

PACS numbers: 68.37.Hk, 73.63.-b, 78.67.Sc, 81.40.Rs, 81.70.Pg, 82.47.Uv, 84.32.Tt

## Перспективные материалы для гидридных суперконденсаторов на основе гидроксида никеля и восстановленного оксида графена

С. А. Баскаков, А. Д. Золотаренко\*, Ю. В. Баскакова, Ю. М. Шульга, Д. В. Щур\*, О. Н. Ефимов, А. Л. Гусев\*\*, С. В. Дорошенко\*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*«Институт проблем химической физики РАН»,*

*просп. Акад. Семенова, 1,*

*142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

*\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,*

*ул. Кржижановского, 3,*

*03142 Киев, Украина*

*\*\*ООО «Научно-технический центр «ТАТА»»,*

*ул. Московская, 29, офис 306,*

*607181 Саров, Нижегородская обл., Россия*

На основе восстановленного СВЧ-облучением оксида графена (RGO) и гидроксида никеля (Ni-RGO) были получены композиты переменного состава двумя способами: осаждением Ni(OH)<sub>2</sub> на RGO и смешением суспензий RGO и Ni(OH)<sub>2</sub>. Установлено, что композиты Ni-RGO обладают высокой удельной ёмкостью при испытании их в качестве электродов суперконденсаторов в 1М KOH (от 150 до 330 Ф/г). Показано, что RGO обладает высокой стабильностью при циклировании в режиме заряд-разряд, но низкими показателями ёмкости ( $\cong 25$  Ф/г). Чистый Ni(OH)<sub>2</sub>, наоборот, имеет высокую удельную ёмкость в пределах 450–500 Ф/г, но недостаточную устойчивость при циклировании. Ёмкостные показатели и стабильность композитов Ni-RGO при гальваностатических испытаниях занимают промежуточные значения по сравнению с составляющими их компонентами в зависимости от процентного содержания Ni(OH)<sub>2</sub>. После первых 100 циклов заряда-разряда видно, что введение RGO усиливает устойчивость электродной массы при циклировании. Таким образом, RGO может служить стабилизирующей добавкой, которая позволит увеличить срок службы и расширить диапазон рабочего тока суперконденсаторов на основе Ni(OH)<sub>2</sub>.

На основі відновленого НВЧ-опроміненням оксиду графену (RGO) і гідроксиду нікелю (Ni-RGO) були одержані композити змінного складу двома способами: осадженням Ni(OH)<sub>2</sub> на RGO і змішанням суспензій RGO і

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Встановлено, що композити Ni-RGO мають високу питому ємність при випробуванні їх в якості електродів суперконденсаторів в 1 М КОН (від 150 до 330 Ф/г). Показано, що RGO має високу стабільність при циклуванні в режимі заряд-розряд, але низькі показники ємності ( $\cong 25$  Ф/г). Чистий  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , навпаки, має високу питому ємність у межах 450–500 Ф/г, але недостатню стійкість при циклуванні. Ємнісні показники і стабільність композитів Ni-RGO при гальваностатичних випробуваннях мають проміжні значення в порівнянні з компонентами, що складають їх, залежно від процентного вмісту  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Після перших 100 циклів заряд-розряду видно, що введення RGO підсилює стійкість електродної маси при циклуванні. Таким чином, RGO може бути стабілізуючою добавкою, яка уможливить збільшити термін служби і розширити діапазон робочого струму суперконденсаторів на основі  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Using microwave-irradiation-reduced graphene oxide (RGO) and nickel hydroxide as precursors, the composites (Ni-RGO) of variable composition are fabricated in two ways: by precipitation of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  on RGO in situ or by mixing the suspensions RGO and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . As revealed, the Ni-RGO composites have a high specific capacity when tested as a supercapacitor electrode in 1 M KOH (150 to 330 F/g). As shown, the RGO has high stability during the charge-discharge cycling mode, but a low capacity ( $\cong 25$  F/g). Pure  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , on the contrary, has a high specific capacity in the range of 450–500 F/g, but lack the stability during cycling. Capacitive factor and stability of the Ni-RGO composites under galvanostatic tests take intermediate values as compared with their components, depending on the percentage of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . The introduction of RGO enhances the resistance of electrode mass during cycling after the first 100 charge-discharge cycles. Thus, RGO can serve as a stabilizing additive, which increases both the cycle life and the range of the operating current of supercapacitors based on the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

**Ключевые слова:** восстановленный оксид графена, гидроксид никеля, нанокompозиты, суперконденсатор.

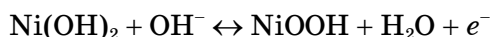
*(Получено 1 декабря 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Энергетика является одним из самых важных тем в 21-м веке, поэтому поиск идеальных материалов для запасания и преобразования энергии для удовлетворения растущих энергетических потребностей во всем мире является чрезвычайно актуальной задачей [1, 2]. Среди материалов для гибридных суперконденсаторов (сочетающих в себе как ёмкость двойного электрического слоя, так и фарадеевскую псевдоёмкость), гидроксид никеля привлекает огромное внимание благодаря своей низкой стоимости, слабой токсичности (нерастворим в воде) и высокими псевдоёмкостными характеристиками [3–5].

