

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК ОКСИДОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ДЛЯ УСТРОЙСТВ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Греков И.А., магистрант гр. 146801

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь*

Чубенко Е.Б. – канд. техн. наук

Аннотация. Методом электрохимического осаждения получены пленки оксида кобальта и оксида никеля на подложках монокристаллического кремния. Результаты исследования методом Рамановской спектроскопии показали, что полученные пленки представляют собой поликристаллические структуры оксида кобальта (II, III) и оксида никеля (II). Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что пленки оксида никеля отличаются гладкой поверхностью, в то время как оксид кобальта состоит из кристаллов пластинчатой формы. Измеренная методом вольтамперометрии удельная электрохимическая емкость пленок оксида кобальта и оксида никеля составила соответственно 14,67 и 1634,08 Ф/г. Высокая удельная электрохимическая емкость пленки оксида никеля может быть использована для создания эффективных электрохимических приборов и устройств накопления энергии.

Ключевые слова: оксид никеля, оксид кобальта, электрохимическое осаждение, рамановская спектроскопия, электрохимическая емкость.

Введение. Оксиды переходных металлов считаются одним из наиболее интересных классов материалов, демонстрирующих широкое разнообразие свойств и применений. В зависимости от структуры и состава, они могут обладать как полупроводниковыми, так и диэлектрическими свойствами [1]. Оксиды переходных металлов могут быть получены различными методами, среди которых электрохимическое осаждение имеет ряд преимуществ, таких как низкая температура процесса и возможность обработки электродов большой площади.

Среди оксидов переходных металлов оксиды никеля и кобальта представляют большой интерес для создания электрохимических устройств, таких как, аккумуляторные батареи и суперконденсаторы, благодаря распространенности, дешевизне и отличным каталитическим и транспортным свойствам.

В данной статье изучены закономерности процессов катодного электрохимического осаждения оксидов металлов NiO и Co₃O₄ и их электрохимические свойства, а именно электрохимическая ёмкость, для применения в качестве материалов электродов в устройствах хранения и преобразования электрической энергии.

Основная часть. Синтез тонких пленок NiO и Co₃O₄ проводился электрохимическим методом в двухэлектродной ячейке. В качестве анода использовался платиновый электрод. В

качестве катода – пластины монокристаллического кремния марки ЭКЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (111). Для очистки кремниевых пластин от органических загрязнений использовался насыщенный безводный раствор оксида хрома (VI) в концентрированной серной кислоте с последующей длительной промывкой в деионизованной воде. Далее пластины помещались на 5 мин в 4,5 % водный раствор плавиковой кислоты для удаления с их поверхности слоя оксида кремния. Оксид кобальта осаждался из водного 0,05 М раствора нитрата кобальта при температуре 80 °С, а оксид никеля – из водного 0,025 М раствора хлорида никеля с добавлением 0,54 М хлорида калия и 0,02 М гидроксида калия при температуре 40 °С. Таким же образом были получены пленки этих оксидов с добавлением изопропилового спирта (IP) 10 % от объема раствора и уменьшением температуры осаждения до 20 °С для оксида никеля и до 60 °С для оксида кобальта, так же для него была получена плёнка с увеличением pH до 7.

Для нагрева и поддержания постоянной температуры в процессе электрохимического осаждения оксидов переходных металлов использовался лабораторный электронагреватель. Все образцы получены в гальваностатическом режиме с помощью потенциогальваностата Metrohm Autolab PGSTAT 302N. Плотность тока составляла 1 мА/см², время осаждения – 10 мин.

Анализ химического состава и кристаллической структуры полученных пленок оксидов проводился методом Рамановской спектроскопии на 3D-сканирующем лазерном спектрометре SOL Instruments Confotec NR500. В качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер с длиной волны 473 нм. Электронные микрофотографии поперечных сколов образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800.

