

УДК 544.032.4+544.015

DOI: 10.15372/ChUR2020264

## Наноструктурированные композиты МУНТ/оксиды переходных металлов, полученные методом терморазложения гидроксидов

Т. А. ЛАРИЧЕВ<sup>1</sup>, Ю. А. ЗАХАРОВ<sup>1,2</sup>, Н. М. ФЕДОРОВА<sup>1</sup>, Г. Ю. СИМЕНЮК<sup>2</sup>,  
В. М. ПУГАЧЕВ<sup>1</sup>, Ю. В. ЛОКТИОНОВ<sup>1</sup>, В. Е. НИКИФОРОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кемеровский государственный университет,  
Кемерово (Россия)

E-mail: [timlar@kemsu.ru](mailto:timlar@kemsu.ru)

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
Кемерово (Россия)

### Аннотация

Исследованы структурно-морфологические и электрохимические свойства нанокompозитных материалов, полученных методом термического разложения гидроксидов кобальта и смешанных гидроксидов кобальта-цинка на поверхности углеродной матрицы, представляющей собой многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Установлено, что при обработке растворов сульфатов кобальта и цинка гидроксидом натрия образуется твердая фаза, включающая в себя гидроксид кобальта и оксид цинка. При последующей термообработке на воздухе формируется преимущественно кобальтат цинка  $Zn_xCo_{(1-x)}O_y$ , в котором относительное содержание кобальта и цинка может меняться в широком интервале значений. Изучение электрохимических свойств синтезированных нанокompозитных материалов методом циклической вольтамперометрии показало, что при внедрении оксида кобальта в углеродную матрицу наблюдается рост электрической емкости во всем диапазоне скоростей сканирования потенциала (10–80 мВ/с). Использование электродных материалов на основе композита состава МУНТ/кобальтат цинка позволяет увеличить удельную емкость суперконденсаторов в 1.5 раза и добиться экономии дефицитного кобальта при их изготовлении.

**Ключевые слова:** кобальтат цинка, оксид кобальта, гидроксид кобальта, гидроксид цинка, углеродные нанотрубки, нанокompозиты

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие электроснабжения невозможно без использования эффективных систем накопления и преобразования электрической энергии. Ключевыми узлами таких систем могут выступать суперконденсаторы (ионисторы), отличающиеся высокой скоростью цикла заряда-разряда и, как следствие, способностью выдавать накопленную энергию в виде электрического тока большой мощности [1]. В области развития суперконденсаторных технологий в последние годы наблюдался существенный прогресс, который прежде всего связан с совершенствова-

нием используемых для изготовления электродов материалов. Внимание исследователей привлекают возможности применения нанокompозитных электродных материалов на основе токопроводящей высокопористой матрицы (обычно углеродной) с внедренными в нее наночастицами соединений металлов с переменной валентностью (оксиды, сульфиды, нитриды и т. д.) [2]. Сочетание подобных материалов обеспечивает рост запасаемой электрической емкости за счет увеличения удельной поверхности для накопления заряда, главным образом, за счет протекания окислительно-восстановительных (фарадеевских) процессов в наполни-

теле композита (так называемая псевдоемкостная составляющая).

Однако синтез нанокompозитов, сочетающих различные аллотропные и морфологические виды углерода (углеродные одно- и многостенные нанотрубки, графен, фуллерены и др.) и наноразмерные частицы неорганических соединений заданной дисперсности и морфологии с регулируемым распределением по поверхности углеродной матрицы (включая ее поры), представляется непростой задачей. Для создания подобных структур применяют сольвотермальные и золь-гель методы, методы химического, электрохимического и электрофоретического осаждения и т. д. [3, 4]. В настоящей работе для получения наполнителей нанокompозитов использовали известный метод осаждения гидроксидов переходных металлов (промежуточных продуктов) на поверхность углеродной матрицы с последующим переводом их термообработкой (ТО) в целевой оксид [5].

В качестве углеродной матрицы использовали синтезированные в Институте катализа СО РАН (Новосибирск) многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Характеристики МУНТ [6]: узкие распределения по диаметру каналов (2–5 нм), внешнему диаметру (18–21 нм); практически полное отсутствие примесей после выполнения промывки (в том числе катализаторов синтеза); весьма низкая микропористость (0.03 см<sup>3</sup>/г) при умеренной, связанной в основном с каналами и хорошо воспроизводимой мезопористостью (0.70–0.77 см<sup>3</sup>/г), – позволяют рассматривать эту углеродную матрицу в качестве удобной модели при изучении свойств получаемых на ее основе наноструктурированных композитов (НК).

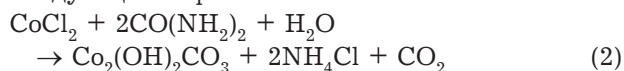
Достаточно часто для получения гидроксидных наполнителей таких НК используют метод осаждения гидроксидов или карбонатов металлов карбамидом (мочевинной) [7–10]. Карбамид в водном растворе медленно гидролизует:



Гидролиз сопровождается медленным ростом величины рН во всем объеме раствора [11]. Если в растворе присутствуют многозарядные ионы переходных металлов, то инициируются реакции гидролиза, приводящие к образованию осадка, причем в отсутствие значительных локальных пересыщений. В свою очередь, это создает условия для формирования большого количества однородных по размеру, высокодисперсных частиц твердой фазы [12]. Поскольку в результате гидролиза образуются как основание (NH<sub>4</sub>OH), так и карбонатная составляющая (CO<sub>2</sub>), в результате осаждения карбамидом возможно

получение гидроксидов, карбонатов и основных карбонатов металлов. Следует также отметить, что соли кобальта (II) могут образовывать с мочевиной комплексные соединения различного состава и устойчивости [13]. В водных растворах большинство этих соединений разлагаются на исходные компоненты.

