СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЗАРЯДНО-РОЗРЯДНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ Ni–Co–C

Х. І. ВЛАД¹, Ю. В. ВЕРБОВИЦЬКИЙ¹, В. М. БОГАТИРЬОВ², І. Ю. ЗАВАЛІЙ¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів; ² Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ

Композити на основі нікелю, кобальту та вуглецю досліджували як сполучні матеріали для виготовлення негативних електродів нікель-металогідридних (Ni–MГ) хімічних джерел струму. Вивчено структуру та електрохімічні властивості нанокомпозитів Ni–C, Co–C та NiCo–C, які синтезовані методом піролізу з полістиролу та солей металів. Методом рентгенівської порошкової дифракції встановлено їхню кристалічну структуру, а методом сканівної електронної мікроскопії показано залежність морфології від хімічного складу композитів. Електрохімічні властивості продемонстрували, що нанокомпозит Ni–C має хорошу циклічну стабільність (92% у 40-му циклі), а Co–C – високу розрядну ємність (330 mA·h/g). Методом лінійної розгортки потенціалу підтверджено, що основним реакціям заряду-розряду відповідають гідрування та дегідрування.

Ключові слова: метал-вуглецеві нанокомпозити, нікель, кобальт, матеріал негативного електрода, електрохімічні властивості.

Composites based on nickel, cobalt and carbon were investigated as bonding materials for the production of negative electrodes of nickel-metal hydride (Ni–MH) batteries. The structure and electrochemical properties of Ni–C, Co–C and NiCo–C nanocomposites synthesized by the pyrolysis method from polystyrene and metal salts were studied. Its crystal structure was established by X-ray powder diffraction, and the dependence of morphology on the chemical composition of the composite was shown by scanning electron microscopy. Electrochemical properties demonstrated that the Ni–C nanocomposite had good cyclic stability (92% in the 40th cycle), and Co–C had a high discharge capacity (330 mA·h/g). The hydrogenation and dehydrogenation processes which corresponded to the main charge-discharge reactions were confirmed by the linear potential sweep method.

Keywords: *metal-carbon nanocomposites, nickel, cobalt, negative electrode material, electrochemical properties.*

Вступ. Водень є екологічно чистим енергоносієм з найвищою теплотвірною здатністю (142 J/mol), тому його вважають найперспективнішим замінником викопних видів палива вже в найближчому майбутньому. Розвиток технологій зберігання водню є важливим для використання його як енергоносія [1]. За останні десятиліття багато гідридів металів і сплавів досліджені на предмет сорбції десорбції водню як з газової фази, так і електрохімічно [2, 3]. Вибрані матеріали, які володіють високими електрохімічними зарядно-розрядними характеристиками успішно використовують для промислових нікель-металогідридних (Ni–MГ) хімічних джерел струму [4]. Наноматеріали, досліджені як негативні електроди в Ni–MГ акумуляторах, мають низку переваг. Як приклад можна згадати серію сплавів СоХ (X = B, P, Si) з високою воденьсорбційною ємністю. Спочатку Со використовували для часткової заміни Ni у сплаві, щоб збільшити терміни використовувани влем.

Контактна особа: Ю. В. ВЕРБОВИЦЬКИЙ, e-mail: xintermetallics@gmail.com

день під час електродної реакції. Нещодавно синтезували та дослідили [7] нанорозмірні частинки Со. Усі ці матеріали демонструють високу електрохімічну розрядну ємність і хорошу циклічну стабільність. Раніше показали [8, 9], що частинки аморфного сплаву Со–В мають розрядну ємність ~ 200 mA·h/g. Інші повідомили [10], що дуже дрібні частинки аморфного сплаву Со–В мають розрядну ємність ~ 300 mA·h/g і демонструють високу зворотну ємність.

