

13.2

## Исследование электрохимических свойств электрода суперконденсатора на основе оксида никеля вакуумно-дугового синтеза

© И.В. Карпов<sup>1,2</sup>, А.В. Ушаков<sup>1,2</sup>, Л.Ю. Федоров<sup>1,2</sup>, Е.А. Гончарова<sup>2</sup>, А.А. Шайхадинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное исследовательское учреждение Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: sfu-unesco@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 9 августа 2023 г.

Принято к публикации 6 ноября 2023 г.

Рабочий электрод электрохимической ячейки получен вакуумно-дуговым осаждением наночастиц NiO на графитовую пластину в аргон/кислородной атмосфере. Измерения проводились по двухэлектродной схеме. Электрохимические свойства изготовленного электрода (в составе электрохимической ячейки) исследованы с помощью метода электрохимического импеданса, циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда. В качестве электролита использовался 6 М KOH.

**Ключевые слова:** оксид никеля, вакуумная дуга, псевдоемкость, суперконденсатор.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.03.57036.19428

Простота получения наноразмерных оксидов переходных металлов наряду с их уникальными физическими свойствами предопределила широкий исследовательский интерес к ним. Такие материалы находят технологическое применение в высокочувствительных сенсорах [1], твердых электролитах [2], суперконденсаторах [3].

Электрохимическая активность оксида никеля при взаимодействии с электролитами создает условия для проведения обратимых окислительно-восстановительных реакций [4,5]. Это делает возможным псевдоемкостное накопление заряда дополнительно к емкости двойного электрического слоя. Таким образом, достигаются высокие показатели накопления энергии.

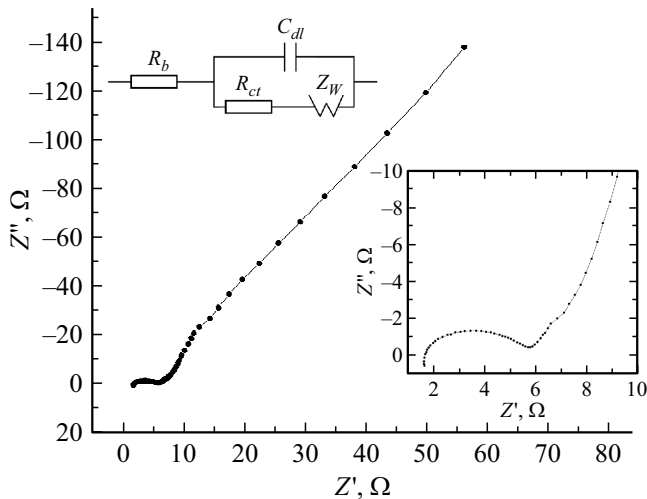
В целом для активных материалов псевдоконденсаторов существенной является их химическая и термическая стабильность. Оксид никеля обладает этими качествами, и в настоящее время его емкостные характеристики широко исследуются для большого многообразия морфологий, а также при получении различными методами [6,7]. Этим достигается уменьшение длины диффузии ионов, а также увеличение проникновения электролита.

Предпосылками настоящей работы послужили исследования влияния скорости закалки на кристаллические и импедансные свойства наночастиц NiO [8]. Было установлено, что увеличение скорости закалки приводит к существенному усилению роли морфологии и кристаллической структуры поверхностного слоя наночастиц: порошок становится рентгеноаморфным, диэлектрическая проницаемость возрастает до гигантских величин, проводимость из электронной переходит в ионную.

Для изготовления электродов нанопорошок NiO осаждался на графитовые пластины в результате плазмохимического синтеза в дуговом реакторе низкого давления [9]. В качестве катода использовался никель высокой чистоты (99.99%) диаметром 80 мм и длиной 100 мм, который был установлен на охлаждаемый водой никелевый токоввод. Дуговой испаритель имел следующие характеристики: ток дугового разряда 100 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 А/м, расстояние между катодом и анодом 50 мм. Для осуществления плазмохимических реакций в камеру после предварительной откачки до давления  $3 \cdot 10^{-4}$  Па напускалась газовая смесь (20 vol.% O<sub>2</sub> от подачи плазмообразующего газа Ar). Осаждение наночастиц проводилось при базовом давлении 180 Па. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела.