Таким образом, предполагаемая гидротермальная реакция, протекающая в присутствии в растворе мочевины, может быть представлена следующим образом:



С ростом температуры раствора ускоряется реакция гидролиза карбамида, побочные продукты гидролиза являются летучими и довольно быстро покидают раствор. Так, при температуре 96–98 °С карбонаты аммония разлагаются и CO<sub>2</sub> уходит из системы [12], что существенно затрудняет образование гидроксокарбонатов в реакциях осаждения карбамидом. Исходя из этого, в открытой системе синтез целесообразно проводить при температуре начала гидролиза мочевины – 80 °С.

В последние годы все чаще в качестве оксидного материала в электродных нанокompозитах предлагается применять сложные по составу фазы, содержащие смешанные или допированные оксиды, которые обладают преимуществами с точки зрения способности накапливать электрический заряд, электропроводности и т. д. [14]. Например, в качестве перспективного наполнителя рассматривается кобальтат цинка (ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [15]. Дополнительный положительный эффект в данном случае достигается за счет того, что два разных переходных металла могут образовывать смешанный оксид с более привлекательными электрохимическими характеристиками и повышенной стабильностью по сравнению с системами на основе монометаллических материалов. Кроме того, замена части катионов металлов в оксиде кобальта может давать эффект снижения напряжений/деформаций, возникающих в процессе длительного разряда-заряда [16]. Примечательно также, что ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обладает гораздо более высокой электропроводностью и электрохимической активностью, чем многие обычные бинарные оксиды переходных металлов. Такое увеличение проводимости позволяет существенно нарастить емкостные характеристики суперконденсаторов.

Для оценки перспективности вышеописанных подходов в настоящей работе рассмотрена возможность получения, а также исследованы свойства НК на основе углеродной матрицы

(МУНТ), предлагаемой в качестве модельной, с наполнителями двух типов на основе: 1) оксида кобальта (II, III), полученного при термическом разложении продуктов гидролиза солей кобальта в присутствии мочевины; 2) смешанного оксида кобальта-цинка, полученного в результате термического разложения смешанного гидроксида кобальта-цинка.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

*Реактивы и материалы*

При приготовлении растворов реагентов использовались реактивы квалификации не ниже “ч. д. а.”.

*Получение композита МУНТ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*

К 5 %-му раствору мочевины (карбамида) в дистиллированной воде добавляли 0.2 г МУНТ и нагревали до 80 °С, а затем прибавляли заданный объем раствора хлорида кобальта (в зависимости от требуемого содержания кобальта (элемента) в составе НК).

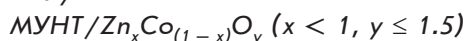
Реакцию гидролиза мочевины в присутствии раствора хлорида кобальта проводили при перемешивании, поддерживая объем реакционной смеси постоянным. Общая продолжительность синтеза – 2 ч. После окончания синтеза охлажденную смесь фильтровали на воронке Бюхнера с использованием водоструйного насоса.

Собранный на фильтре осадок высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Предполагаемый состав получаемого на данном этапе композита (образцы B13–B15) – МУНТ/Co<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Термообработку промежуточного продукта проводили в термошкафу “Тулячка 2” (Россия) в течение 180 мин при 300 °С в атмосфере воздуха. Итоговый композиционный материал (образцы B13.1–B15.1) имел вид сыпучего порошка

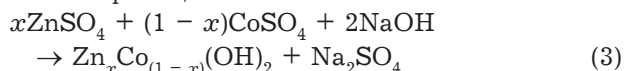
черного цвета. Ожидаемый состав получаемых образцов НК до и после ТО представлен в табл. 1.

*Получение композита*



Было изготовлено четыре образца НК: в качестве матрицы использовали углеродный материал типа МУНТ (0.2 г), на поверхность которого осаждали смешанный гидроксид кобальта-цинка с расчетной молярной долей кобальта 0.90, 0.75, 0.50, 0.25 в составе наполнителя и с массовым содержанием металлов в составе композита 10 мас. %.

Для приготовления композитного материала навески МУНТ переносили в бюкс. Растворы сульфата кобальта и сульфата цинка смешивали в заданных пропорциях (общий объем – 1 мл). Углеродная матрица пропитывалась данным раствором в бюксе в течение 1 ч. После окончания процесса пропитки в бюкс добавляли раствор NaOH в рассчитанных количествах для получения гидроксида кобальта-цинка по обменной реакции



Полученный композиционный материал (образцы M1, M2, M3, M4 с молярной долей кобальта в составе наполнителя 0.90, 0.75, 0.50, 0.25 соответственно) переносили на бумажный фильтр воронки Бюхнера, сопряженной с колбой Бунзена, отмывали дистиллированной водой от сульфата натрия и сушили под вакуумом при комнатной температуре.

