядных кривых в режиме суперконденсатора производилось в стандартной ячейке ЯСЭ-2. Рабочий электрод – намазной: на пеноникелевую основу наносится активная масса (83,0% образец гидроксида никеля, 16% графит, 1,0% ПТФЭ). Противоелектрод – никелевая сетка. Электрод сравнения – хлорсеребряный с промежуточной ёмкостью, содержащей 6 М раствор КОН. Рабочий электролит – 6 М раствор КОН. Заряд-разряд проводили при $i = 10, 20, 40, 80$ и 120 мА/см^2 по 5 циклов, рассчитывали удельные разрядные ёмкости в $\text{мА}\cdot\text{час/г}$ и Ф/г .

Обсуждение результатов. *Рентгенофазовый анализ.* Рентгенофазовый анализ показал, что образцы, полученные горячим гидролизом, являются высококристаллической β -модификацией гидроксида никеля, однако на рентгенограммах выявлено наличие рентгеноаморфной составляющей. Кристалличность в ряду «обычный-вакуумный-кислый» снижается (рис. 1).

Дифференциально-сканирующая калориметрия. Рассмотрение результатов ДСК выявило следующую закономерность. В ряду образцов «обычный-вакуумный-кислый» как для холодного, так и для горячего гидролиза растёт температура распада и удельная мощность необходимая для распада решётки, а так же тепловой эффект реакции. Исключение составляет образец вакуумный холодный, который имеет несколько более низкую мощность. Это

говорит о том, что в указанном ряду увеличивается стабильность решётки гидроксида никеля (рис. 2).