Гидроксид никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  используется в электродах (особенно во вторичных источниках тока типа Ni/MH, Ni/Zn, Ni/Cd, Ni/Fe)

[6–8] в качестве положительного электроактивного материала, в котором происходит следующая обратимая реакция:



Хорошо известно, что величина удельной ёмкости и другие электрохимические параметры непосредственно связаны с удельной поверхностью и электропроводностью самого электродного материала. Таким образом, введение проводящих углеродных наноматериалов с высокоразвитой поверхностью может значительно улучшить свойства электроактивных материалов. В данной работе в качестве такого материала был использован ранее описанный нами восстановленный оксид графена (RGO—‘reduced graphene oxide’), имеющий электропроводность в пределах 1 См/см и размер удельной поверхности 600 м<sup>2</sup>/г [9, 10].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**1. Приготовление оксида графита (GO) и RGO.** Оксид графита синтезировали модифицированным методом Хаммера по методике, описанной в работе [11].

Типичная процедура подготовки суспензий оксида графита заключалась в смешивании GO (100 мг) в виде порошка с дистиллированной водой (100 мл) в стеклянной колбе. Плёнки GO толщиной 200–300 мкм готовили путём осаждения из водных суспензий выпариванием. Отделение плёнок от стеклянных подложек проводили механически.

Получение восстановленного оксида графена проводили СВЧ-облучением плёнок GO по следующей процедуре. Плёнку GO площадью около 1 см<sup>2</sup> помещали в глубокий кварцевый сосуд, на открытую часть которого устанавливали фильтр из хлопчатобумажной ткани, предназначенный для улавливания продуктов взрыва. Затем кварцевый сосуд помещали в микроволновую печь (2450 мГц, 900 Вт) и проводили нагрев до момента взрыва, после чего собирали полученный продукт (RGO) в виде рыхлого порошка чёрного цвета.

**2. Синтез композитов Ni/RGO.** Композиты различного состава были синтезированы двумя способами.

1. Осаждение Ni(OH)<sub>2</sub> на RGO *in situ*. RGO в виде порошка смешивали с водой и добавляли рассчитанное количество NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 10 ч. Затем при перемешивании по каплям приливали рассчитанный объём 25% -го водного раствора KOH. После введения полученную смесь перемешивали ещё в течение 4 часов. Далее полученный пастообразную массу фильтровали на бумажном фильтре, промывали водой и, при необходимости, сушили на воздухе при  $T = 65^\circ\text{C}$ . По той

же методике одновременно готовили  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  без RGO. Были получены композиты трёх составов с различным весовым процентным соотношением (1)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ :RGO — 80:20, 65:35 и 50:50.

2. Смешивание суспензии RGO и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . RGO в виде порошка смешивали с водой, добавляли неионогенный ПАВ Triton X-100 и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 10 ч. В отдельной ёмкости готовили раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  рассчитанной концентрации (в него так же добавляли ПАВ). К полученному раствору по каплям приливали необходимый объем 30%-го водного раствора аммиака. Полученный  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  промывали дистиллированной водой. Затем рассчитанное количество  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  добавляли к суспензии RGO, после чего смесь перемешивали ещё 4 часа. Полученный композит осаждали на центрифуге и неоднократно промывали водой. Были получены композиты следующих составов: (2)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ :RGO — 85:15, 70:30 и 50:50.

3. **Приготовление электродов.** Электроды для испытаний готовили следующим образом. Вводную суспензию композитов Ni–RGO наносили на проводящую подложку, в качестве которой использовалась никелевая пена размером 6×30 мм. Развитая поверхность пены (рис. 1) позволяет увеличить площадь контакта электролита с композитом, и к тому же препятствует смыванию активной массы электролитом с электрода, что в свою очередь позволило не использовать полимерных связующих (например, поливинилиденфторид), которые традиционно добавляются для увеличения адгезии между материалом электрода и электродной массой.

4. **Измерение электрохимических характеристик композитов Ni–RGO и их отдельных компонентов.** Измерение зарядно-разрядных характеристик было проведено в электрохимической трёхамперной стеклянной ячейке в атмосфере воздуха при комнатной температуре (19–22°C) в 1 М водном растворе KOH.

Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены пористой стеклянной перегородкой. Вспомогательным



**Рис. 1.** Фотография электрода из никелевой пены с нанесённым композитом и СЭМ-изображения микроструктуры никелевой пены и никелевой пены, покрытой композитом.

электродом служила стеклоуглеродная пластина (марки СУ-2000) размером 1×4 см, электродом сравнения — хлорсеребряный электрод (ЭСр-10103). Все потенциалы в тексте приведены относительно электрода сравнения. Измерения проводили на потенциостате Р-8S (ООО «Элинс»).

**5. Методы анализа.** 1) ИК-спектры измеряли с помощью Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 с приставкой UATR в диапазоне 4000–675 см<sup>-1</sup>.

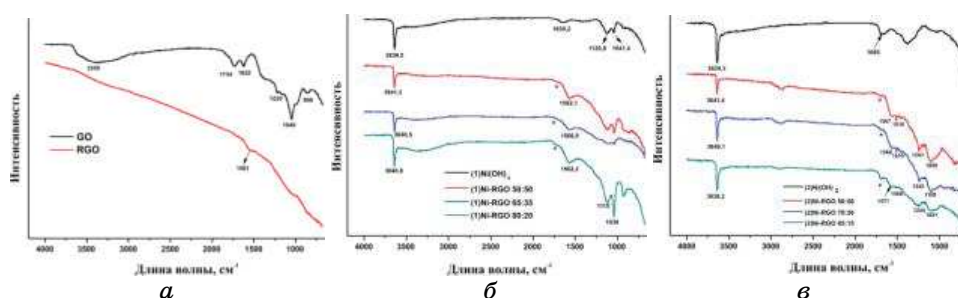
2) ДСК-кривые были записаны на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822e (фирмы Mettler Toledo);

