

12,18

Синтез полых углеродных наноболочек и их применение для суперконденсаторов

© Г.А. Рудаков¹, А.В. Сосунов^{1,¶}, Р.С. Пономарев¹, В.К. Хеннер¹, Md. Shamin Reza², Gamini Sumanasekera²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Department of Physics and Astronomy, University of Louisville, Louisville, United States

¶ E-mail: alexeisosunov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2017 г.)

Работа посвящена исследованию особенностей синтеза, описанию структуры и применению полых углеродных наноболочек размером 3–5 nm. Синтез полых углеродных наноболочек проводили методом термоллиза смеси ацетата никеля и лимонной кислоты в температурном интервале 500–700°C. В ходе химической реакции происходит образование зародышей никеля размером ~ 3–5 nm, отделенных друг от друга углеродными слоями. При температуре отжига 600°C образуется наиболее упорядоченная, плотно-упакованная структура, равномерно распределенная по всему объему образца. В результате вытравливания никеля азотной кислотой были получены полые углеродные наноболочки с высокой удельной площадью поверхности (~ 1200 m²/g) и однородной структурой. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что графеноподобная структура углеродных наноболочек до и после вытравливания никеля сохраняется, а их дефектность не увеличивается, что позволяет подвергать их новой обработке (функционализации) с целью получения дополнительных физических свойств. Полученные углеродные наноболочки использовали в качестве активного материала электродов для суперконденсатора. Проведенные электрохимические измерения показали, что удельная емкость суперконденсатора не опускается ниже 100 F/g при плотности тока 600 mA/g после 800 циклов зарядки/разрядки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-42-590271) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (грант № 0033507).

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45304.127

1. Введение

Углерод может существовать в различных аллотропных модификациях и обладать набором уникальных физических свойств. Разнообразие модификаций углерода обусловлено его способностью иметь химические связи разных типов.

Углеродные материалы широко применяются в медицине, химии и энергетике [1]. Возможности применения в разных областях науки и техники привели к необходимости исследования структуры, физических и химических свойств углеродных материалов [2–4]. Известно, что углерод с графитовой структурой, где хорошо развита кристаллическая фаза, имеет ряд преимуществ по сравнению с аморфным углеродом из-за высокой электрической проводимости, термической стабильности и слабого окисления [5].

В последние годы значительный успех был достигнут в получении сферических графитовых наноматериалов. Данный класс наноматериалов включает в себя фуллерены и углеродные наноболочки (УНО), однако фуллерены в отличие от УНО существуют главным образом в виде отдельных наноструктур. Графитовые УНО образуют трехмерную пеноподобную структуру с большой удельной площадью поверхности. Таким образом, УНО наиболее предпочтительны для применения

в доставке лекарственных препаратов [6–8], разделении газов [9], в топливных элементах [10–12] и для очистки воды [13]. Наиболее перспективно применение УНО в качестве материала для изготовления электродов в суперконденсаторах и литий-ионных батареях высокой емкости, которые демонстрируют стабильность характеристик при многократной перезарядке [14–18].

Существуют разные методы получения углеродных наноматериалов (нанотрубок, наносфер, нановолокон, наночастиц), такие как лазерное испарение [19–22], химическое осаждение из газовой фазы [23,24], электродуговой разряд [25]. Однако в большинстве своем эти методы довольно сложны и не всегда позволяют получать наноматериал с высокой удельной площадью поверхности, что является крайне важным для его применения в качестве электродов для суперконденсаторов и литий-ионных батарей. В настоящей работе мы использовали метод термоллиза [17,26–29], который является простым и эффективным способом получения УНО.

Целью данной работы является синтез УНО методом термоллиза смеси ацетата никеля и лимонной кислоты, поиск наиболее оптимальной температуры отжига для получения УНО с высокой степенью однородности и стабильности свойств, а также исследование возможности использования их в качестве материала для суперконденсаторов, аккумуляторов и батарей.