Для исследований морфологии, фазового состава и т.д. отдельно был получен образец-свидетель нанопорошка NiO. Форма полученных наночастиц близка к сферической. Порошок имел практически стехиометрический состав (Ni<sub>48</sub>O<sub>52</sub>), кристаллическая структура соответствует гранцентрированной кубической решетке (fcc), средний размер областей когерентного рассеяния 18 нм. Более подробно структурные и морфологические исследования наночастиц NiO представлены в работе [8]. Количество осажденного оксида никеля определялось по изменению массы графитового электрода на аналитических весах, оно составляло 0.035 г/см<sup>2</sup>.

Электрохимическое поведение образцов изучалось с помощью потенциостата-гальваностата P-45X с модулем частотного анализатора „FRA-24M“ (Electrochemical



**Рис. 1.** Годограф импеданса электрохимической ячейки. На верхней вставке — эквивалентная схема (область высоких частот годографа).

Instruments, Россия). Измерения импеданса проводились в диапазоне частот от 10 мГц до 100 кГц по двух-электродной схеме. В качестве электродных материалов использовались графитовые пластины (осч 7-3, чистота 99.999%). В качестве разделителя применялась фильтровальная бумага, пропитанная водным электролитом 6 М КОН (хч).

Площадь графитовых электродов составляла 1.27 см<sup>2</sup>. Исследования осуществлялись с помощью двухэлектродной скручивающейся ячейки. Устройство состоит из самой ячейки, двух гаек, двух токосъемников, электродов и уплотняющих прокладок. Сборка ячейки проводилась в перчаточном боксе в среде аргона.

Экспериментальные спектры импеданса представлены на рис. 1. Точки годографа формируют хорошо выраженную дугу полуокружности (нижняя вставка) на высоких частотах и возрастающий низкочастотный луч, который сначала стремится практически вертикально вверх, а затем (в более низком диапазоне частот) меняет наклон, что подтверждает образование двойного слоя на границе электрод–электролит, а также доказывает емкостную природу двойного слоя в межфазной области.

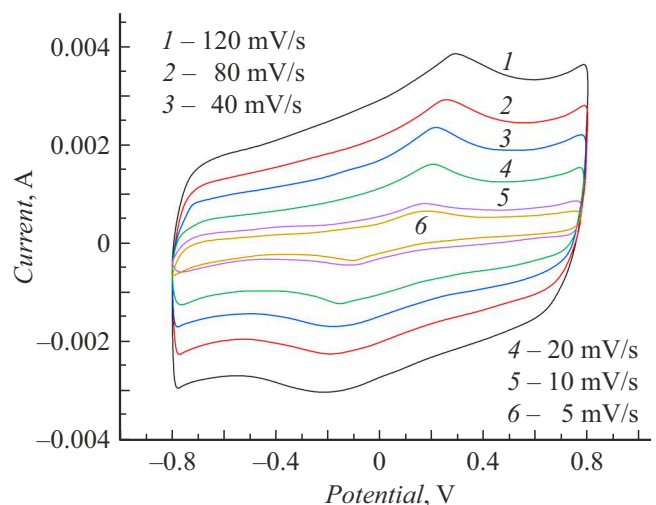
Для численной аппроксимации этого годографа хорошо подходит эквивалентная электрическая схема, показанная на верхней вставке к рис. 1. Она включает в себя контактное сопротивление  $R_b = 0.45 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , емкость двойного слоя  $C_{dl} = 3.17 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , сопротивление переносу заряда  $R_{ct} = 0.78 \Omega \cdot \text{cm}^2$  и компонент Варбурга  $Z_W = 0.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Как видно, низкое значение объемного сопротивления ( $R_b$ ) материала электрода и токосъемника объясняется проводящей природой и границей раздела с низким переходным сопротивлением между ними. Кроме того, низкое значение сопротивления переносу заряда ( $R_{ct}$ ) указывает на быстрый перенос зарядов на границах