Металеві наночастинки (НЧ) Ni і Со використовують як сполучні матеріали для виготовлення негативних електродів у Ni–MГ батареях. Вони можуть збільшити розрядну ємність і поліпшити оборотність заряду-розряду, оскільки зменшують внутрішній опір електродів і забезпечують електричний контакт [11]. Бінарні наночастинки Ni–Co можна також використовувати як ефективні каталізатори для різних типів реакцій, пов'язаних з відновленням/окисненням водню. Зокрема, нанопорошки Ni–Co застосовували для генерації H₂ з розчинів NaBH₄ [12]. Різноманітність способів синтезу наночастинок Ni, Co та інших перехідних металів, а також різного типу композитів на їх основі робить актуальним порівняння особливостей їх синтезу та відповідних функціональних характеристик.

Мета роботи – дослідити структуру та електрохімічні властивості нанокомпозитів Ni–C, Co–C та NiCo–C, які синтезовані методом піролізу з полістиролу та солей металів.

Матеріали та методи досліджень. Метал-вуглецеві нанокомпозити на основі нікелю та/або кобальту синтезували з полістиролу та солей металів методом піролізу [13]. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН ЗМ (Со K_{α} -випромінювання). Експериментальні дифрактограми уточнювали методом Рітвельда, використовуючи програму FullProf. Перед виготовленням електродних матеріалів додатково аналізували частинки зразків для перевірки їх хімічного складу та дисперсності на сканувальному електронному мікроскопі EVO 40XVP (Carl Zeiss Jena GmbH, Німеччина) зі системою мікроаналізу INCA Energy.

Електроди виготовили холодним пресуванням порошкової суміші Ni–Co–C (з додаванням карбонільного нікелю за співвідношення 1:3) у таблетки \emptyset 10 mm під тиском 10 ton/cm², потім їх розмістили між двома пластинками губчастого нікелю із закріпленим провідником. Скляна електрохімічна комірка об'ємом 150 ml містила виготовлений робочий електрод із досліджуваним метал-вуглецевим нанокомпозитом, допоміжний платиновий електрод і з'єднаний через агаровий місток електрод порівняння Ag/AgCl. Як досліджуваний розчин використовували водний розчин 6 М КОН.

Багатоциклові випробування гальваностатичних розрядів виконували в триелектродній системі за кімнатної температури з використанням електрохімічної станції PGStat-8, застосовуючи швидкості заряду/розряду 100 mA/g (до –0,60 V відносно Ag/AgCl). Частину вольтамперометричних і хроноамперометричних вимірювань здійснювали в потенціостатичних умовах за допомогою робочої станції PGStat-500n.

Експериментальні результати та їх обговорення. Аналіз зображень (рис. 1) сканівної електронної мікроскопії (СЕМ) свідчить про різну морфологію досліджуваних наночастинок. Порошок Ni–C має вигляд сферичних гранул розміром 1,32 µm, тоді як частинки NiCo–C сформовані у вигляді агломератів частинок пластинчастої форми. Порошки Co–C мають проміжну форму – округліші аглометати із частинок пластинчастої форми. Хімічний аналіз підтверджує якісний склад HЧ, домішок інших металів у зразках не виявлено. Ваговий вміст металу у наночастинках, згідно з хіманалізом, становить 42...67%.



Рис. 1. СЕМ-зображення Ni–C (a), Co–C (b) та NiCo–C (c) наночастинок. Fig. 1. SEM images of Ni–C (a), Co–C (b) and NiCo–C (c) nanoparticles.

Методом рентгенівської порошкової дифракції (рис. 2) підтверджено кристалічність нікелю та кобальту в складі синтезованих нанокомпозитів. Встановлено, що матеріали отримали без домішок, зокрема таких, як гідроксиди Ni та Co. Рефлекси відбиття на рентгенограмах належать ГЦК структурі фази Ni(Co).



Рис. 2. Експериментальні (точки), розраховані (суцільна лінія) та різницеві (внизу) дифрактограми нанокомпозитів Ni–C (*a*), Co–C (*b*) та NiCo–C (*c*). Вертикальні смуги вказують на положення відбиттів.