3) Микрофотографии исследуемых образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**1. Физико-химические свойства Ni(OH)<sub>2</sub> и композитов Ni-RGO.** Полученный нами спектр совпадает со спектром GO, полученным в работе [12]. В диапазоне 3000–3700 см<sup>-1</sup> присутствует ряд перекрывающихся полос поглощения (пп), которые, в соответствии с литературными данными, можно приписать валентным колебаниям связей О–Н. Пп при 1730 см<sup>-1</sup> можно приписать к валентным колебаниям С=О в карбонильных группах и/или в кетонах. Пп при 1620 см<sup>-1</sup> соответствует деформационным колебаниям молекул воды. Согласно литературным данным, пп при 1360–1380 см<sup>-1</sup> связывают с колебанием связи С–ОН, пп при 1220 см<sup>-1</sup> — с колебаниями группы С–О–С, пп при 1040–1060 см<sup>-1</sup> — с фенолгидроксильными группами. Пп при 860 см<sup>-1</sup> обычно связывают с колебаниями эпоксидных групп [13, 14].

После обработки GO в микроволновой печи (RGO) все пики, характерные для GO, из спектра исчезли (рис. 2, а (красная линия)).



**Рис. 2.** а — ИК-спектры исходного GO и продукта микроволнового восстановления RGO; б — (1)Ni(OH)<sub>2</sub> и композитов (1)Ni-RGO; в — (2)Ni(OH)<sub>2</sub> и композитов (2)Ni-RGO.

Пп небольшой интенсивности при  $1561\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к колебаниям изолированных связей  $\text{—C=C—}$  в базисной плоскости. Аналогичная пп появляется на спектрах всех композитов (1)Ni-RGO и (2)Ni-RGO при  $1560\text{—}1570\text{ см}^{-1}$ . Так же наблюдается сильное поглощение, на что указывает большой наклон линии спектра. Мы полагаем, что это связано с увеличением проводимости образца, поскольку по своей форме спектр RGO приближается к спектру графита.

На рисунке 2, в представлены ИК-спектры (1)Ni(OH)<sub>2</sub> и композитов (1)Ni-RGO. На всех спектрах присутствует узкая интенсивная пп при  $3640\text{ см}^{-1}$ . Появление этой пп обычно относят к колебаниям гидроксильных групп не связанных между собой водородными связями. Пп при  $1639\text{ см}^{-1}$  на спектре (1)Ni(OH)<sub>2</sub> задаётся колебательной модой адсорбированных молекул воды. Эти колебания присутствуют так же на спектрах композитов (1)Ni-RGO, они видны в виде плеча со стороны больших волновых чисел и помечены символом \*. Группа пп находящаяся в диапазоне  $1120\text{—}1030\text{ см}^{-1}$  на спектрах композитов, вероятнее всего относится к колебаниям связи S=O в анионе  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые остаются в структуре композитов даже после тщательной отмывки от ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  после осаждения.

Спектры (2)Ni(OH)<sub>2</sub> (рис. 2, в) и композитов (1)Ni-RGO отличаются от спектров, описанных выше, наличием группы полос поглощения в пределах  $2960\text{—}2860\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к симметричным и несимметричным валентным колебаниям связей C—CH<sub>2</sub> и C—CH<sub>3</sub>, входящих в состав молекулы ПАВ Triton X-100. Интенсивная полоса в районе  $1510\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям бензойной группы, а интенсивные полосы в районе  $1243$  и  $1100\text{ см}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями в ароматической эфирной группе молекулы ПАВ [15].

Для исследования термического поведения Ni(OH)<sub>2</sub> и композитов Ni-RGO был проведён калориметрический и термогравиметрический анализ всех образцов. Полученные ДСК- и ТГ-кривые приведены на рис. 3.

На ТГ-диаграмме (рис. 3, б) видно, что разложение (1)Ni(OH)<sub>2</sub> и композитов на его основе проходит через 2 ступени потери массы, которые соответствуют 2 эндотермическим пикам на графике теплоёмкости (рис. 3, а). Первая охватывает температурный диапазон  $30\text{—}200^\circ\text{C}$ , соответствует потере адсорбированной воды (от 4,5 до 6,15%) и вторая ступень — температурный диапазон  $230\text{—}500^\circ\text{C}$ , соответствует деградации материала из Ni(OH)<sub>2</sub> в NiO, потеря массы при этом составляет от 11,5 до 16% в зависимости от %-го содержания Ni(OH)<sub>2</sub>. На графиках ДСК (2)Ni(OH)<sub>2</sub> и композитов (2)Ni-RGO (рис. 3, в) так же присутствуют 2 пика в районе  $80\text{—}100^\circ\text{C}$  и  $310\text{—}325^\circ\text{C}$ . Однако на ДСК-кривых композитов появляется дополнительный пик около  $400^\circ\text{C}$ , чему соответствует новая ступень на тер-