2. Изготовление образцов

Наночастицы никеля и УНО были синтезированы методом термолитиза. Сначала подготавливали водный раствор из смеси порошков тетрагидрата ацетата никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ производства Sigma-Aldrich и лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в равных массовых пропорциях. Далее подготовленный водный раствор высушивали в сушильном шкафу при 90°C 10–15 h до полного испарения воды. Затем получившийся порошок помещали в керамический тигель и отжигали в трубчатой печи с непрерывным потоком азота (скорость потока $70\text{--}80\text{ cm}^3/\text{min}$). Три различных образца были получены с помощью отжига при 500 , 600 и 700°C в течение 10 min, скорость нагрева печи $50^\circ\text{C}/\text{min}$. После отжига образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры, чтобы избежать возможного окисления. Данный метод позволяет получить массив наночастиц никеля, окруженных определенным количеством слоев УНО. После отжига образцы обрабатывали в 70%-ном растворе азотной кислоты при 80°C в течение 8–10 h для удаления никеля. Далее образцы промывали этанолом, а затем дистиллированной водой.

3. Методы исследования

Микроструктуру полученных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ZEISS Supra 35 EVO при ускоряющем напряжении 5–20 kV. В качестве датчика использовали специализированный высокоразрешающий детектор InLens. Состав и наноструктура синтезируемых образцов были охарактеризованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI F20 Tecnai с возможностью энерго-дисперсионного рентгеновского анализа и сканирования поверхности. В качестве источника электронов использовали полевую эмиссионную пушку. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 200 kV. Удельная площадь поверхности была определена методом Брунауэра, Эммета и Теллера с использованием Micromeritics TriStar 3000. Структуру углеродных слоев до и после вытравливания никеля изучали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием He–Ne лазера в спектральном диапазоне $800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, работающем на длине волны 632 nm (Renishaw inVia Raman system).

4. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты ПЭМ образцов, полученных в температурном интервале $500\text{--}700^\circ\text{C}$. При температуре отжига 500°C образуется массив сферических наночастиц углерод/никель диаметром $\sim 3\text{--}5\text{ nm}$. Видно, что никелевые наночастицы покрыты ультратонкими УНО, представляющими собой графитовый слой, который отделяет одну наночастицу от другой.

Элементный состав образцов

Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Состав образцов до травления		
	Элемент	Wt%	At%
500	C	10	35
	O	1	3
	Ni	89	62
600	C	41	75
	O	3	4
	Ni	56	21
700	C	71	87
	O	7	7
	Ni	22	6

Однако наноструктура в целом не выглядит однородной и плотноупакованной, так как имеются вакансии никеля и пустоты (поры). При температуре отжига 600°C образуется массив наночастиц углерод/никель диаметром $\sim 3\text{--}5\text{ nm}$, но наноструктура уже более однородная, стабильная и плотноупакованная по всему объему образца. При повышении температуры синтеза до 700°C появляются более крупные наночастицы никеля размером $20\text{--}50\text{ nm}$, покрытые толстым слоем УНО из 10–20 слоев, т.е. с повышением температуры никелю энергетически выгодно агломерироваться, образуя наночастицу с гораздо большими диаметром и количеством углеродных слоев. Оставшийся объем заполняется углеродом.

Структурные особенности, связанные с температурной обработкой, отражены и в электронограммах (рис. 1). При 700°C на электронограмме кроме кольцевых непрерывных полос появляются еще дополнительные дифракционные пятна, что свидетельствует о росте размера наночастиц, чего не наблюдается при более низких температурах отжига. В таблице представлены результаты элементного состава полученных образцов. Заметна следующая тенденция: с ростом температуры доля никеля сокращается, а для углерода увеличивается. Эти данные хорошо согласуются с тем, что с ростом температуры происходит формирование крупных наночастиц никеля, окруженных большим количеством слоев УНО.