Fig. 2. Experimental (circles), calculated (solid line) and difference (below) between experimental and calculated X-ray powder diffraction patterns (Co K_{α} -radiation) for the Ni–C (*a*), Co–C (*b*) and NiCo–C (*c*) nanocomposites. Vertical bars indicate the positions of the reflections. Розраховані параметри гратки для фази Ni/Co в складі композитів наведені в таблиці. Вони тісно пов'язані з такими для чистих металів: a = 3,520...3,528 Å для Ni, a = 3,543...3,548 Å для Co [14]. Виміряні *FWHM* (півширина піка) для рефлексів (111) і розмір кристалітів металічної компоненти в синтезованих матеріалах розраховано за допомогою рівняння Шерера ($\delta = K \cdot \lambda / \cos(\theta) / FWHM$, де K – константа; λ – довжина хвилі; θ – кут рефлексу).

Зразок	Параметр ґратки а, Å	Об'єм ґратки <i>V</i> , Å ³	FWHM	δ, nm
Ni–C	3,5461(8)	43,650(3)	0,241	42,7
Co–C	3,52095(16)	44,592(18)	0,303	33,8
NiCo-C	3,5294(3)	43,963(7)	0,616	16,7

Параметри гратки металічної фази Ni/Co та розміри кристалітів

Виготовлено негативні електроди з використанням синтезованих Ni-Co-C композитів та карбонільного нікелю і визначено їх циклічну стабільність за 40 сусles (S_{40}) (рис. 3). Спостерігали хорошу циклічну стабільність за низької розрядної ємності. Цю залежність раніше неодноразово помічали для наночастинок Ni i зараз спостерігали для Ni-C негативного електрода з розрядною ємністю 13 mA·h/g ($S_{40} = 92\%$). Стрибок розрядної ємності з 331 до 295 mA·h/g у другому циклі для електродів Со-С можна пояснити утворенням плівок оксиду/гідроксиду металу і подальше їх розчинення зі збільшенням ємності в наступних циклах. Значення S₄₀ для NiCo–C близьке до такого для негативного електрода Co–C і становить 76 та 73% відповідно, але розрядна ємність менша в ~3 рази (106 mA·h/g). Аналіз власних попередніх результатів та великого масиву літературних даних в цілому дав змогу пояснити спостережувані високі зарядно-розрядні характеристики досліджуваних матеріалів процесами, які пов'язані з втіленням-виділенням атомів гідрогену, а отже, є подібними до гідрування-дегідрування в металогідридних електродах. Електроди на основі Со-С показали найкращі електрохімічні характеристики, які суттєво вищі за такі для Ni-C. Пояснення різниці зарядно-розрядних характеристик залежно від складу такого типу матеріалів та особливостей спостережуваних процесів потребують додаткових досліджень.



Розрядні криві для нанокомпозитів у координатах потенціал–розрядна ємність у 10-му циклі подані на рис. 4. Як бачимо, для електродів із невеликою розрядною ємністю, а саме, Ni–C та NiCo–C, електрохімічне виділення водню супроводжується швидкою і суттєвою зміною потенціалу (–1,06…–0,85 V), водночас для Co–C спостерігаємо широке пологе плато (–0,95…–0,9 V). За потенціалу –0,6 V завершували розряд електродів.



Рис. 4. Розрядні криві електродів у 10-му циклі: *1* – Ni–C; *2* – Co–C; *3* – NiCo–C.

Fig. 4. Discharge curves for the electrodes in the 10th cycle: I - Ni-C; 2 - Co-C; 3 - NiCo-C.

Досліджено циклічну вольтамперометрію (ЦВ) для Ni–C (рис. 5*a*), Co–C (рис. 5*b*) та NiCo–C (рис. 5*c*) електродів. Побудовані криві за потенціалу від -1,2 до -0,6 V за глибини заряду 50% і швидкості сканування 1 mV/s.