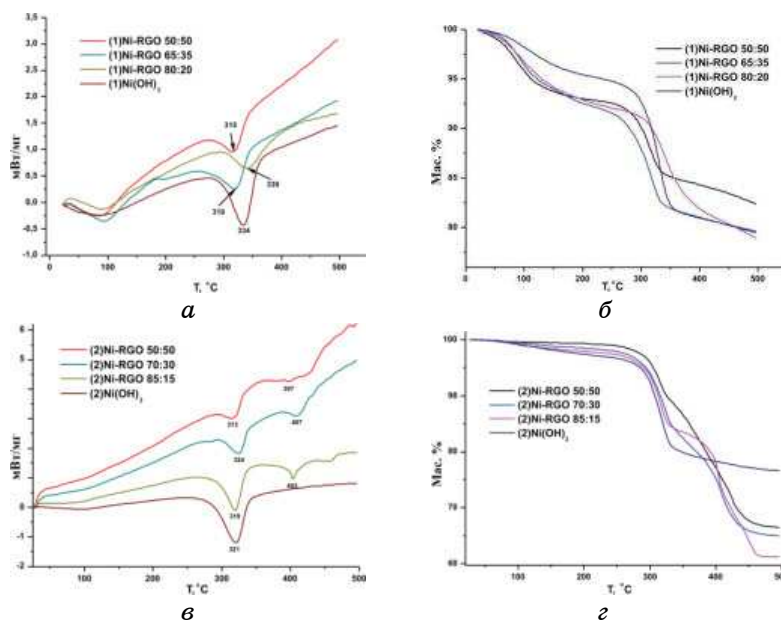


Рис. 3. ДСК- и ТГ-кривые (1)Ni(OH)<sub>2</sub>, (2)Ni(OH)<sub>2</sub> и композитов (1)Ni–RGO и (2)Ni–RGO.

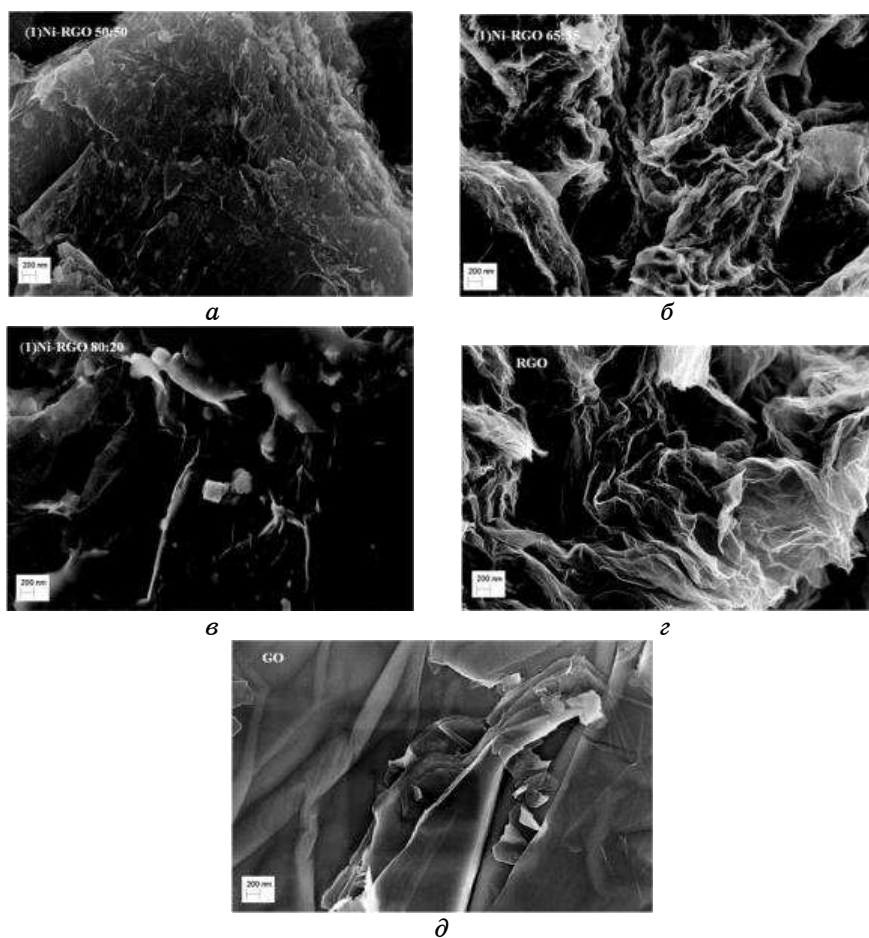
мограммах в диапазоне от 350 до 460°C. Природа этого фазового перехода в настоящее время не ясна. Для этого необходимо провести дополнительно рентгеновский фазовый анализ образцов.

Микрофотографии GO и RGO, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, можно видеть на рис. 4. В исходном GO видны плоские частицы, образованные параллельными плоскостями оксида графена. После микроволновой обработки плоскости восстановленного оксида графена (RGO) искривляются, что сохраняет их от схлопывания и обеспечивает высокую удельную поверхность RGO ( $\cong 600 \text{ м}^2/\text{г}$ ). На рисунке 4 так же представлены микрофотографии полученных композитов (1)Ni–RGO. Из рисунков видно, как при увеличении процентного содержания гидроксида никеля, RGO обрастает все более толстым слоем Ni(OH)<sub>2</sub>.

## 2. Электрохимические свойства Ni(OH)<sub>2</sub> и композитов Ni–RGO.

Для оценки возможности применения полученных композитов в суперконденсаторах был выполнен ряд экспериментов по исследованию их электрохимического поведения в 1 М-водном растворе KOH. На рисунке 5 показана типичная ЦВА-кривая Ni(OH)<sub>2</sub>, полученного осаждением 1-м способом, нанесённого на электрод из никелевой пены в 1 М KOH при скорости сканирования 20 мВ/с в диапазоне потенциала от –100 до 550 мВ.