На рис. 2 представлены результаты СЭМ образцов, отожженных в температурном интервале $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Отчетливо наблюдаются стержни, состоящие из наночастиц углерод/никель для всех образцов, что мы и наблюдали при среднем увеличении (50 nm) на ПЭМ (рис. 1). Толщина этих стержней колеблется в диапазоне $400\text{--}700\text{ nm}$. Такие материалы в виде стержней на основе углерода могут применяться для наноконденсаторов [30]. На рис. 2, с отчетливо наблюдаются белые точки на поверхности образца. Это наночастицы углерод/никель размером $50\text{--}100\text{ nm}$.

Образцы, полученные при 600°C , использовали для получения полых УНО. Морфология и структура полу-

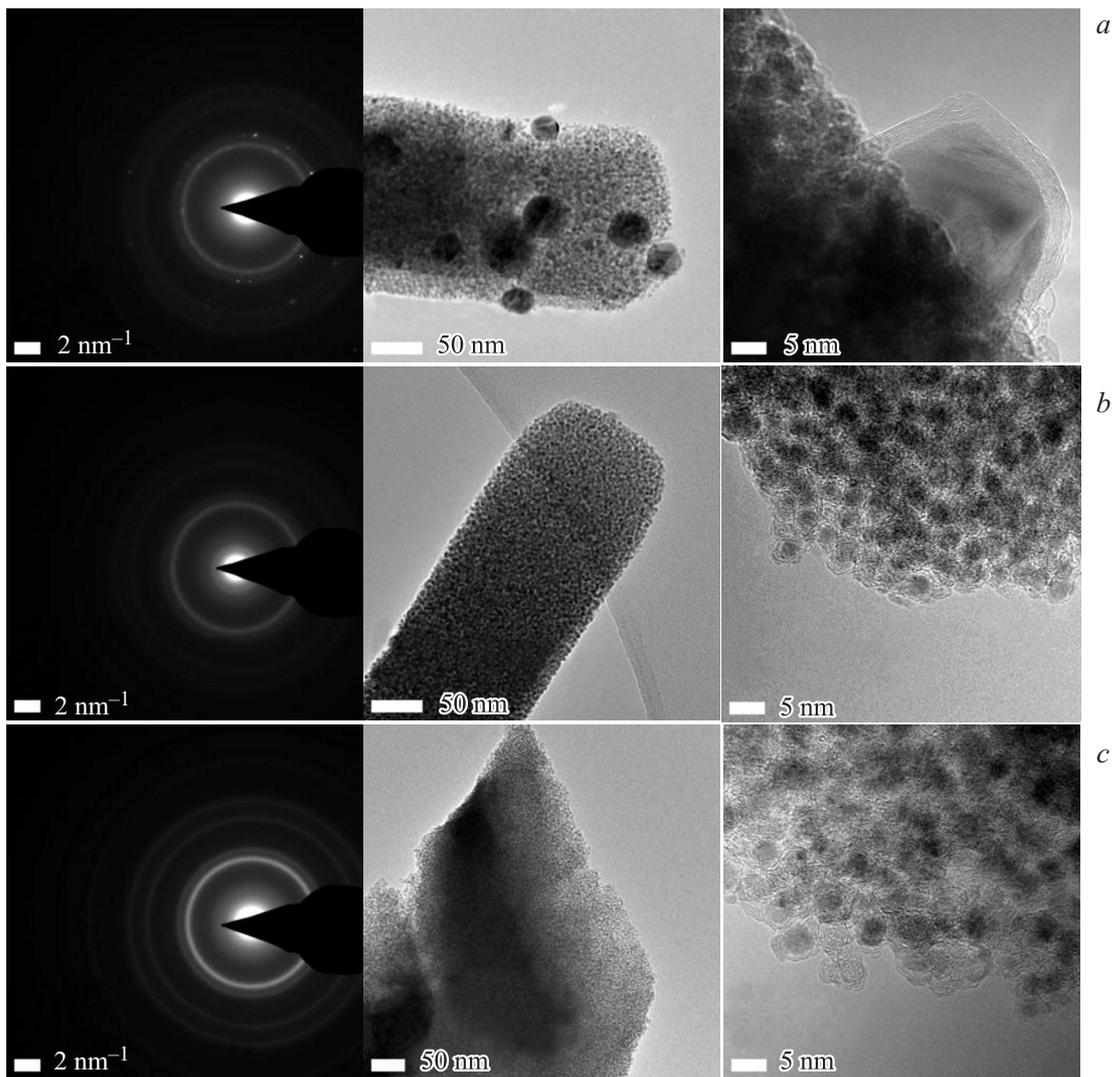