Электрохимическая емкость пленок была измерена в трехэлектродной ячейке в 1 М водном электролите Na₂SO₄ с помощью потенциогальваностата Metrohm Autolab PGSTAT 302N. Расчет емкости проводился путем интегрирования площади петли вольтамперограммы по формуле [2]

$$C = \frac{\int I(V)dV}{2km\Delta V}, \quad (1)$$

где $I(V)$ – площадь петли, А; k – скорость сканирования, В/с, m – масса пленки, г, ΔV – диапазон напряжений, В.

На рисунке 1 представлены спектры Рамановского рассеяния образцов, полученных электрохимическим осаждением из раствора, содержащего нитрат кобальта. Зарегистрированы полосы, соответствующие колебательным модам, характерным для Co₃O₄. Две полосы комбинационного рассеяния на 470 и 512 см⁻¹ относятся к фоновым модам E_g и F_{2g} и соответствуют характеристике тетраэдрической структуры (CoO₄). Резкая полоса с положением около 676 см⁻¹, которая является фоновой модой A_{1g} , соответствует характеристике октаэдрической структуры (CoO₆). Увеличение интенсивности этого пика свидетельствует о качестве получаемой кристаллической структуры [3]. Таким образом, пленки, полученные электрохимическим осаждением из раствора, содержащего нитрат кобальта, являются поликристаллическим Co₃O₄.

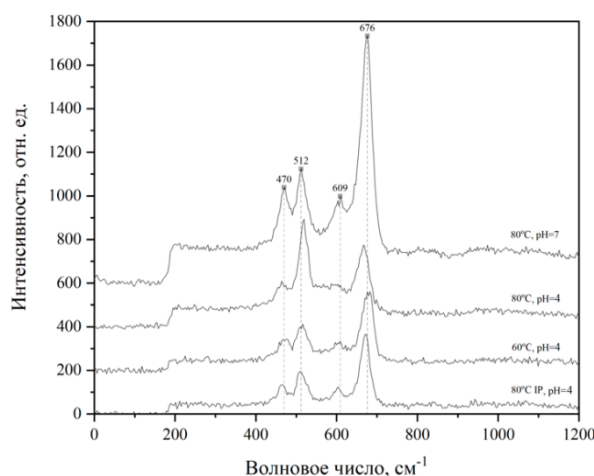


Рисунок 1 – Спектры Рамановского рассеяния пленок Co_3O_4 , полученных электрохимическим методом при различных условиях

Из спектров, приведенных на рисунке 1 видно, что увеличение pH раствора (начальная кислотность электролита $pH = 4$) при прочих равных условиях, приводит к общему усилению Рамановского сигнала, а также значительному увеличению интенсивности полосы A_{1g} , что косвенно говорит о снижении концентрации дефектов в пленке и увеличении ее оптической плотности. На спектре пленки, полученной при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$, наблюдается повышенная интенсивность полосы на 512 см^{-1} , что косвенно говорит о меньшей толщине по сравнению с другими пленками. Добавление изопропилового спирта в электролит равноценно осаждению при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$, что видно из полученных спектров Рамановского рассеяния.

На полученных спектрах Рамановского рассеяния образцов, полученных в результате осаждения из растворов, содержащих ионы никеля (рисунок 2), присутствует несколько характерных полос, расположенных на $274, 409, 490, 535, 1080$ и 1562 см^{-1} . Рамановское рассеяние в NiO происходит в результате взаимодействия излучения с однофононными молекулярными колебательными модами TO при 400 см^{-1} и LO при 500 и 535 см^{-1} , двухфононными модами $2TO$ при 740 см^{-1} , $TO+LO$ при 925 см^{-1} и $2LO$ при 1100 см^{-1} и двухмагнонным возбуждением при 1560 см^{-1} . Пик на 400 см^{-1} соответствует нестехиометрическому составу пленок NiO [4]. Таким образом, сформированные в результате электрохимического осаждения из содержащих ионы никеля растворов пленки представляют собой поликристаллический NiO .