Форми кривих відрізняються. ЦВ-крива для композита Ni–C (рис. 5*a*) має два піки в анодній області при -0,94 і -0,83 V та чітко виражений катодний пік при -1,01 V. Основними реакціями для катодної та анодної кривих можна вважати гідрування (відновлення) та дегідрування (окиснення) відповідно. Для електрода на основі Co–C (рис. 5*b*) спостерігаємо широкий анодний пік струму з центром у -0,78 V, який неможливо подати як пік окиснення Co або C. Для електрода на основі NiCo–C (рис. 5*c*) спостерігаємо два піки окиснення при -0,91 і -0,8 V та пік відновлення при -1,05 V, які свідчать про десорбцію/абсорбцію водню, відповідно (усі піки відносно Ag/AgCl).



Криві ЦВ на рис. 5*a* та *c* подібні: для рис. 5*c* більший анодний пік вказує на вищу розрядну здатність, тоді як рис. 5*a* демонструє кращу стабільність для піків відновлення/окиснення. Ці результати добре узгоджуються із результатами циклічної стабільності. Крім того, можна побачити, що для кривих на рис. 5*b* зі збільшенням N площа ЦВ розширюється. Враховуючи, що позиції та форми піків кривих схожі на ті, які часто спостерігаємо для електрохімічних реакцій за участі

водню, можемо віднести піки струму до електрохімічного відновлення (з утворенням/поглинанням атомарного H) та окиснення H₂O [15].

Для дослідження характеристик електродів на основі вуглецю використали метод розряду за сталого потенціалу (рис. 6). Перед кожним таким дослідженням електроди Ni–C, Co–C та NiCo–C повністю заряджені при 100 mA/g, а потім розряджені за сталого потенціалу –0,6 V відносно Ag/AgCl.



Рис. 6. Хроноамперометричні криві за сталого потенціалу –0,6 V відносно Ag/AgCl для електродів: 1 – NiCo–C (a); 2 – Co–C (a); 3 – Ni–C (b).

Fig. 6. Chronoamperometric curves at constant potential of -0.6 V versus Ag/AgCl for the electrodes: *1* – NiCo–C (*a*); *2* – Co–C (*a*); *3* – Ni–C (*b*).

Тут процес обмежений двома стадіями: поверхневим перенесенням і дифузією водню від меж кристалітів. Час розряду для НЧ NiCo–C вдвічі швидший, ніж для Co–C, і становить ~ 300 s. Для Ni–C він суттєво менший. За результатами, які одержали методом розряду за сталого потенціалу, розрахували коефіцієнт дифузії водню D_H [16] за рівнянням

$$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial t}\right)_E = -4,29\frac{D_{\rm H}}{r^2}.$$

За нахилами лінійного відрізку кривої log $i_a = f(t)$ отримали коефіцієнти дифузії $\frac{D_{\rm H}}{r^2}$, які становлять 9,4·10⁻⁶, 3,9·10⁻⁵ та 2,6·10⁻⁴ cm²/s для Co–C, NiCo–C та Ni–C, відповідно. Спостерігаємо, що $D_{\rm H}$ змінюється на один порядок. Така зміна напряму залежить від часу розряду електрода і що він більший, то менше значен-

висновки

ня D_H.

Електрохімічне зарядно-розрядне циклування електродів на основі композитів Ni–Co–C досліджували з огляду на потенційну корисність таких матеріалів для Ni–MГ хімічних джерел струму, зокрема як провідного сполучного матеріалу з власною ємністю. Заміна Ni на Co в нанокомпозитах Ni–Co–C збільшила розрядну ємність електрода з 13 для Ni–C до 330 mA·h/g для Co–C. Проте циклічна стабільність електродів на основі нанокомпозитів Ni–Co–C знижувалася зі збільшенням вмісту Co. Результати хроноамперометрії за сталого потенціалу та циклічної вольтамперометрії для композитів Ni–Co–C розглядали як процеси втілення-виділення водню, які відбувалися в цих електродах.