Рис. 1. Результаты ПЭМ для образцов, отожженных при 500 (a), 600 (b), 700°C (c). Для каждого образца представлены результаты при среднем и сверхвысоком увеличении, а также результаты дифракции электронов с выбранной области.

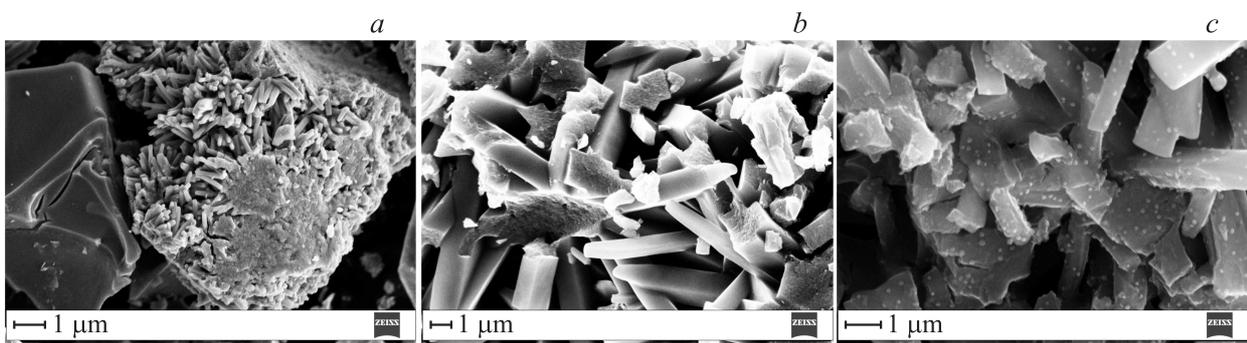


Рис. 2. Микроструктура образцов, отожженных при 500 (a), 600 (b), 700°C (c).

ченных УНО представлены на рис. 3. Образец состоит из большого массива полых УНО диаметром 2–3 нм, равномерно распределенных по всему объему образца. Элементный анализ УНО после травления образцов в

азотной кислоте показал отсутствие никеля, а соотношение кислород/углерод составило 1:10. УНО имеют 2–3 углеродных слоя с кислородными дефектами и образуют трехмерную структуру. Определена удельная