Термообработку полученного промежуточного продукта НК проводили в термошкафу “Тулячка 2” в атмосфере воздуха в два этапа: 1) 60 мин при 120 °С; 2) 240 мин при 300 °С. В результате ТО были получены образцы M1.1–M4.1 НК предположительного состава МУНТ/Zn<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>O<sub>y</sub> (x < 1, y ≤ 1.5). Характеристики образцов до и после ТО, задаваемые условиями синтеза и подтвержденные данными рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), представлены в табл. 2.

*Методы исследования*

Элементный состав образцов определяли методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС) при помощи спектрометра iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, Великобритания). Навески предварительно подготовленных образцов НК (10–20 мг каждая) заливали 5 мл смеси соляной и азотной кис-

ТАБЛИЦА 1

Ожидаемый состав композиционных материалов

Образец	Ожидаемый состав композита	Расчетное содержание Co в нанокompозите, мас. %
B13	МУНТ/Co <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5
B14	МУНТ/Co <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10
B15	МУНТ/Co <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15
B13.1	МУНТ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5
B14.1	МУНТ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10
B15.1	МУНТ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15

ТАБЛИЦА 2

Характеристики образцов серии МУНТ/ $Zn_xCo_{(1-x)}O_y$  ( $x < 1$ ,  $y \leq 1.5$ ) до (М1–М4) и после термообработки (ТО) (М1.1–М4.1)

Образец	Отношение молярных долей Co/Zn		Масса композита, мг		Потеря массы в ходе ТО, мг
	задаваемое при синтезе	по данным РФЛА <sup>а</sup> до ТО      после ТО	до ТО	после ТО	
М1	0.90/0.10	0.89/0.11	194.8		12.5
М1.1		0.92/0.08		182.3	
М2	0.75/0.25	0.74/0.26	119.9		12.2
М2.1		0.71/0.29		107.7	
М3	0.50/0.50	0.55/0.45	183.1		15.0
М3.1		0.52/0.48		168.1	
М4	0.25/0.75	0.23/0.77	176.8		21.2
М4.1		0.22/0.78		155.6	

<sup>а</sup>РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ.

лот (3 : 1). Герметично закрытые полимерные пробирки высокого давления со смесью реагентов помещали в термоблок, нагревали до 80 °С и выдерживали при этих условиях 2 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Смеси разбавляли до заданного методикой объема, центрифугировали для отделения осадка. Фильтрат подвергали аналитическому исследованию.

Структуры приготовленных НК исследовали методами рентгенодифракционного (РФА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с помощью дифрактометра “Дифрей-401” (Россия), оснащенного трубкой с железным анодом ( $\lambda_{K\alpha} = 1.9373 \text{ \AA}$ ) и энергодисперсионным детектором АМРТЕК (США). Оценку размеров кристаллитов ( $D$ ,  $\text{Å}$ ) производили по формуле Шеррера:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где  $\lambda$  – длина волны;  $\beta$  – угловое уширение по  $2\theta$ ;  $\theta$  – брэгговский угол. Уширение определяли методом аппроксимаций в приближении Коши–Лоренца по формуле:  $\beta = B - b$ , где  $B$  – интегральная ширина аналитической линии;  $b$  – инструментальная ширина, которую определяли по линиям кварца вблизи аналитических линий. Рефлексы для оценки уширения выбирали из области наименьших углов, но с наибольшей интенсивностью.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата/гальваностата Parstat 4000 (Princeton Applied Research, США) в двухэлектродной ячейке с токосъемными электродами из нержавеющей стали и сепаратором Nafion. В качестве раствора электролита использовали раствор 6 М КОН.

Измерения проводили на асимметричной ячейке: в качестве рабочего электрода исполь-

зовали пропитанный гидроксидом калия гибридный электродный материал на основе нанокомпозитов, а в качестве противоиэлектрода – исходную матрицу МУНТ. Емкость электродной ячейки ( $C_{\text{яч}}$ , Ф/г) определяли по площади, ограниченной кривыми циклической вольтамперометрии (ЦВА):

$$C_{\text{яч}} = \frac{\int I(U)dU}{mv\Delta V} \quad (4)$$

где числитель – площадь, ограниченная кривой ЦВА в координатах В–А;  $m$  – масса электрода, г;  $v$  – скорость сканирования (развертки) потенциала, В/с;  $\Delta V$  – ширина потенциального окна (разность потенциалов), В.

Емкости рабочих электродов ( $C_{\text{эл}}$ ) определяли по формуле

$$C_{\text{эл}} = \frac{C_{\text{яч}} \cdot C_0}{C_0 - C_{\text{яч}}} \quad (5)$$

где  $C_0$  – емкость противоиэлектрода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Составы образцов

В табл. 3 приведены результаты анализа композита МУНТ/ $Co_3O_4$  методом ОЭС. Видно,

ТАБЛИЦА 3

Результаты оптико-эмиссионного анализа

Образец	Состав композита	Расчетная концентрация Со в НК, мас. %	Экспериментально определенная концентрация Со в НК, мас. %
Б13.1	МУНТ/ $Co_3O_4$	5	3.31±0.02
Б14.1	МУНТ/ $Co_3O_4$	10	10.0±0.1
Б15.1	МУНТ/ $Co_3O_4$	15	48.0±0.4

что экспериментально определенное содержание кобальта близко или практически равно расчетному (образцы Б13.1 и Б14.1 соответственно). Для образца Б15.1 значительное превышение экспериментально полученного значения содержания Co над расчетным может быть обусловлено более интенсивным протеканием процесса окисления МУНТ на воздухе при повышенных температурах (в нашем случае – 4 ч при 300 °С) при относительно высоком (свыше 10 мас. %) содержании кобальта в виде  $Co_3O_4$ , который является катализатором реакции окисления [17]. Выяснение причин непропорционального расхождения значений концентрации кобальта требует проведения отдельных экспериментов.