Анализ представленных на рис. 2 спектров Рамановского рассеяния показывает, что повышение температуры электролита приводит к увеличению интенсивности пиков, соответствующих колебательным модам кристаллической решетки NiO . При добавлении изопропилового спирта появляется полоса на 274 см^{-1} , которую не удалось идентифицировать, а при увеличении температуры до $40\text{ }^\circ\text{C}$ появляется полоса на 1080 см^{-1} .

Для исследования электрохимических свойств были выбраны образцы, демонстрирующие наибольшую интенсивность Рамановского сигнала, соответствующего Co_3O_4 и NiO , а их условия получения приняты как оптимальные. В случае Co_3O_4 был использован образец, полученный при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ без повышения pH , и в случае NiO – полученный при температуре электролита $40\text{ }^\circ\text{C}$ без добавления спирта.

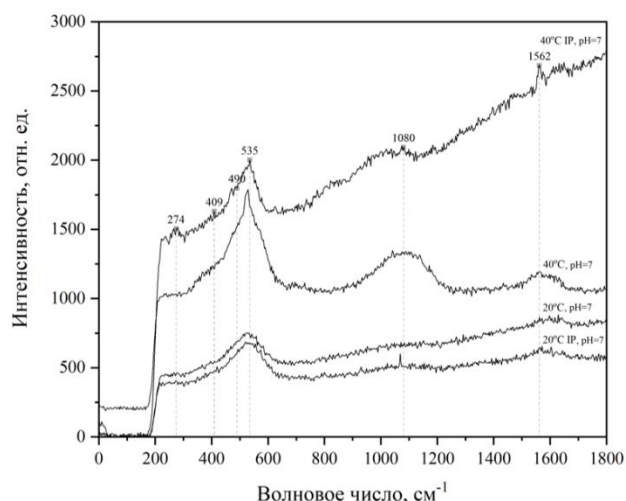


Рисунок 2 – Спектры Рамановского рассеяния пленок NiO, полученных электрохимическим методом при различных условиях

На рисунке 3 представлены изображения поперечных сколов образцов, полученные методом СЭМ. Пленка Co_3O_4 представляет собой пластинчатую структуру с толщиной около 4 мкм. Пленка NiO имеет гладкую поверхность с макродефектами в виде трещин и состоит из мелких частиц округлой формы. Ее толщина составила около 500 нм. Меньшая толщина полученной пленки NiO по сравнению с пленкой Co_3O_4 обусловлена вдвое меньшей концентрацией ионов никеля в растворе и уменьшением выхода по току. Анализ электронных изображений сколов показывают, что полученные пленки имеют развитую поверхность с большой удельной площадью, что важно для электродов в электрохимических устройствах.