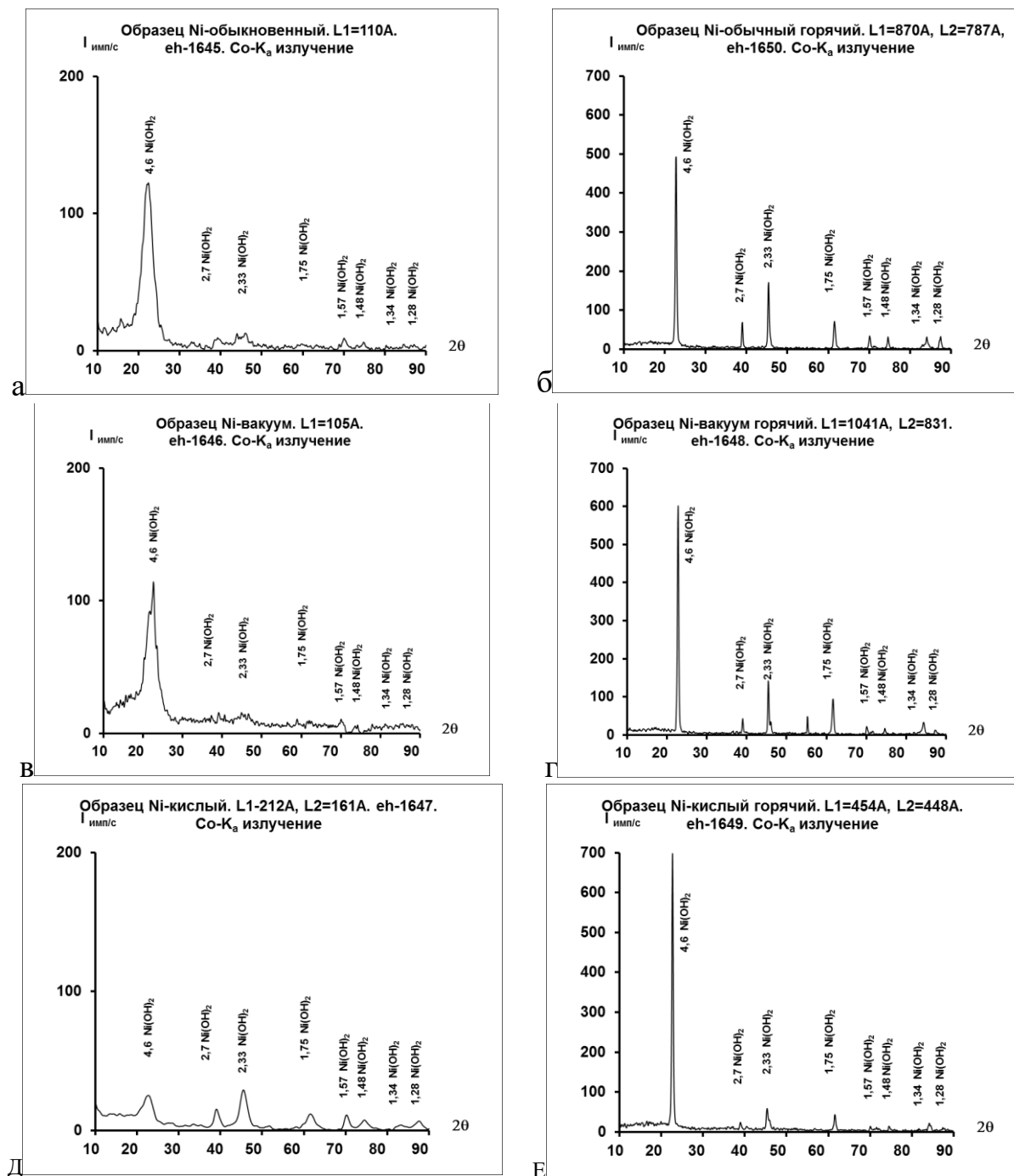


Рис. 1. РФА образцов: а – обычный холодный; б – обычный горячий; в – вакуумный холодный, г – вакуумный горячий, д – кислый холодный, е – кислый горячий

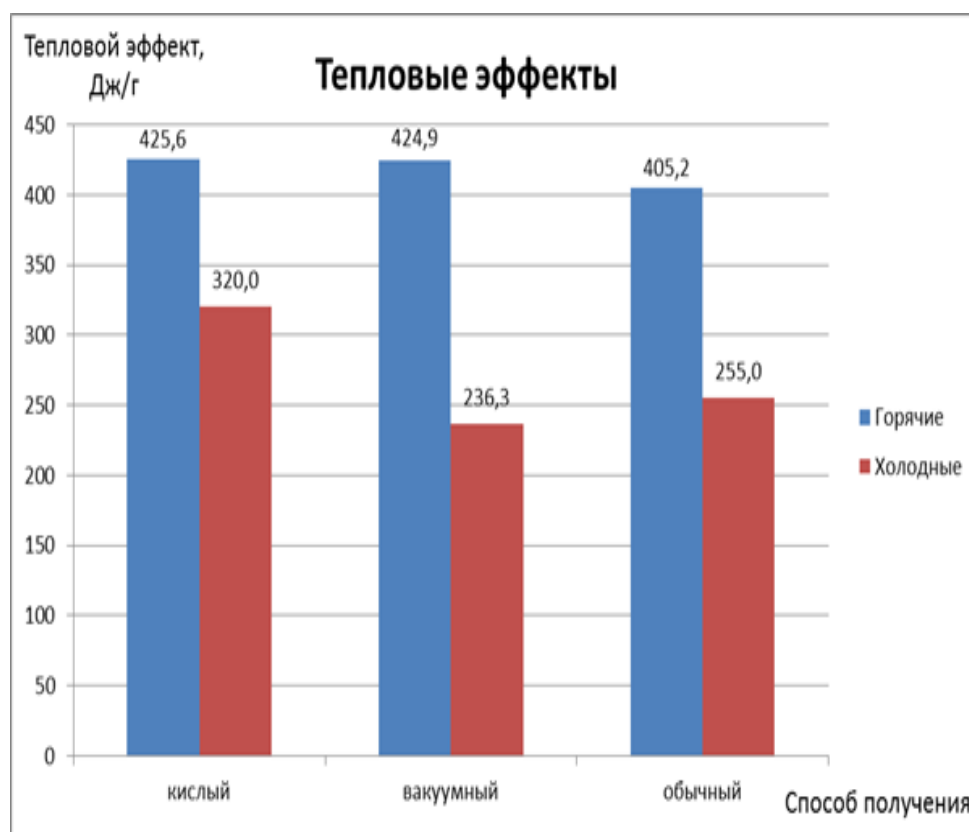


Рис. 2. Тепловые эффекты для различных видов образцов

Сканирующая электронная микроскопия. Метод основан на том, что предполагается, что синтезируется "псевдопростые" кристаллы фрактальной геометрии. По результатам СЭМ показано, что образующиеся при горячем гидролизе частицы являются агломератами, состоящие из сросшихся под углом тонких гексагональных частиц, что впоследствии дает высокую удельную ёмкость при заряде-разряде в суперконденсаторном режиме на высоких плотностях тока. Увеличение содержания труднорастворимого осадка в ряду кислый-вакуумный-обычный ведёт к увеличению агломератов и формированию большего количества сфероидных частиц. При холодном гидролизе частицы представлены более толстыми гексагональной симметрии. При увеличении содержания осадка труднорастворимых соединений никеля в прекурсор происходит переход от мелких гексагонально-сфероидных частиц к крупным гексагональным частицам, сросшихся плоскостями, через формирование сильно дефектных частиц (рис. 3).