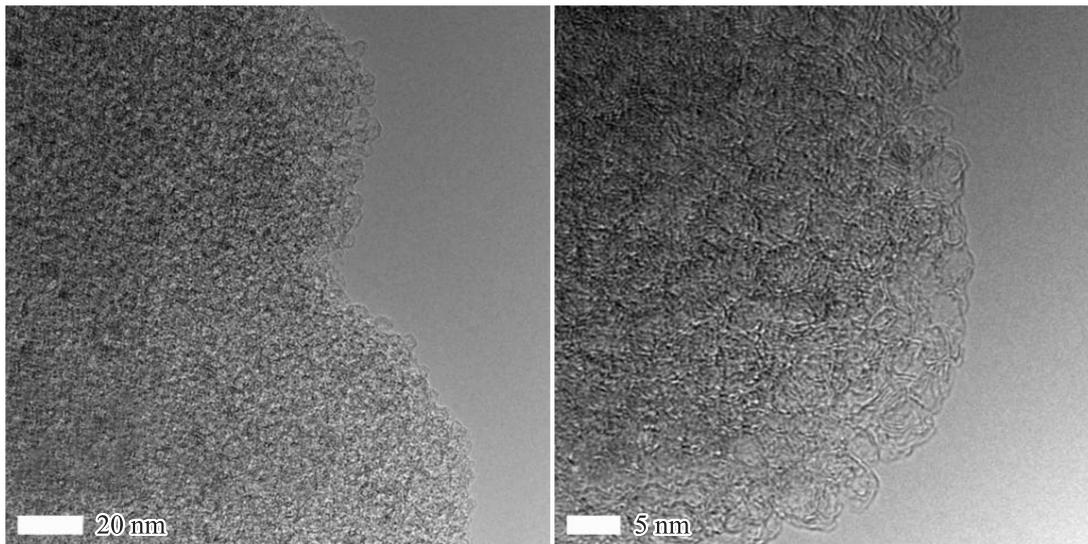


Рис. 3. Морфология и наноструктура полых УНО после удаления никеля для образца, полученного при 600°C.

площадь поверхности образца методом Брунауэра, Эммета и Теллера ($\sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$), что подтверждает высокую пористость структуры материала.

Изучение структуры синтезируемых образцов при различных температурах отжига до и после удаления никеля производили методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 4). Образцы имеют графеноподобную структуру как до, так и после удаления никеля, т.е. структура образцов сохраняется после травления, при этом температура отжига не оказывает сильного влияния на эти процессы. Данный факт позволяет проводить дополнительную обработку образцов, например функционализацию [31,32] в различных атмосферах. Спектр состоит из четырех основных полос, ~ 1300 (D пик), 1600 (G пик), 2700 (2D пик) и 2900 (D+G пик) cm^{-1} . Первым наиболее интенсивным является D пик, который изначально имел смысл наличия алмазоподобной структуры в конфигурации sp^3 [33], однако позднее было установлено, что в графитовых структурах D пик характеризует степень неупорядоченности [34], вызванной конечными размерами кристаллитов и дефектов. Следующим наиболее интенсивным является G пик. G группа возникает из-за растяжения связи C–C в графитовых материалах и является общей для всех систем sp^2 углерода (режим E_{2g} в Г-точке) [33–36]. Все виды sp^2 углеродных материалов демонстрируют полосы в диапазоне $2500\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния. 2D полоса комбинационного рассеяния — это полоса второго порядка D пика [34], которая сильно зависит от частоты лазерного возбуждения энергии и в большинстве случаев указывает на существование графеновых структур. Ширина этого пика связана с наличием нескольких прилегающих друг к другу слоев графена [37]. Такую конфигурацию мы и получили для полых УНО. Пик D+G также характеризует