Отметим только, что масса НК, содержащих смешанный оксид кобальта-цинка (общее содержание

металлов 10 мас. %) уменьшается после прогрева в аналогичных условиях (см. табл. 2). Эффект немонотонно зависит от отношения Co/Zn, но в целом заметно уменьшается с возрастанием этого соотношения. При этом методом РФЛА (см. табл. 2) подтверждено, что в образцах М1–М4 соотношения Co/Zn соответствуют заданным при синтезе композита и практически не меняются при ТО. Таким образом, оксидные наполнители действительно выступают катализаторами окисления углеродных матриц.

**Фазовые составы наноструктурированных композитов**

По данным РФ-спектров (рис. 1), основные примесные элементы в МУНТ – это хлор (2.62 кэВ), кальций (3.69 кэВ), титан (4.51 кэВ) и хром (5.41 кэВ), которые присутствуют в сле-

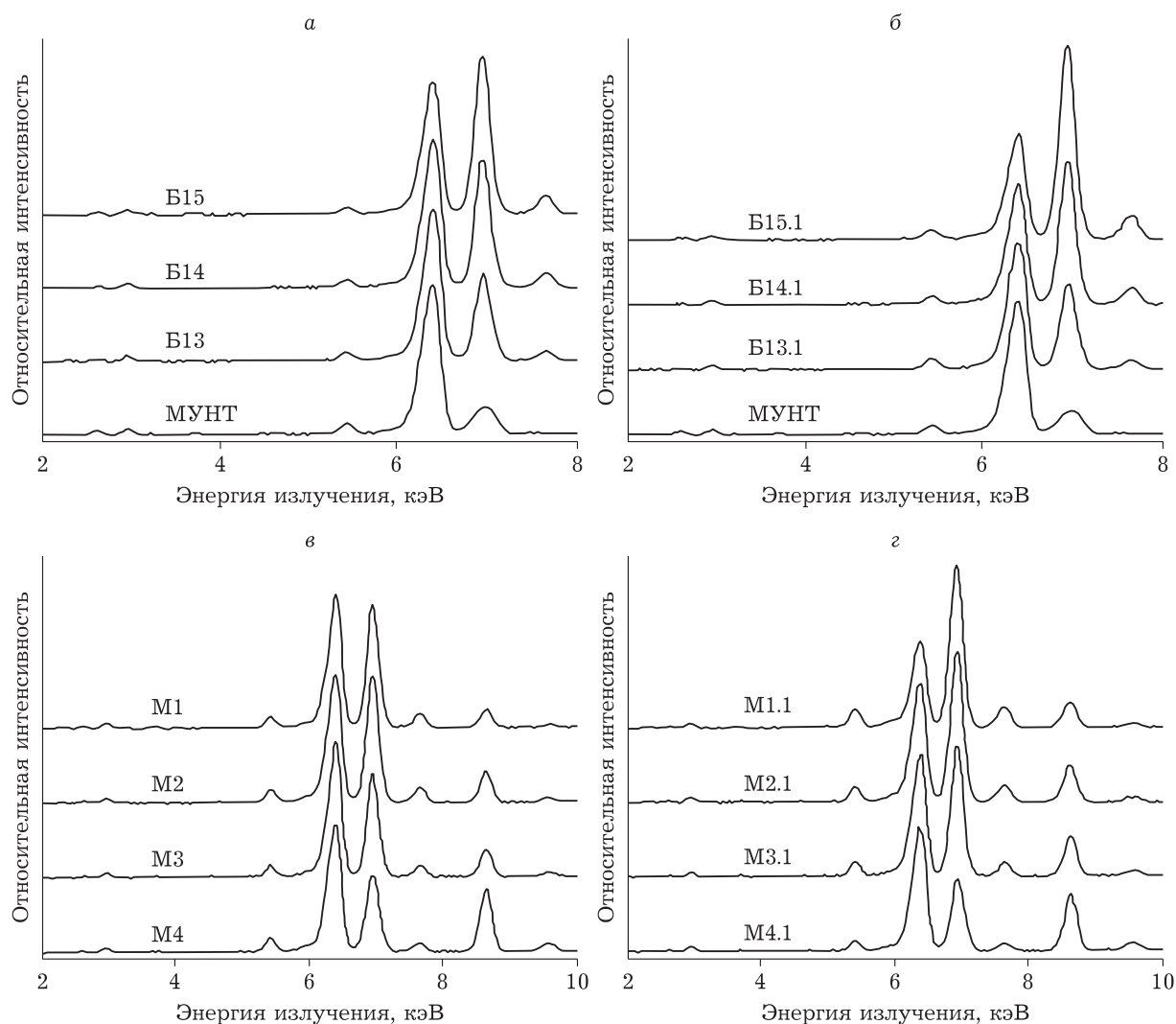


Рис. 1. РФ-спектры: а – МУНТ и композитов Б13–Б15 до термообработки (ТО); б – МУНТ и композиты Б13.1–Б15.1 после ТО; в – композиты М1–М4 до ТО; г – композиты М1.1–М4.1 после ТО.