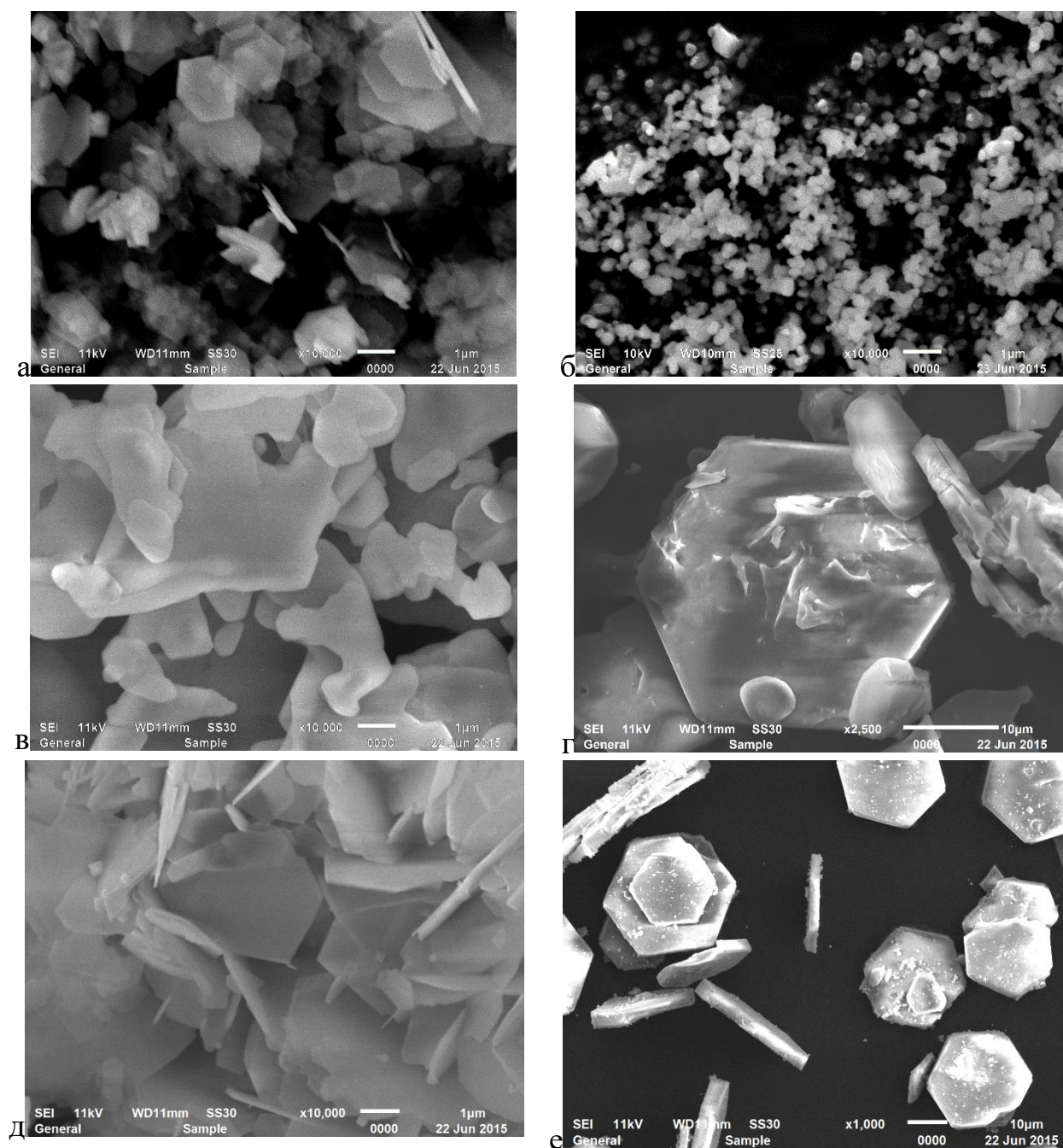
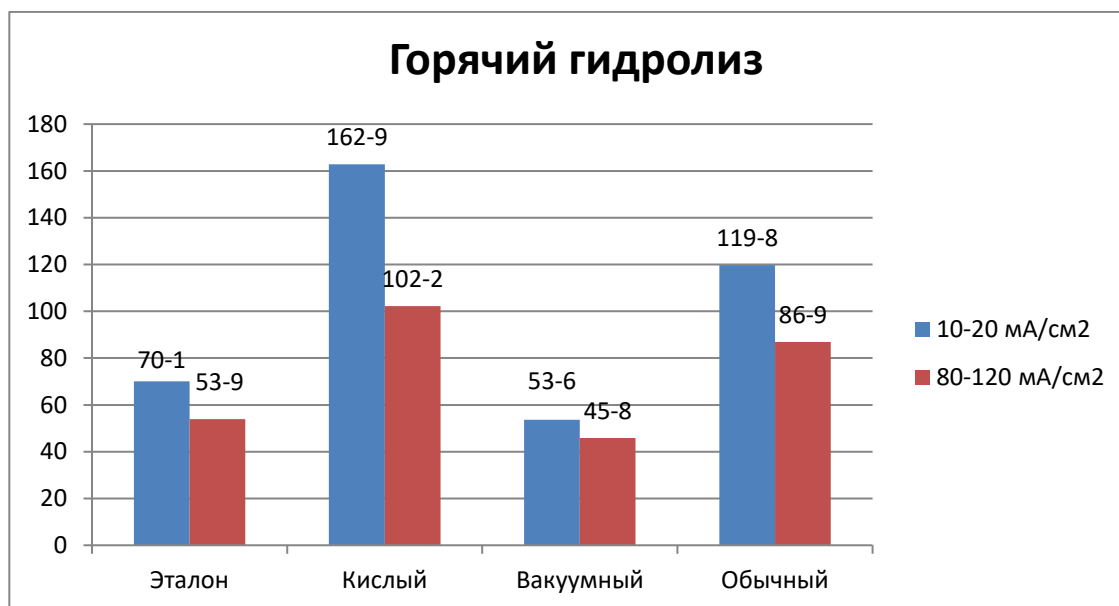