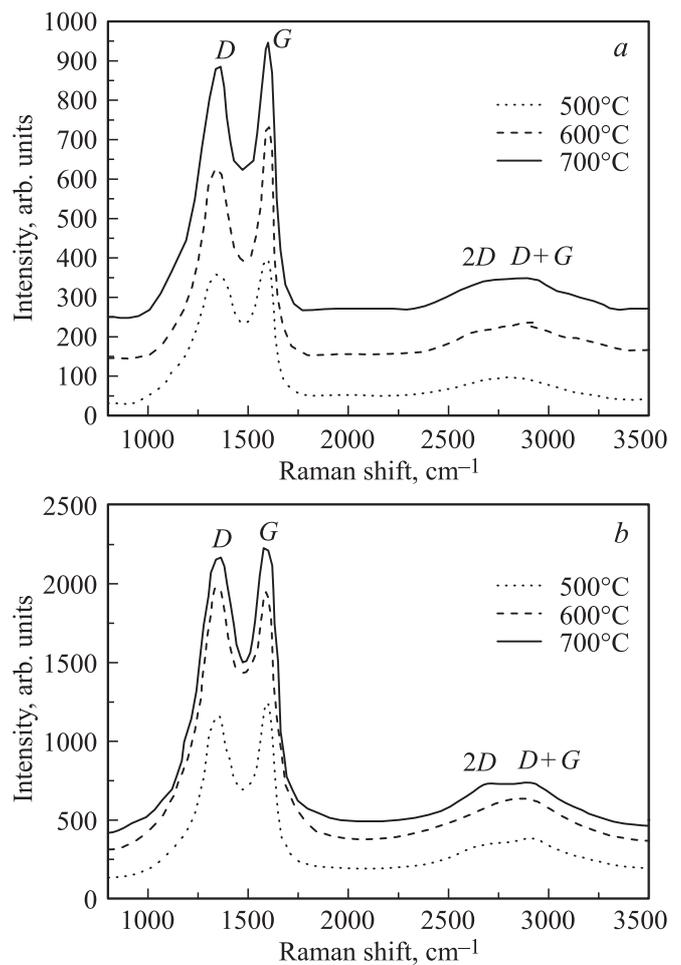


Рис. 4. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света для образцов, полученных при различной температуре отжига до и после удаления никеля до травления (а), после травления (б).

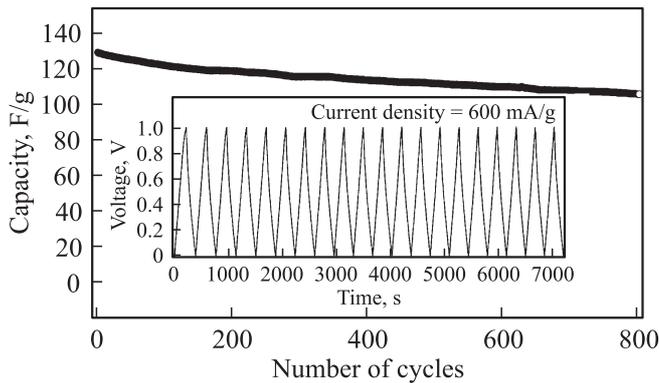


Рис. 5. Циклические характеристики производительности суперконденсатора при плотности тока 600 мА/г для первых 800 циклов. Соответствующие гальваностатические кривые заряд/разряд показаны на вставке (для удобства показаны только начальные 20 циклов).

разупорядочение структуры, наличие дефектов, однако в работах [36,37] сообщалось о валентных sp^2 и sp^3 колебаниях С–Н.

Электрохимические измерения проводили на основе полученных при 600°C УНО для оценки производительности предложенных нами суперконденсаторов. Электроды были изготовлены следующим образом: 90 wt.% УНО с 2 wt.% тефлонированной ацетиленовой сажи (ТАВ) и 8% поливинилиденфторида (PVDF) помещали в раствор N-метил-2-пирролидона (NMP). Хорошо перемешанную суспензию наносили на алюминиевую фольгу, а затем высушивали при 180°C в течение 3 h в вакууме. Суперконденсатор был испытан с использованием 6M раствора КОН в качестве электролита. Роль сепаратора выполняла целлюлоза, пропитанная КОН. На рис. 5 показаны результаты измерения характеристик суперконденсатора с полной зарядкой и разрядкой от 0 до 1.0 В при плотности тока 600 мА/г. Для электриче-

ской двухслойной емкости характерно почти линейное отношение напряжение/время. Существует небольшое искажение кривых, предположительно, вызванное псевдоемкостью функциональных групп. Удельную емкость электродов рассчитывали по формуле

$$C = \frac{4I\Delta t}{m\Delta V},$$

где I , Δt , m и ΔV — приложенный ток, время разряда, общая масса активного материала и изменение напряжения соответственно. Емкость первого цикла составляет 130 F/g с деградацией на 23% после 800 циклов (рис. 5). На рис. 6 показано сравнение производительности суперконденсаторов при изменении плотности тока 300, 600 мА/г, 1.5 и 3 А/г. Даже при самой высокой плотности тока 3 А/г суперконденсатор сохраняет удельную емкость ~ 120 F/g. Полученный образец суперконденсатора показывает хорошие характеристики и может быть использован в достаточно мощных устройствах.

5. Заключение

Методом термолитиза смеси ацетата никеля и лимонной кислоты получены дисперсные наночастицы углерод/никель размером 3–5 nm в температурном интервале 500–700°C. При 600°C структура является наиболее однородной, стабильной и плотноупакованной по всему объему образца. Методом СЭМ показано наличие наностержней на поверхности образцов. С помощью изменения температуры синтеза можно управлять размером наночастиц.