довых количествах и обнаруживаются также в получаемых НК. Сильная альфа-бета пара линий железа (6.40 и 7.06 кэВ) – результат рассеяния образцами железного излучения используемой в аппарате рентгеновской трубки, аргон (2.96 кэВ) – естественный компонент воздуха. Целевые элементы – кобальт (6.93 и 7.65 кэВ) и цинк (8.64 и 9.57 кэВ) представлены в спектрах альфа-бета парами линий. Уменьшение интенсивности линии хлора в композициях Б13–Б15 по сравнению с образцом МУНТ и отсутствие серы (2.31 кэВ) в композициях М1–М4 свидетельствует о качественной отмывке хлорида и сульфата натрия соответственно, образующихся при получении образцов.

Следует отметить, что после ТО интенсивность линий РФ-спектров обеих серий образцов становится несколько больше. Заметно при этом и некоторое уменьшение интенсивности линий железа. В то же время для образцов серии МУНТ/ $Zn_xCo_{(1-x)}O_y$  соотношение интенсивностей линий кобальта и цинка в РФ-спектрах не меняется после ТО (см. рис. 1, в, г).

По результатам взвешивания (см. табл. 2), потеря массы образцов М1–М4 в ходе ТО составляет от 6.4 до 12.0 мас. %. Эти значения слишком велики для простого обезвоживания гидроксидов. Помимо удаления воды происходит частичное окисление кобальта (II) в составе наполнителя с присоединением кислорода, и это еще больше снижает возможные потери массы. В действительности доля обезвоживания в общей потере массы при ТО еще меньше, потому что часть вещества находится не в виде гидроксида, а в форме смешанного оксида  $Co_xZn_{(1-x)}O_y$ . Таким образом, в качестве главной причины значительного увеличения доли металлов в составе композита после ТО следует считать окисление (выгорание) матрицы.

Рост интенсивности линий металла в РФ-спектрах образцов обеих серий (Б и М) обусловлен увеличением концентрации металла в образцах (см. рис. 1), что приводит к ослаблению рассеяния железного излучения трубки по ряду причин. Во-первых, за счет увеличения коэффициента поглощения излучения образцом; во-вторых, за счет уменьшения объемной доли углеродной матрицы, поскольку именно рентгеноаморфная матрица в основном и рассеивает излучение трубки на используемом угле отбора ( $120^\circ$ ), тогда как дифракционных рефлексов у металлосодержащих фаз на этом угле нет.

На рис. 2 представлены дифрактограммы полученных НК серии Б13–Б15 до и после ТО. Поскольку в доступных авторам базах ICDD нет сколько-нибудь подходящих вариантов для идентификации по дифрактограмме образца Б15 (15 мас. % Со), можно утверждать, что в данном случае в реакции гидролиза солей кобальта в присутствии мочевины образуются продукты, плохо поддающиеся идентификации. Имеющиеся слабо выраженные пики ( $\sim 42.4, 46.0, 50.0, 54.8^\circ$  по  $2\theta$ ) вероятнее всего соответствуют комплексам кобальта и мочевины.

В то же время терморазложение наполнителя данных композитов на воздухе приводит к образованию высокодисперсного оксида кобальта  $Co_3O_4$ , на что указывает наличие широких пиков  $36.6, 46.8, 57.2, 77.0^\circ$  по  $2\theta$ . С увеличением концентрации кобальта в композитном материале линии оксидов кобальта становятся все более выраженными.

Оценка размеров кристаллитов для образцов Б13–Б15 дает величину 10–15 нм для продуктов гидролиза в присутствии мочевины, но после терморазложения кристаллиты становятся несколько крупнее (15–20 нм) и существуют в форме оксида шпинельного типа ( $Co_3O_4$ ).

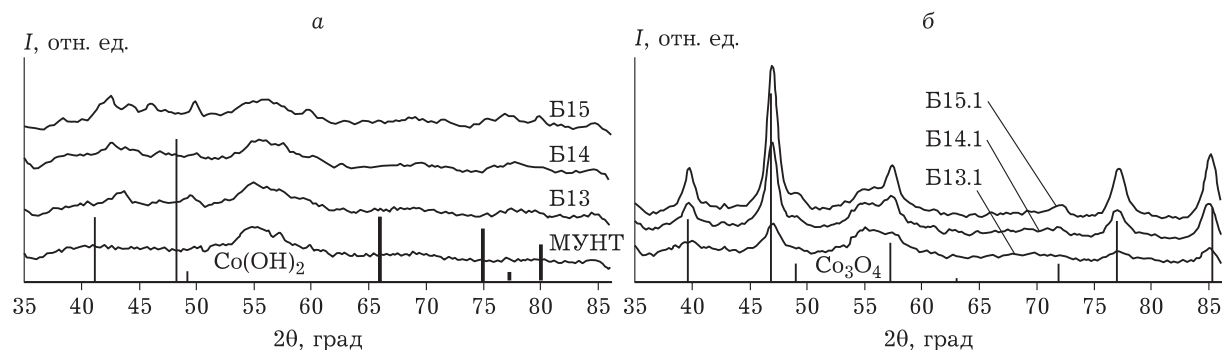


Рис. 2. Дифрактограммы: а – промежуточные продукты (композиционные материалы Б13, Б14, Б15); б – итоговые композиты (Б13.1, Б14.1, Б15.1). Штрих-диаграммы  $Co(OH)_2$  (а) и  $Co_3O_4$  (б).