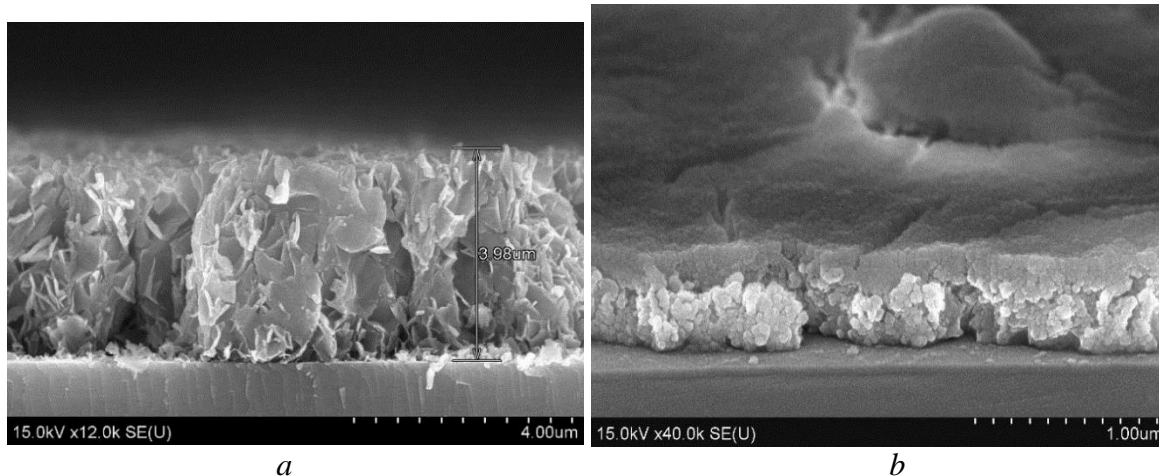
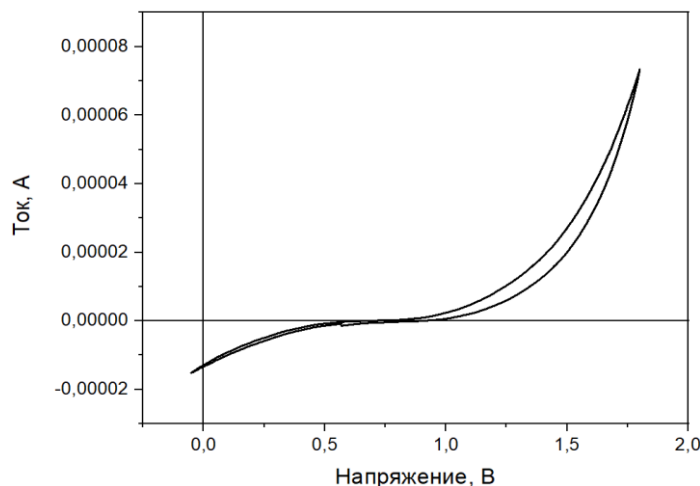
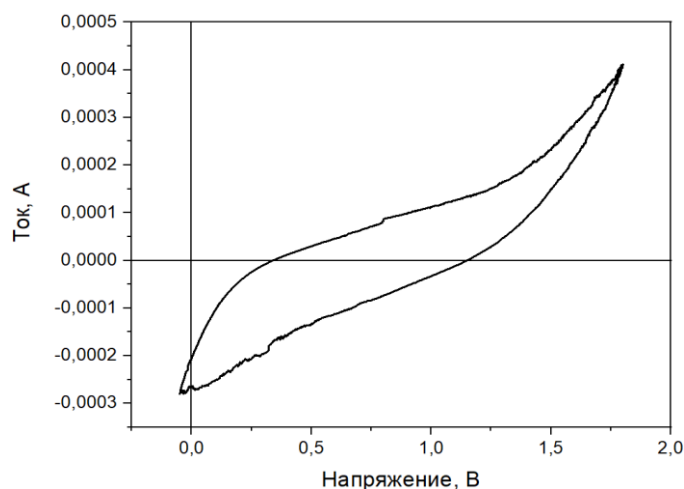


Рисунок 3 – Электронные микрофотографии поперечных сколов пленки Co_3O_4 , осажденной при температуре 80 °C (a), и NiO, осажденной при температуре 40 °C (b)

На рисунках 4 и 5 представлены циклические вольтамперограммы пленки Co_3O_4 , полученной при температуре электролита 80 °C, и пленки NiO, полученной при 40 °C, соответственно.