Форма ЦВА-кривых указывает, что ёмкостные характеристики



**Рис. 4.** СЭМ-изображения RGO, GO и композитов (1)Ni-RGO 50:50, (1)Ni-RGO 65:35 и (1)Ni-RGO 80:20.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  отличаются от двухслойной электрической ёмкости, у которой ЦВА-кривая обычно стремится к прямоугольной форме. Этот факт указывает, что основной вклад в электрическую ёмкость  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  вносит, главным образом, так называемая фарадеевская ёмкость, которая основана на механизме обратимой окислительно-восстановительной реакции превращения гидроксида никеля в метагидроксид ( $\text{NiOOH}$ ) и обратно в щелочной среде. Соответствующие электрохимическим переходам анодный и катодный пики появляются при 0,41 и 0,26 В соответственно.

Влияние скорости развёртки потенциала на вольтамперные характеристики исследуемых материалов изучались в 1 М КОН в диапазоне напряжений от 0,1 до 0,5 В. Результаты опытов при раз-



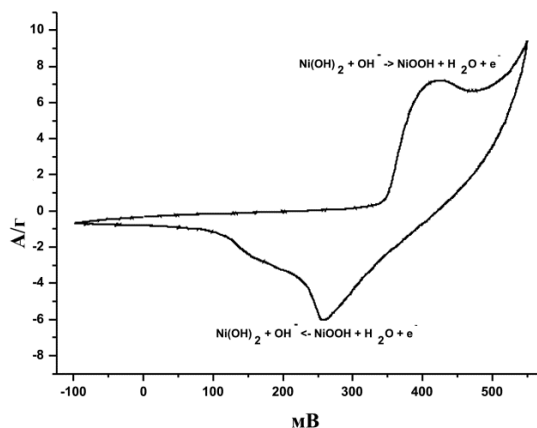


Рис. 5. ЦВА-кривая (1)Ni(OH)<sub>2</sub>, в 1 М КОН при скорости сканирования 20 мВ/с.

ных скоростях сканирования представлены на рис. 6.

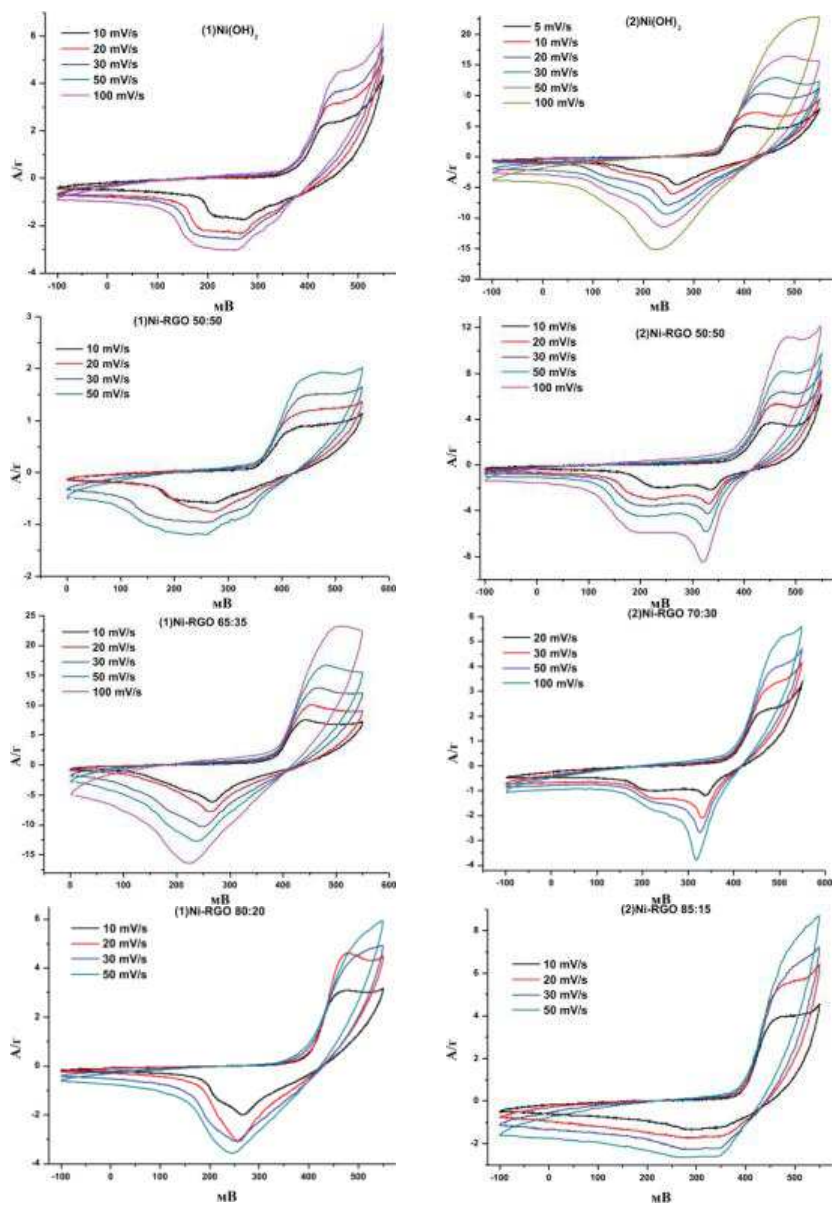
Удельный ток под кривой медленно увеличивается со скоростью сканирования. Следует также отметить, что при увеличении скорости сканирования форма ЦВА-кривых изменяется, потенциалы анодных и катодных пиков сдвигаются в более положительном и отрицательном направлениях соответственно, что ухудшает обратимость, и, как следствие, ёмкость неизбежно падает. Разницу между катодным и анодным пиком  $\Delta E_{\text{red/ox}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$  обычно применяют как меру обратимости электродной реакции. Чем меньше  $\Delta E_{\text{red/ox}}$ , тем выше обратимость реакции. В литературе приемлемые значения  $\Delta E_{\text{red/ox}}$  обычно приводятся в пределах от 120 до 180 мВ [16, 17]. Результаты расчёта  $\Delta E_{\text{red/ox}}$  для кривых ЦВА, полученных при скорости сканирования 10 мВ/с приведены в табл.