Дифрактограммы образцов, полученных в результате реакции между сульфатами металлов и гидроксидом натрия в водной среде (рис. 3, а), представлены помимо рентгеноаморфного профиля рассеяния углеродной матрицей рефлексам  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\text{ZnO}$ , интенсивность которых закономерно изменяется при изменении состава образцов.

По положению рефлексов оксида цинка в образцах с разным составом (см. рис. 3, б) можно определенно утверждать, что он содержит и небольшое количество кобальта, т. е. это смешанный оксид. При увеличении содержания кобальта в образце рефлекс оксида цинка смещаются к большим углам, так как атомы кобальта имеют меньший размер, чем атомы цинка ( $D(\text{Co}^{2+}) = 0.72 \text{ \AA}$ ;  $D(\text{Zn}^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}$ ). Объем, приходящийся на одну формульную единицу  $\text{ZnO}$  (структурный тип вюрцита;  $a = 3.260 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.207 \text{ \AA}$ ; PDF 46-1451), составляет  $23.8 \text{ \AA}^3$ ; а на одну формульную единицу  $\text{CoO}$  (структурный тип  $\text{NaCl}$ ;  $a = 4.260 \text{ \AA}$ ; PDF 43-1014) –  $19.3 \text{ \AA}^3$ , что на 19 % меньше. Наблюдаемое максимальное смещение основного рефлекса смешанного оксида (101) – около  $0.55^\circ$  по  $2\theta$ , что соответствует изменению межплоскостного расстояния на 1 %, а его куба (как усредненной меры объема) – на 3 %. В приближении аддитивности объемов при смешении (правило Вегарда), можно оценить максимальное содержание кобальта в смешанном оксиде как 16 % – для образца М1 (молярная доля  $\text{Co}$  в составе наполнителя – 0.90). Незначительное количество  $\text{Co}$  может также содержаться в смешанном оксиде образца М4 с минимальным содержанием кобальта (молярная доля – 0.25).

Гидроксид кобальта (II) в образцах М1–М4, учитывая изоструктурность гидроксидов кобальта и цинка (тип брусита), также может содержать второй компонент –  $\text{Zn}$ . Однако предельно возможное его содержание в  $\text{Co}(\text{OH})_2$  мало, так что уже в образце М1 (молярная доля  $\text{Zn} = 0.10$ ) этого металла достаточно, чтобы образовался насыщенный твердый раствор  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  в  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . При этом еще образуется и фаза смешанного оксида, в основном состоящая именно из  $\text{ZnO}$ . Таким образом, возможное содержание цинка в смешанном гидроксиде существенно меньше 10 %. Надежно зафиксировать наличие цинка в гидроксиде и определить его содержание крайне затруднительно, поскольку параметры решетки  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , по данным баз ICDD, могут заметно различаться. Одна из причин этого – возможное частичное окисление кобальта до состо-

яния  $3+$ . Это явление очень ярко проявляется у гидроксида железа, для которого трудно получить оксид  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Как видно из дифрактограмм (рис. 3, а, в), в результате ТО гидроксид кобальта (II) обезвоживается и соединяется с оксидом цинка, образуя цинк-кобальтовую шпинель  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  ( $\text{ZnO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ), при этом часть  $\text{Co}^{2+}$  окисляется до  $\text{Co}^{3+}$ . В образце М4 (молярная доля  $\text{Co} = 0.25$ ) содержание шпинели невелико, и ее сильнейший рефлекс (311) обнаруживается на профиле основного рефлекса оксида (101) лишь в виде плеча со стороны больших углов; также заметен рефлекс (220) около  $39.5^\circ$  по  $2\theta$ . В остальных образцах оксид явно не обнаруживается. Это означает, что состав шпинельной фазы в целом близок к составу образцов, чему, на первый взгляд, противоречит видимое постоянство положения рефлексов шпинели, несмотря на существенное различие состава.

Такое наблюдаемое постоянство, во-первых, объясняется близостью параметров решетки для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  ( $8.084 \text{ \AA}$ , PDF 43-1004 и  $8.094 \text{ \AA}$ , PDF 23-1390 соответственно). Различие параметров решетки составляет всего 0.1 %, а максимально возможное различие в дифракционных углах еще меньше (несколько сотых долей градуса), поскольку составы получаемых шпинелей занимают промежуточное положение между чистыми  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ . Так, расчетное избыточное количество  $\text{Co}$  в составе  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  образца М1.1 составляет 23 %, в М2.1 – 8 %, а в М3.1 – небольшой недостаток в 17 %. Причем в последнем образце наиболее заметны признаки наличия оксида цинка.

Следующий важный момент, это неполнота формирования регулярной кристаллической структуры шпинелей, что видно по сложной форме (сильное уширение в нижней части) дифракционного профиля. В этой так называемой протошпинельной фазе атомы металлов еще не заняли свои места в тетраэдрических и октаэдрических пустотах плотнейшей трехслойной упаковки из атомов кислорода. Следует отметить, что исходные вещества (оксид цинка и гидроксид кобальта (II)) структурно родственны шпинели. В них также атомы металлов занимают пустоты (только октаэдрические) в кислородной упаковке (в этом случае – двухслойной).