Получены полые УНО, которые сохраняют свою структуру и свойства после удаления никеля, что позволит подвергать их новой обработке с целью придания дополнительных физических свойств. УНО производили из образцов, сформированных при 600°C. Удельная площадь поверхности составила ~ 1200 м²/г.

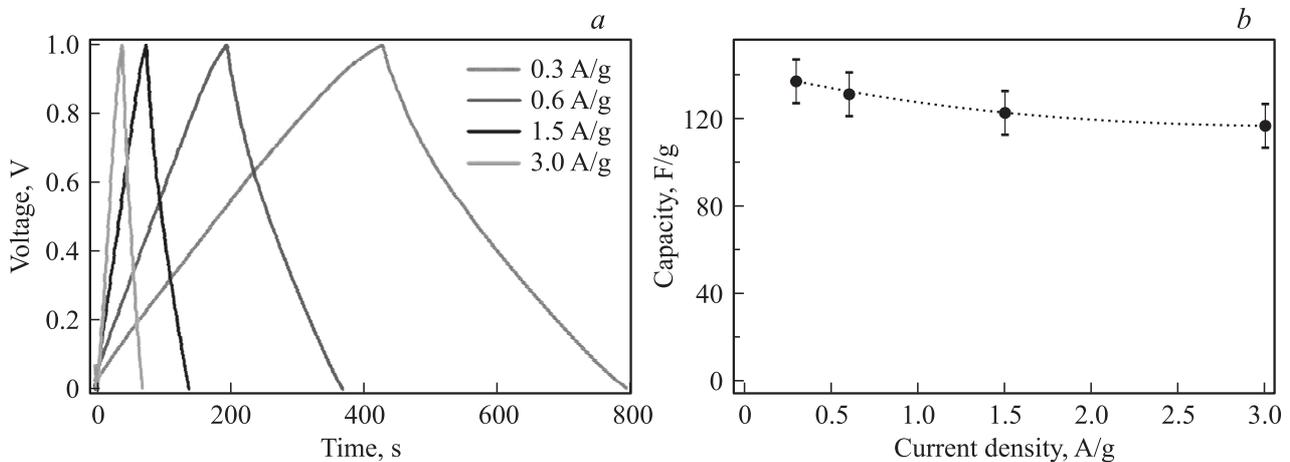


Рис. 6. Гальваностатические кривые заряда/разряда при переменных плотностях тока 300, 600 мА/г, 1.5 и 3 А/г (a) и соответствующая им удельная емкость (b).

Полученные при 600°C углеродные наноболочки были протестированы в качестве электродов для суперконденсатора. Электрохимические измерения показали, что удельная емкость первого цикла составила 130 F/g, а по истечении 800 циклов деградация составила 23% от первоначальной.