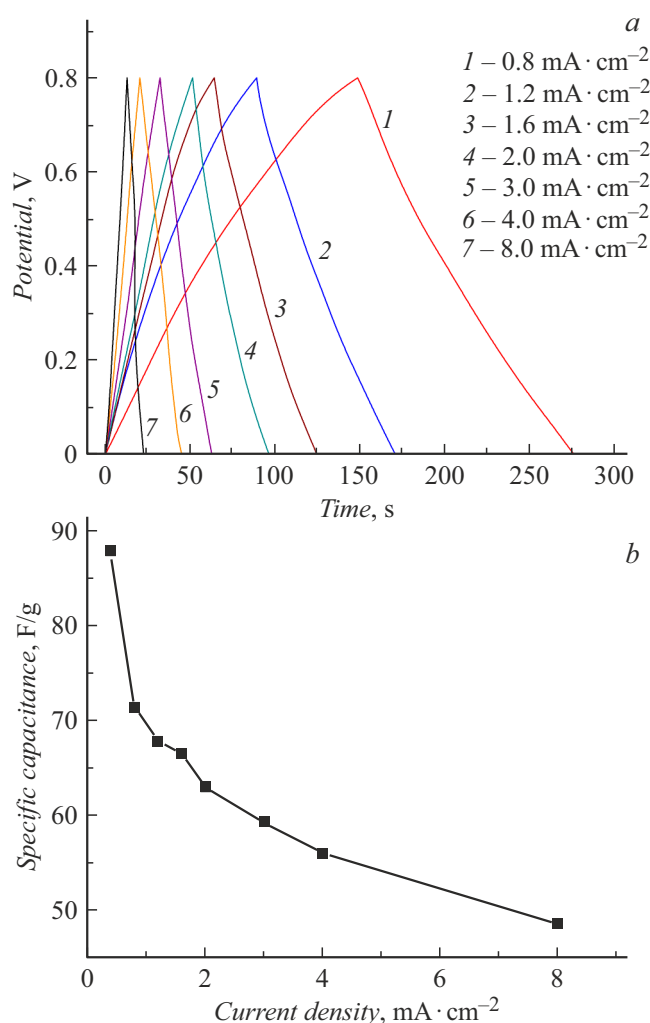
раздела электрод–электролит и ионную проводимость жидкого электролита, что предполагает лучшую доступность пор рабочих электродов NiO для ионов электролита и, следовательно, более высокое значение емкости. Кроме того, пористая структура рабочих электродов NiO обеспечивает проникновение электролита во внутренний объем электрода, тем самым улучшая контакт электрод–электролит и, следовательно, снижая внутреннее сопротивление.

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) электрода на основе NiO показана на рис. 2. Измерения проводились при различных скоростях развертки потенциала, изменявшихся от 5 до 120 мВ/с. Как видно из ЦВА-кривых, при различных скоростях развертки потенциала в диапазоне от  $-0.15$  до  $-0.25$  В и от  $+0.15$  до  $+0.25$  В наблюдаются характерные пики в анодной и катодной областях, связанные, вероятнее всего, с окислением  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$  и восстановлением  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ . Механизм заряда-разряда, объясняющий псевдоемкостное поведение оксида никеля в щелочных средах, хорошо известен (см., например, [3,10]). Форма ЦВА-кривых приближается к прямоугольной, что указывает на основной вклад в формирование емкости за счет двойного электрического слоя.