Рисунок 4 – Вольтамперограмма пленки Co_3O_4 , полученной при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ Рисунок 5 – Вольтамперограмма пленки NiO , полученной при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$

Расчет удельной электрохимической емкости для Co_3O_4 в соответствии с выражением (1) показал, что она равна $C_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 14,67\text{ Ф/г}$, и для NiO – $C_{\text{NiO}} = 1634,08\text{ Ф/г}$. Это показывает, что полученные пленки Co_3O_4 имеют низкую удельную электрохимическую емкость, по сравнению с проведенными ранее другими исследованиями ($430,6\text{ Ф/г}$) [3]. Это может быть обусловлено меньшей удельной площадью поверхности полученных пленок Co_3O_4 . В случае пленки NiO измеренная удельная электрохимическая емкость получилась значительно больше, чем в других исследованиях пленок NiO ($170 - 290\text{ Ф/г}$, в зависимости от температуры отжига) [4], так и Co_3O_4 [3]. Увеличение электрохимической емкости может быть связано с высокой удельной площадью поверхности и кристаллической структурой полученных пленок NiO .

Заключение. Методом электрохимического осаждения получены пленки оксидов никеля и кобальта на подложках монокристаллического кремния. Анализ спектров Рамановского рассеяния показал, что пленки, полученные из растворов, содержащих ионы кобальта, представляют собой поликристаллический Co_3O_4 . При электрохимическом осаждении из растворов, содержащих ионы никеля, были получены пленки поликристаллического NiO . Показано, что увеличение температуры осаждения приводит к увеличению интенсивности полос Рамановского рассеяния, соответствующих колебательным модам кристаллических решеток полупроводниковых оксидов, что указывает на рост кристаллического совершенства формируемых пленок. Измерения удельной электрохимической емкости пленки Co_3O_4 , полученной при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$, показали, что она равна $14,76\text{ Ф/г}$. Удельная электрохимическая емкость пленки NiO , полученной при

температуре 40 °С, составила 1634,08 Ф/г. Это один из самых высоких показателей для пленок оксидов переходных металлов, полученных в других исследованиях.

Список использованных источников

1. Al-Rashedi, K. *Metal oxide thin films: a mini review* / K. Al-Rashedi, M. Farooqui, M. Mohsin, G. Rabbani // *J. of Advanced Scientific Research*. – 2016. – Vol.7, N.1. – Pp. 1–8.
2. Anwar, A. W. *Specific Capacitance and Cyclic Stability of Graphene Based Metal/Metal Oxide Nanocomposites: A Review* / A. W. Anwar, A. Majeed, N. Iqbal, W. Ullah, A. Shuaib, U. Ilyas, H. M. Rafique // *J. of Materials, Science & Technology*. – 2015. – Vol. 31, N 7. – Pp. 699-707.
3. Jang, G. *Cobalt oxide nanocubes as electrode material for the performance evaluation of electrochemical supercapacitor* / G. Jang, S. Ameen, M. S. Akhtar, H. Shin // *Ceramics International*. – 2018. – Vol.44, N 1. – Pp. 588–595.
4. Subramanian, B. *Structural, optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide films* / B. Subramanian, M. Mohammed Ibrahim, K. R. Murali, V. S. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran // *J. of Materials Science*. – 2009. – Vol. 20, N 10. – Pp. 953–957.

UDC 544.654

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THIN FILMS OF NICKEL AND COBALT OXIDE FOR ENERGY STORAGE DEVICES

Grekov I.A.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Chubenko E.B. – PhD

Annotation. Films of cobalt oxide and nickel oxide on monocrystalline silicon substrates were obtained by electrochemical deposition from aqueous electrolyte solutions. The results of the study by Raman spectroscopy showed that the obtained films are polycrystalline structures of cobalt (II, III) oxide and nickel (II) oxide. It was found by scanning electron microscopy that nickel oxide films have a smoother surface, while cobalt oxide has a more developed structure consisting of lamellar crystals. The specific electrochemical capacity of cobalt oxide and nickel oxide films obtained under optimal conditions, measured by voltammetry, was 14.67 and 1634.08 F/g, respectively. The high specific electrochemical capacity of a nickel oxide film can be used to create efficient electrochemical devices and energy storage devices.

Keywords: nickel oxide, cobalt oxide, electrochemical deposition, Raman spectroscopy, electrochemical capacitance.