Список литературы

- [1] H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso. Introduction to Carbon Technology. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones, Alicante. Spain (1997). P. 672.
- [2] C.N.R. Rao, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath. Chem. Phys. Chem. **2**, 78 (2001).
- [3] H. Dai. Surf. Sci. **500**, 218 (2002).
- [4] V.N. Popov. Mater. Sci. Eng. **R43**, 61 (2004).
- [5] B. El Hamaoui, L. Zhi, J. Wu, U. Kolb, K. Mullen. Adv. Mater. **17**, 2957 (2005).
- [6] A. Vinu, M. Miyahara, T. Mori, K. Ariga. J. Porous Mater. **13**, 379 (2006).
- [7] M. Hartmann, A. Vinu, G. Chandrasekar. Chem. Mater. **17**, 829 (2005).
- [8] A. Vinu, C. Streb, V. Murugesan, M. Hartmann. J. Phys. Chem. B **107**, 8297 (2003).
- [9] W. Wang, D. Yuan. Sci. Rep. **4**, 5711 (2014).
- [10] J.N. Wang, L. Zhang, J.J. Niu, F. Yu, Z.M. Sheng, Yu.Z. Zhao, H. Chang, C. Pak. Chem. Mater. **19**, 453 (2007).
- [11] X.X. Wang, Z.H. Tan, M. Zeng, J.N. Wang. Sci. Rep. **4**, 4437 (2014).
- [12] J.N. Wang, Y.Z. Zhao, J.J. Niu. J. Mater. Chem. **17**, 2251 (2007).
- [13] S.C. Smith, D.F. Rodrigues. Carbon. **91**, 122 (2015).
- [14] P. Simon, Y. Gogotsi. Nature Mater. **7**, 845 (2008).
- [15] L.G.H. Staaf, P. Lundgren, P. Enoksson. Nano Energy **9**, 128 (2014).
- [16] K. Xie, X. Qin, X. Wang, Y. Wang, H. Tao, Q. Wu, L. Yang, Z. Hu. Adv. Mater. **24**, 347 (2012).
- [17] G. Li, L. Xu, Q. Hao, M. Wang, Y. Qian. RSC Advances. **2**, 284 (2012).
- [18] J.R. Miller, R.A. Outlaw, B.C. Holloway. Science **329**, 1637 (2010).
- [19] Y. Ma, Z. Hu, K. Huo, Y. Li, Y. Hu, Y. Liu, J. Hu, Yi Chen. Carbon. **43**, 1667 (2005).
- [20] G. Radhakrishnan, P.M. Adams, L.S. Bernstein. Thin Solid Films **515**, 1142 (2006).
- [21] T. Azami, D. Kasuya, T. Yoshitake, Y. Kubo, M. Yudasaka, T. Ichihashi, S. Iijima. Carbon **45**, 1364 (2007).
- [22] A.V. Sosunov, L.V. Spivak. Phys. Solid State **58**, 1371 (2016).
- [23] B. Xu, D. Zheng, M. Jia, H. Liu, G. Cao, N. Qiao, Y. Wei, Y. Yang. Mater. Lett. **143**, 159 (2015).
- [24] Z. Li, M. Jaroniec, P. Papakonstantinou, J.M. Tobin, U. Vohrer, S. Kumar, G. Attard, J.D. Holmes. Chem. Mater. **19**, 3349 (2007).
- [25] B. Xu, J. Guo, X. Wang, X. Liu, H. Ichinose. Carbon **44**, 2631 (2006).
- [26] G. Li, H. Yu, L. Xu, Q. Ma, C. Chen, Q. Hao, Y. Qiana. Nanoscale **3**, 3251 (2011).
- [27] S.J. Teng, J.N. Wang, X.X. Wang. J. Mater. Chem. **21**, 5443 (2011).
- [28] A.H. Lu, W.C. Li, E.L. Salabas, B. Spliethoff, F. Schuth. Chem. Mater. **18**, 2086 (2006).
- [29] M. Zheng, Y. Liu, S. Zhao, W. He, Y. Xiao, D. Yuan. Inorg. Chem. **49**, 8674 (2010).
- [30] J.I. Sohn, Y.-Su Kim, C. Nam, B.K. Cho, T.Y. Seong, S. Lee. Appl. Phys. Lett. **87**, 123115 (2005).
- [31] R. Zhao, T. Afaneh, R. Dharmasena, J. Jasinski, G. Sumanasekera, V. Henner. Phys. B **490**, 21 (2016).
- [32] R. Zhao, R. Jayasingha, A. Sherehiy, R. Dharmasena, M. Akhtar, J.B. Jasinski, S.-Y. Wu, V. Henner, G.U. Sumanasekera. J. Phys. Chem. **119**, 20150 (2015).
- [33] A.C. Ferrari. Solid State Commun. **143**, 47 (2007).
- [34] M.S. Dresselhaus. Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **1**, 89 (2010).
- [35] S. Reich, C. Thomsen. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **362**, 2271 (2004).
- [36] M.A. Pimenta. Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 1276 (2007).
- [37] R. Podila. ACS Nano **6**, 5784 (2012).