По результатам измерений была проведена оценка емкости для максимальной и минимальной скоростей развертки потенциала. Так, для скорости развертки потенциала 5 мВ/с емкость составила 560.2 мФ/см<sup>2</sup>, что соответствует удельной емкости электрода 280.1 Ф/г, а при скорости развертки потенциала 120 мВ/с емкость составила 215.7 мФ/см<sup>2</sup>, что соответствует удельной емкости электрода 107.8 Ф/г. Вероятной причиной значительного уменьшения удельной емкости с увеличением скорости развертки потенциала может быть то, что электрохимический процесс не успевает за изменением потенциала электрода. Поэтому токи все в меньшей



**Рис. 2.** Циклическая вольтамперограмма электрохимической ячейки при разной скорости развертки потенциала.



**Рис. 3.** Кривые заряда-разряда (a) и удельная емкость (b) электрохимической ячейки при различных плотностях тока.

степени зависят, а затем и вовсе перестают зависеть от скорости развертки.

Данный электрод был также охарактеризован кривыми заряда-разряда, полученными при различных плотностях тока (рис. 3, a), на основе которых была определена удельная емкость образца (рис. 3, b). Кривые заряда-разряда имеют треугольную форму с линейным профилем разряда, который свидетельствует о емкостной природе двойного электрического слоя.

Таким образом, в нашем исследовании наночастицы NiO были успешно получены методом вакуумно-дугового синтеза. Для проведения электрохимических исследований был изготовлен рабочий электрод. Импедансная спектроскопия показала емкостную природу двойного слоя в межфазной области. Была получена удельная емкость порядка 521.4 mF/cm<sup>2</sup>, что эквивалентно удельной емкости одиночного электрода (260.7 F/g). Полученные результаты подтверждают возможность использования оксида никеля вакуумно-дугового синтеза при создании электродных материалов для псевдокон-

денсаторов и создают научный задел для дальнейших исследований.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ES-2021-0026.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J. Bartolomé, M. Taño, R. Martínez-Casado, D. Maestre, A. Cremades, Appl. Surf. Sci., **579**, 152134 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152134
- [2] M.S. Lee, S. Lee, W. Jeong, S. Ryu, W. Yua, Y.H. Lee, G.Y. Cho, S.W. Cha, Int. J. Hydrogen Energy, **46**, 36445 (2021). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.138
- [3] S.D. Dhas, P.S. Maldar, M.D. Patil, A.B. Nagare, M.R. Waikar, R.G. Sonkawade, A.V. Moholkar, Vacuum, **181**, 109646 (2020). DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109646
- [4] R.S. Kate, S.A. Khalate, R.J. Deokate, J. Alloys Compd., **734**, 89 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.262
- [5] G. Cai, X. Wang, M. Cui, P. Darmawan, J. Wang, A.L.-S. Eh, P.S. Lee, Nano Energy, **12**, 258 (2015). DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.12.031
- [6] M. Jayachandran, S. Kishore babu, T. Maiyalagan, M.R. Kannan, R. Goutham kumar, Y. Sheeba Sherlin, T. Vijayakumar, Mater. Lett., **302**, 130415 (2021). DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130415
- [7] S. Verma, S. Arya, V. Gupta, S. Mahajan, H. Furukawa, A. Khosla, J. Mater. Res. Technol., **11**, 564 (2021). DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.01.027
- [8] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, G.M. Zeer, L.Yu. Fedorov, V.G. Demin, E.A. Goncharova, IEEE Trans. Dielectrics Electrical Insulation, **27**, 1486 (2020). DOI: 10.1109/TDEI.2020.009110
- [9] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, L.Yu. Fedorov, V.G. Demin, E.A. Goncharova, A.A. Shaihadinov, G.M. Zeer, S.M. Zharkov, Physica E, **124**, 114352 (2020). DOI: 10.1016/j.physe.2020.114352
- [10] A. Sankar, S.V. Chitra, M. Jayashree, M. Parthibavarman, T. Amirthavarshini, Diamond Relat. Mater., **122**, 108804 (2022). DOI: 10.1016/j.diamond.2021.108804