 Altering hydrogen storage properties by hydride destabilization through alloy formation: LiH and MgH₂ destabilized with Si / J. Vajo John, M. Florian, C. Channing, C. Jr. Bowman Robert, and F. Brent // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**. – P. 13977–13983. <u>https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp040060h</u>

- Verbovyts'kyi Y. V. and Zavalii I. Y. New metal-hydride materials based on R_{2-x}Mg_xNi₄ alloys for chemical current sources // Materials Science. – 2017. – 52, № 6. – P. 747–759. https://doi.org/10.1007/s11003-017-0018-6
- Verbovyts'kyi Y. V. and Zavalii I. Y. New metal-hydride electrode materials based on R_{1-x}Mg_xNi₃₋₄ alloys for chemical current sources // Materials Science. – 2016. – 51, № 4. – P. 443–456. <u>https://doi.org/10.1007/s11003-016-9861-0</u>
- Preparation and electrochemical hydrogen storage of the nanocrystalline LaMg₁₂ alloy with Ni powders / X.-P. Gao, Y. Wang, Z.-W. Lu, W.-K. Hu, F. Wu, D.-Y. Song, and P.-W. Shen // Chem. Mater. – 2004. – 16 (13). – P. 2515. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cm049774v
- The influence of high-rate quenching on the cycle stability and the structure of the AB 5-type hydrogen storage alloys with different Co content / C.-J. Li, F.-R. Wang, W.-H. Cheng, W. Li, and W.-T. Zhao // J. Alloys Compd. 2001. 315. P. 218–223. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01282-2
- The influence of cobalt on the electrochemical cycling stability of LaNi₅-based hydride forming alloys / D. Chartouni, F. Meli, A. Züttel, K. Gross, and L. Schlapbach // J. Alloys Compd. – 1996. – 241. – P. 160–166. <u>https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02331-6</u>
- Chung S. S., Wang K. W., and Perng T. P. Electrochemical hydrogenation of crystalline Co powder // J. Electrochem. Soc. – 2006. – 153. – P. A1128–A1131. https://doi.org/10.1149/1.2189978
- Mitov M., Popov A., and Dragieva I. Possibilities for battery application of Co_xB_yH_z colloid particles // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. – 1999. – 149. – P. 413–419. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00398-7_
- Mitov M., Popov A., and Dragieva I. Nanoparticles produced by borohydride reduction as precursors for metal hydride electrodes // J. Appl. Electrochem. – 1999. – 29 (1). – P. 59–63. https://doi.org/10.1023/A:1003439301820
- Wang Y. D., Ai X. P., and Yang H. X. Electrochemical hydrogen storage behaviors of ultrafine amorphous Co–B alloy particles // Chem. Mater. – 2004. – 16 (24). – P. 5194–5197. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm049252f
- Magnesium composite materials for nickel-metal hydride batteries / Y. V. Verbovytskyy, N. Y. Zhurina, I. Y. Zavaliy, and T. M. Zasadnyy // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2019. – 57, № 11–12. – P. 679–686. <u>https://doi.org/10.1007/s11106-019-00031-w</u>
- Bimetallic Ni–Co nano-particles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH₄ / A. Kytsya, V. Berezovets, Yu. Verbovytskyy, L. Bazylyak, V. Kordan, I. Zavaliy, and V. A. Yartys // J. Alloys Compd. 2012. **908**. P. 1–9 [164484]. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484
- Synthesis and characterization of carbon composites containing Fe, Co, Ni nanoparticles / M. Galaburda, V. Bogatyrov, O. Oranska, V. Gun'ko, J. Skubiszewska-Zi ęba, and I. Urubkov // J. Therm. Anal. Calorim. – 2015. – 5. – P. 553–561. https://doi.org/10.1007/s10973-015-4819-2
- 14. *Villars P. and Cenzual K.* Pearson's Crystal Data Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. USA, Materials Park, Ohio: ASM International, 2013.
- Hong K. The development of hydrogen storage alloys and the progress of nickel hydride batteries // J. Alloys Compd. – 2001. – 321. – P. 307–313. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00957-4
- Electrochemical behavior of a nanostructured La_{1.25}Gd_{0.25}Mg_{0.5}Ni₇ hydrogen storage material modified with magnetron sputtered nickel / M. Dymek, M. Nowak, M. Jurczyk, and H. Bala // J. Electrochem. Soc. 2019. 166, № 8. P. A1393–A1399. https://doi.org/10.1149/2.0391908jes

Одержано 17.08.2022