Таким образом, высокая степень углового сходства профилей дифракционного рассеяния шпинелей в образцах М1–М3 с различным составом не препятствует тому, чтобы считать,

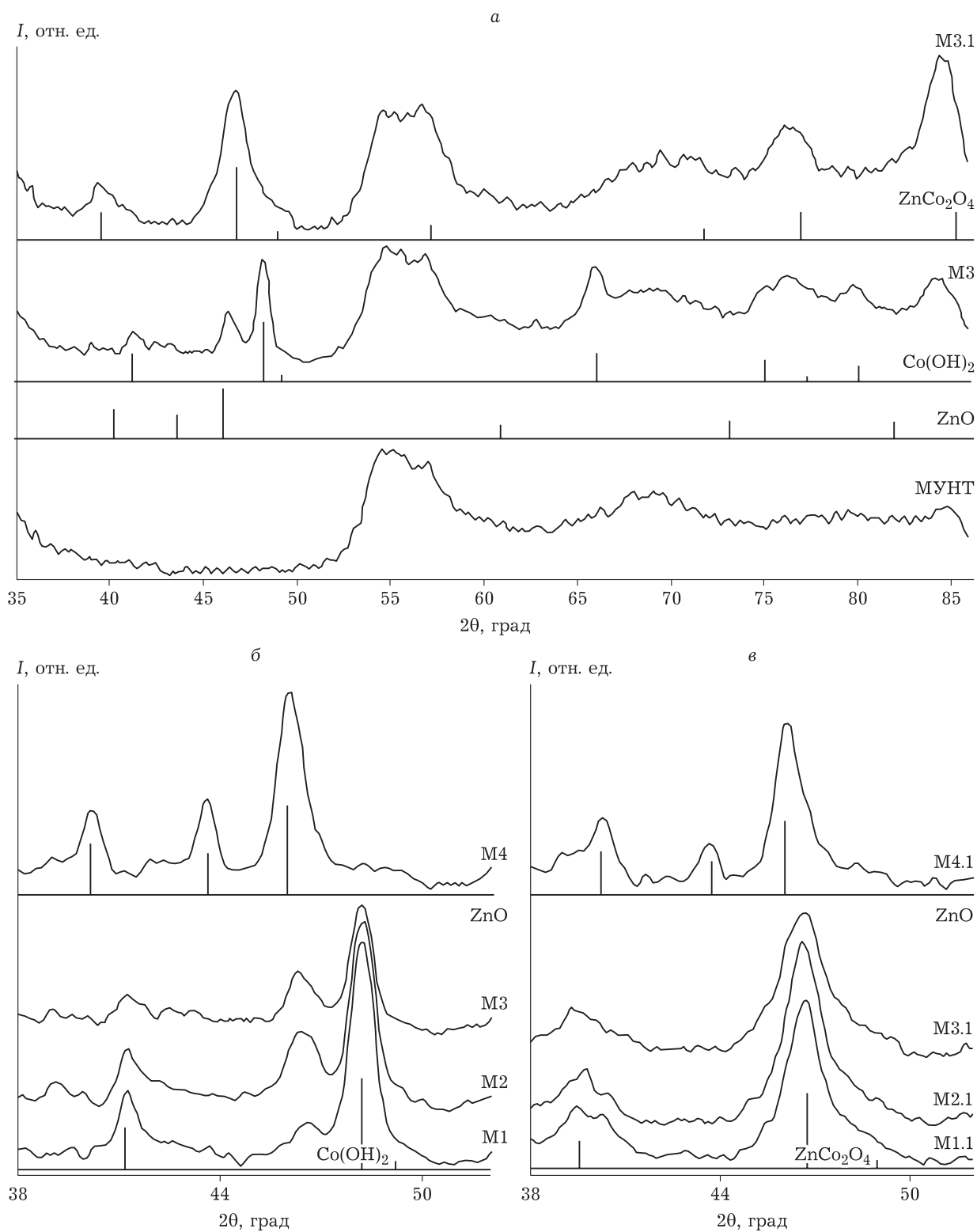


Рис 3. Дифрактограммы МУНТ и композитов до (М3) и после ТО (М3.1) (а); характерные фрагменты дифрактограмм нанокompозитов до (б) и после ТО (в) с различной молярной долей кобальта в наполнителе: 0.90 (М1 и М1.1); 0.75 (М2 и М2.1), 0.50 (М3 и М3.1); 0.25 (М4 и М4.1). Штрих-диаграммы ZnO (а-в), Co(OH)<sub>2</sub> (а, б) и ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (а, в).

что в их состав входит шпинель  $Zn_xCo_{(1-x)}O_y$  с соотношением между  $x$  и  $y$ , задаваемым условиями синтеза. При этом большая часть цинка

может все же входить в состав фазы оксида цинка, особенно в образце М3 с молярной долей кобальта 0.50.



**Исследование композитов методом циклической вольтамперометрии**

На рис. 4 приведены кривые ЦВА асимметричной ячейки с рабочим электродом на основе НК и с противоэлектродом на основе исходной матрицы МУНТ.