Из таблицы видно, что композиты Ni-RGO, полученные по второму способу обладают несколько лучшей обратимостью, по сравнению с композитами, полученными первым способом. Так же для этих образцов наблюдается ухудшение обратимости с увеличением процентного содержания Ni(OH)<sub>2</sub> в композитах.

На рисунке 7, а-и представлены заряд-разрядные кривые для (1)Ni(OH)<sub>2</sub>, (2)Ni(OH)<sub>2</sub>, RGO, композитов на их основе величине используемого удельного тока от 0,5 до 3,5 А/г. По данным разрядных кривых для всех композитов и отдельных компонентов были рассчитаны удельные ёмкости. Расчёт ёмкости проводился по формуле

$$C_{sp} = \frac{It}{m\Delta E},$$

где  $I$  — ток разряда,  $t$  — время разряда,  $m$  — вес образца,  $\Delta E$  — ин-



**Рис. 6.** ЦВА-кривые исследуемых образцов при разной скорости развёртки потенциала.

тервал потенциалов.

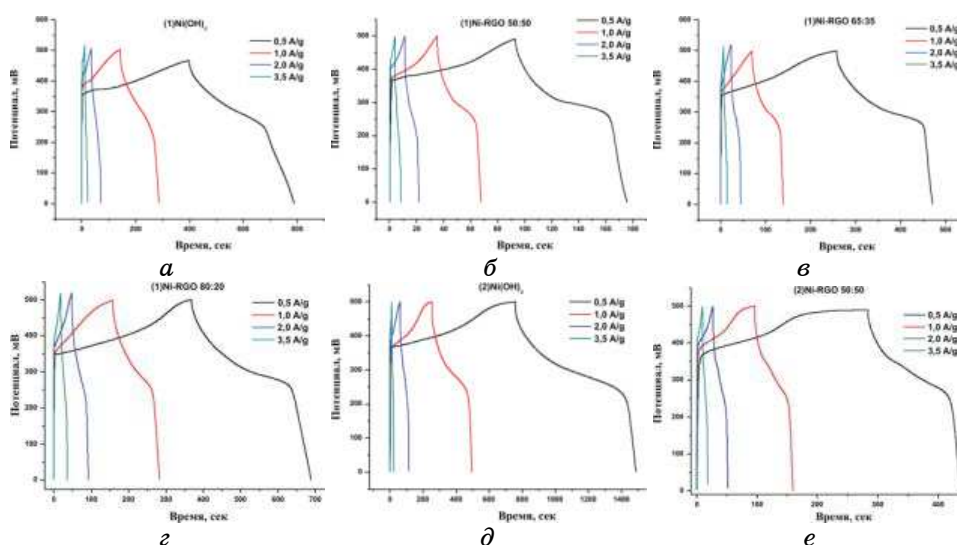
На рисунке 7, *к*, *л* также представлены графики зависимости рассчитанной удельной ёмкости образцов от плотности тока. Из рисунка 7, *к*, *л* видно, что наиболее высокой удельной ёмкостью при

малых значениях плотности тока обладают (1)Ni(OH)<sub>2</sub> и (2)Ni(OH)<sub>2</sub>. Однако стоит отметить, что с увеличением значения А/г ёмкость их довольно резко снижается при 3,5 А/г ёмкость (1)Ni(OH)<sub>2</sub> уменьшается в 5,0 раза, а для (2)Ni(OH)<sub>2</sub> этот показатель составляет 4,5.

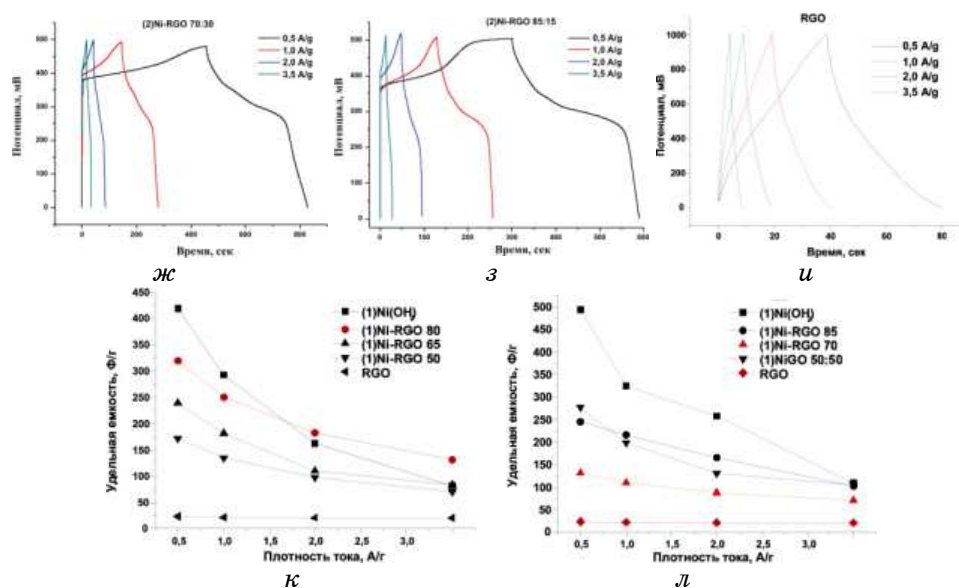
Ёмкость образцов композитов Ni-RGO занимает промежуточные значения между Ni(OH)<sub>2</sub> и RGO. Видно, также, что при увеличении содержания RGO в образцах зависимость ёмкости от плотности тока становится менее выраженной. При токе в 3,5 А/г ёмкость композитов оказывается сравнима с ёмкостью чистых гидроксидов никеля, а в случае композита (1)Ni-RGO 80:20 это значение оказывается даже выше на 20 Ф/г. Как видно из рисунка, ёмкость RGO, которая обусловлена в основном зарядением ДЭС, практически не зависит