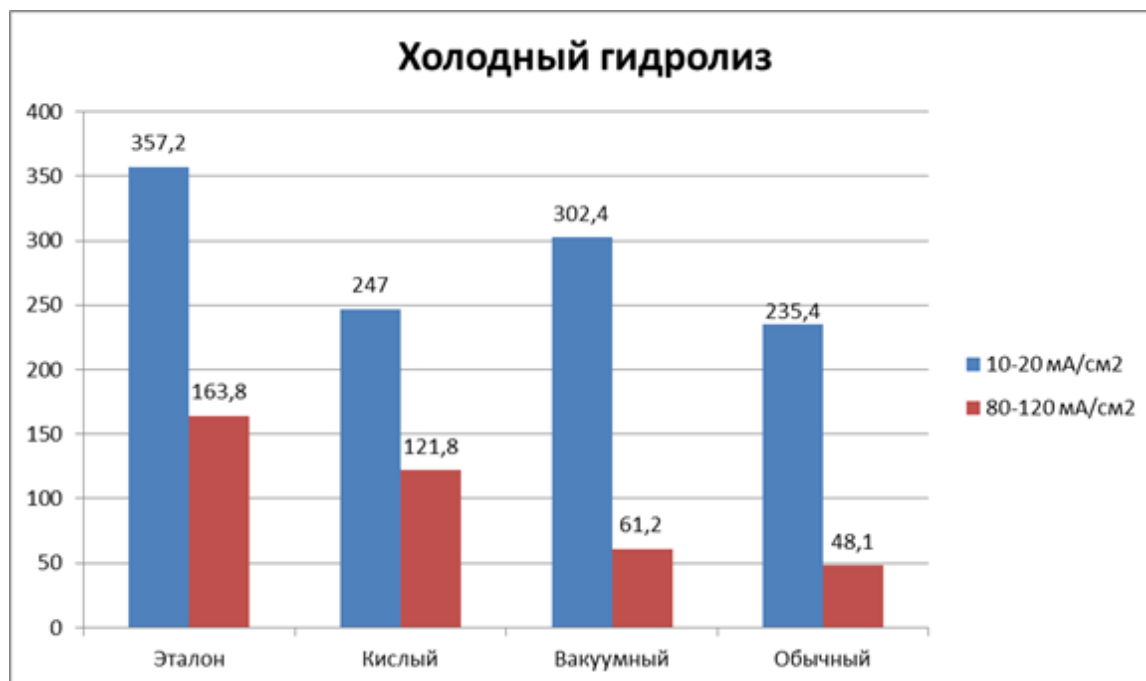