**ТАБЛИЦА.** Значения  $\Delta E_{\text{red/ox}}$ , рассчитанные из ЦВА-кривых при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с.

Значение	(1)Ni(OH) <sub>2</sub>	(1)Ni-RGO 50:50	(1)Ni-RGO 65:35	(1)Ni-RGO 80:20	(2)Ni(OH) <sub>2</sub>	(2)Ni-RGO 50:50	(2)Ni-RGO 70:30	(2)Ni-RGO 85:15
$\Delta E_{\text{red/ox}}$	175	175	180	210	165	120	130	135



**Рис. 7.** Заряд-разрядные кривые исследуемых образцов в токовом диапазоне 0,5–3,5 А/г (а–к) и графики зависимости рассчитанной удельной ёмкости образцов от плотности тока (л, м).



Продолжение Рис. 7.

от плотности тока. В токовом диапазоне от 0,5 до 3,5 А/г ёмкость RGO уменьшается всего на 16%. Таким образом, RGO можно рассматривать как стабилизирующую добавку, которая позволит расширить диапазон рабочего тока при зарядке и разрядке суперконденсаторов на основе гидроксидов никеля.

На рисунке 8 представлены результаты циклирования электродов в гальваностатическом режиме. Из рисунков видно, что ёмкость чистых (1)Ni(OH)<sub>2</sub> и (2)Ni(OH)<sub>2</sub> имеют высокие стартовые значения, однако на протяжении первых 100 и 50 циклов соответственно, ёмкость их неуклонно снижается. RGO, наоборот, имеет наименьшую ёмкость, но стабилен при циклировании. Ёмкостные показатели и стабильность при гальваностатических испытаниях композитов Ni-RGO занимают промежуточные значения по сравнению с составляющими их компонентами. Причём, чем больше процентное содержание Ni(OH)<sub>2</sub> в образце, тем выше ёмкость. Конечно, судить о циклической стабильности по первым 50–100 циклам довольно трудно и для этого требуются более длительные испытания, но в целом видно, что добавка RGO увеличивает устойчивость электродной массы при заряд-разрядном циклировании. По-видимому, введение в Ni(OH)<sub>2</sub> проводящего углеродного материала RGO, имеющего высокую удельную поверхность, улучшает токоотвод от электродной массы и способствует более интенсивному доступу электролита к электрохимически активному компоненту за счёт образования более пористой структуры.

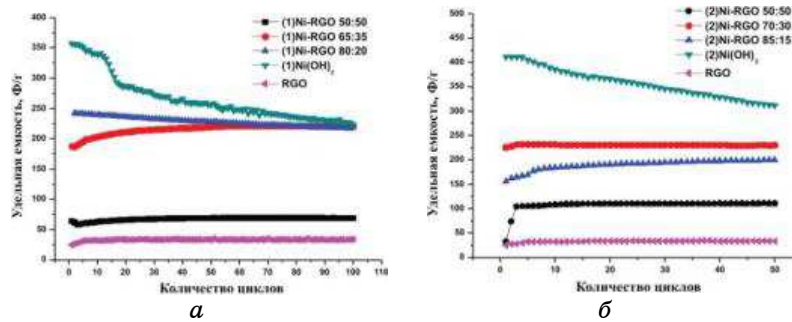


Рис. 8. Зависимость ёмкости от количества циклов заряда–разряда для исследованных образцов. Измерения проводили при плотности тока 1 А/г.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполненных экспериментов были получены композиты на основе восстановленного СВЧ-облучением оксида графена и гидроксид никеля (Ni–RGO) переменного состава двумя способами: осаждением Ni(OH)<sub>2</sub> на RGO *in situ*, и смешением суспензий RGO и Ni(OH)<sub>2</sub>. Полученные композиты обладают довольно высокой удельной ёмкостью при их использовании в качестве электродов суперконденсаторов (от 150 до 330 Ф/г). Проведено исследование структуры и физико-химических свойств композитов различного процентного состава с помощью широкого набора методов анализа. Показано, что RGO обладает высокой стабильностью при циклировании в режиме заряд–разряд, но низкими показателями ёмкости ( $\cong 25$  Ф/г), а чистый Ni(OH)<sub>2</sub>, наоборот, имеет высокую удельную ёмкость в пределах 450–500 Ф/г, но недостаточную устойчивость при циклировании. Ёмкостные показатели и стабильность при гальваностатических испытаниях композитов Ni–RGO занимают промежуточные значения по сравнению с составляющими их компонентами. Причём, чем больше процентное содержание Ni(OH)<sub>2</sub> в образце, тем выше ёмкость. По первым 100 циклам можно сделать заключение, что добавка RGO усиливает устойчивость электродной массы при заряд–разрядном циклировании. Таким образом, RGO может служить стабилизирующей добавкой, которая позволит увеличить срок службы и расширить диапазон рабочего тока при зарядке и разрядке суперконденсаторов на основе гидроксидов никеля.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Полякова, Б. М. Васильев, И. Н. Купенко и др., *Физика и техника полупроводников*, 9, № 11: 2356 (1976).