Рис. 3. Изображение СЭМ образцов: а – кислый горячий; б – кислый холодный; в – вакуумный горячий; г – вакуумный холодный; д – обычный горячий; е – обычный холодный

Удельные ёмкости образцов, полученные гальваностатическим зарядно-разрядным циклированием приведены на рис. 4.



а



б

Рис. 4. Удельная емкость исследуемых образцов, а – полученных горячим гидролизом, б – полученных холодным гидролизом (Ф/г)

По результатам зарядно-разрядного циклирования в режиме суперконденсатора оценка влияния условий приготовления показала, что для образцов, полученных холодным гидролизом, усиление степени гидролиза исходного раствора в ряду «эталон – вакуумный – обычный» приводит к

снижению ёмкости как при низких плотностях тока (357 – 302 – 235 Ф/г соответственно), так и при высоких плотностях тока (163,8 – 61,2 – 48,1 Ф/г соответственно). При этом потеря ёмкости при увеличении плотности тока циклирования тем выше, чем сильнее гидролизовался катион никеля в исходном растворе. Вероятно, это связано с тем, что синтез никелата натрия происходит как с участием раствора, так и твёрдофазно с участием малорастворимого продукта гидролиза. Введение свободной кислоты в исходный раствор снижает удельную ёмкость на малых плотностях тока до 247 Ф/г, но существенно снизилась потеря ёмкости с ростом плотности тока циклирования.

Для образцов, полученных горячим гидролизом, не выявлена четкая зависимость удельной ёмкости от степени гидролиза катиона никеля в исходном растворе. Для образца «вакуумный» (малая степень гидролиза) удельная ёмкость падает с 70 (эталон) до 54 Ф/г, при этом потеря ёмкости при росте плотности тока резко уменьшается. Однако, при повышении степени гидролиза (образец «обычный»), удельная ёмкость растёт до 120 Ф/г. Возможно это связано с частичным дефектированием решетки гидроксида. Введение же кислоты в исходный раствор резко увеличивает удельную ёмкость до 163 Ф/г.

Анализ приведенных данных позволяет сделать следующие выводы.

- 1) При приготовлении раствора исходного вещества (перхлората никеля) из легкодоступных и более дешевых веществ (кальцинированная сода, сульфат никеля, хлорная кислота) был выявлен гидролиз катиона никеля с образованием осадка. Этот гидролиз происходит в момент упаривания, и его необходимо подавлять. Это возможно достичь тремя путями:

- проводить выпаривание концентрированных растворов исходного вещества;
- вводить небольшое количество свободной HClO_4 ;
- проводить упаривание при более низкой температуре (упаривание под вакуумом);

- 2) Для применения в мощных аккумуляторах целесообразно использовать $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученный холодным гидролизом. Для использования в мощных суперконденсаторах – гидроксид никеля, полученный горячим гидролизом.
- 3) При использовании синтеза «Днепр», т. е. введении перхлоратов других металлов в раствор исходного вещества, необходимо использовать только «кислый» метод приготовления.

Список литературы

1. *Шурыгина В.* Суперконденсаторы // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2009. № 7. С. 10.
2. *Simon P., Gogotsi Yu.* Materials for electrochemical capacitors // Nature Materials. 2008. V. 7. Is. 11. P. 845–854.
3. *Andrew Burke* R&D. considerations for the performance and application of electrochemical capacitors // Electrochemical Acta. 2007. № 53. P. 1083–1091.
4. *Kovalenko V., Kotok V., Bolotin A.* Definition of factors influencing on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrochemical characteristics for supercapacitors // East.-Eur. J. Enterp. Technol. 2016. № 5/6(83). P. 17–22.
5. *Gourrier L.* Characterization of Unusually Large “Pseudo-Single Crystal” of β -Nickel Hydroxide / *L. Gourrier, S. Deabate, T. Michel, M. Paillet, P. Hermet, Jean-Louis Bantignies, F. Henn* // The Journal of Physical Chemistry. 2009. P. 1103–1117.
6. *Kovalenko V. L.* Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications / *V. L. Kovalenko, V. A. Kotok, A. A. Sykchin, I. A. Mudryi, B. A. Ananchenko, A. A. Burkov, V. A. Sololov, S. Deabate, A. Mehdi, J.-L. Bantignies, F. Henn* // J Solid State Electrochem. 2017. № 21. P. 683–691.

КОВАЛЕНКО Вадим Леонидович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: vadimchem@gmail.com

КОТОК Валерий Анатоліевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: valeriy_e-ch@ukr.net

БУРКОВ Андрей Алексеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: andrey_burkov@mail.ru

АНАНЧЕНКО Борис Александрович – ассистент кафедры неорганической и физической химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: forestgu@rambler.ru

СЫКЧИН Алексей Сергеевич – магистрант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: vadimchem@gmail.com

МУДРЫЙ Иван Александрович – магистрант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: ia_mudry@vyatsu.ru