2. C. Liu, F. Li, L. P. Ma, and H. M. Cheng, *Adv. Mater.*, **22**: E1 (2010).
3. Y. Zhang, H. Feng, X. B. Wu, L. Z. Wang, A. Q. Zhang, T. C. Xia, H. C. Dong, X. F. Li, and L. S. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, Iss. 11: 4889 (2009).
4. H. Q. Cao, H. Zheng, K. Y. Liu, and J. H. Warner, *Chem. Phys. Chem.*, **11**: 489 (2010).
5. G. Duan, W. Cai, Y. Luo, and F. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, **17**: 644 (2007).
6. Y. Y. Luo, G. H. Li, G. T. Duan, and L. D. Zhang, *Nanotechnology*, **17**: 4278 (2006).
7. D. Linden, *Handbook of Batteries* (New York: McGraw-Hill: 2002).
8. J. McBreen, *Modern Aspects of Electrochemistry* (New York: Plenum: 1990), vol. **21**.
9. M. S. Wu, C. M. Huang, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, *Electrochim. Acta*, **44**, No. 23: 4007 (1999).
10. Yu. M. Shul'ga, A. S. Lobach, S. A. Baskakov et al., *High Energy Chemistry*, **47**, No. 6: 331 (2013).
11. С. А. Баскаков, Ю. М. Шульга, Ю. В. Баскакова, А. Д. Золотаренко, И. Е. Кознецов, О. Н. Ефимов, А. Л. Гусев, *Альтернативная энергетика и экология*, **12**, № 116: 66 (2012).
12. В. Е. Мурадян, М. Г. Езерницкая, В. И. Смирнова, Н. М. Кабаева и др., *Журнал общей химии*, **61**, № 12: 2626 (1991).
13. Y. Si and E. T. Samulski, *Nano Lett.*, **8**, Iss. 6: 1679 (2008).
14. H.-K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin et al., *Chem. Phys. Lett.*, **470**: 255 (2009).
15. L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 11027 (2009).
16. Lin Yang, Jianguo Zhu, and Dingquan Xiao, *RSC Adv.*, **2**: 8179 (2012).
17. F. S. Cai, G. Y. Zhang, J. Chen, X. L. Gou, H. K. Liu, and S. X. Dou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, No. 32: 4212 (2004).
18. D. A. Corrigan and R. M. Bendert, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, No. 3: 723 (1989).

## REFERENCES

1. A. L. Polyakova, B. M. Vassiliev, I. N. Kuppenko et al., *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **9**, No. 11: 2356 (1976) (in Russian).
2. C. Liu, F. Li, L. P. Ma, and H. M. Cheng, *Adv. Mater.*, **22**: E1 (2010).
3. Y. Zhang, H. Feng, X. B. Wu, L. Z. Wang, A. Q. Zhang, T. C. Xia, H. C. Dong, X. F. Li, and L. S. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, Iss. 11: 4889 (2009).
4. H. Q. Cao, H. Zheng, K. Y. Liu, and J. H. Warner, *Chem. Phys. Chem.*, **11**: 489 (2010).
5. G. Duan, W. Cai, Y. Luo, and F. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, **17**: 644 (2007).
6. Y. Y. Luo, G. H. Li, G. T. Duan, and L. D. Zhang, *Nanotechnology*, **17**: 4278 (2006).
7. D. Linden, *Handbook of Batteries* (New York: McGraw-Hill: 2002).
8. J. McBreen, *Modern Aspects of Electrochemistry* (New York: Plenum: 1990), vol. **21**.
9. M. S. Wu, C. M. Huang, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, *Electrochim. Acta*, **44**, No. 23: 4007 (1999).
10. Yu. M. Shul'ga, A. S. Lobach, S. A. Baskakov et al., *High Energy Chemistry*, **47**, No. 6: 331 (2013).
11. S. A. Baskakov, Y. M. Shulga, Yu. V. Baskakova, A. D. Zolotarenko,

- I. E. Kuznetsov, O. N. Efimov, and A. L. Gusev, *Alternativnaya Energetika i Ekologiya*, **12**, No. 116: 66 (2012) (in Russian).
12. V. E. Muradyan, M. G. Ezernitskaya, V. I. Smirnova, N. M. Kabaeva et al., *Zhurnal Obshchei Khimii*, **61**, No. 12: 2626 (1991) (in Russian).
  13. Y. Si and E. T. Samulski, *Nano Lett.*, **8**, Iss. 6: 1679 (2008).
  14. H.-K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin et al., *Chem. Phys. Lett.*, **470**: 255 (2009).
  15. L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 11027 (2009).
  16. Lin Yang, Jianguo Zhu, and Dingquan Xiao, *RSC Adv.*, **2**: 8179 (2012).
  17. F. S. Cai, G. Y. Zhang, J. Chen, X. L. Gou, H. K. Liu, and S. X. Dou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, No. 32: 4212 (2004).
  18. D. A. Corrigan and R. M. Bendert, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, No. 3: 723 (1989).