Вид вольтамперных (ВА) кривых указывает на отсутствие выраженного вклада псевдоемкости за счет медленных окислительно-восстановительных реакций с участием  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в общую емкость ячейки суперконденсатора. Характер зависимости удельной емкости от скорости сканирования потенциала (см. рис. 4) практически идентичен для электродов на основе МУНТ и на основе композита МУНТ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ . При этом эффект возрастания электрической емкости последних (примерно 1.25 раза для образца Б14.1, см. рис. 4, б) весьма слабо зависит от скорости сканирования потенциала. Это свидетельствует о том, что скорость окислительно-восстановительных электродных реакций, обеспечивающих возрастание емкости электродов на основе НК, сопоставима со скоростью формирования двойного электрического слоя на МУНТ-электродах.

Несколько отличается картина для электродных материалов, полученных по традиционной схеме осаждения гидроксидов кобальта и цинка с последующей термообработкой (образцы М1–М4, рис. 5). При низком содержании цинка в со-

ставе композита (образец М1, молярная доля  $\text{Zn} = 0.10$ ) получены гладкие ВА-кривые для образца М1 (см. рис. 5, а) и кривые с выраженным эффектом псевдоемкости для образца М1.1 (см. рис. 5, б). Однако с ростом содержания цинка в наполнителе характер зависимостей меняется. Так, в образцах НК с молярной долей  $\text{Zn}$ , равной 0.75, ВА-кривые образца М4 указывают на значительный вклад псевдоемкостных процессов в общую емкость электрода (см. рис. 5, ж), а кривые для образца М4.1 оказываются гладкими (см. рис. 5, з). Хотя в последнем случае экстремумы могут маскироваться из-за протекания нескольких псевдоемкостных процессов друг за другом.

Из зависимостей удельной емкости от скорости сканирования потенциала (рис. 6) следует, что прирост емкости для промежуточных композитов по сравнению с углеродной матрицей достигается только при низких скоростях сканирования (10–20 мВ/с), что может быть обусловлено блокированием части пор углеродной поверхности и лимитированием процессов заряда-разряда относительно медленными окислительно-восстановительными реакциями в наполнителе. В то же время для композитов после ТО рост удельной емкости (см. рис. 6, б) достигается во всей области используемых скоростей развертки потенциала, причем наибольший эффект (до 1.5 раза) наблюдается в образцах с молярным

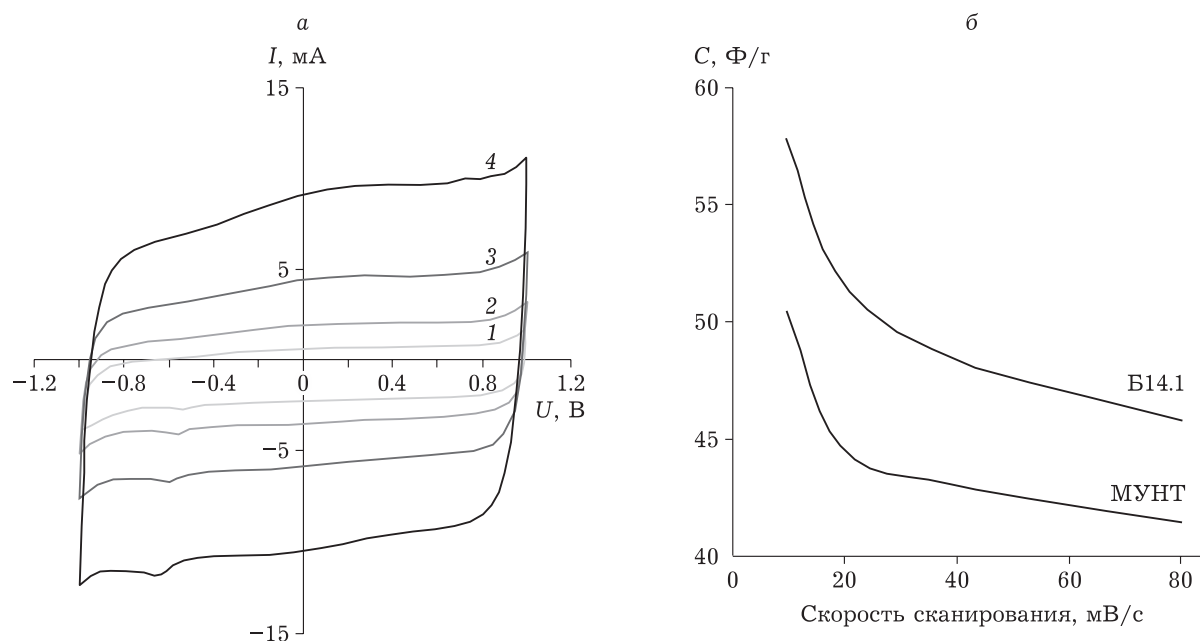


Рис. 4. а – Кривые ЦВА асимметричной ячейки с рабочим электродом МУНТ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Б14.1, молярная доля  $\text{Co} = 0.10$ ). Скорость сканирования потенциала, мВ/с: 10 (1); 20 (2); 40 (3); 80 (4); б – зависимость емкости электрода на основе исходной матрицы МУНТ и композитного электрода МУНТ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Б14.1, молярная доля  $\text{Co} = 0.10$ ) от скорости сканирования потенциала.

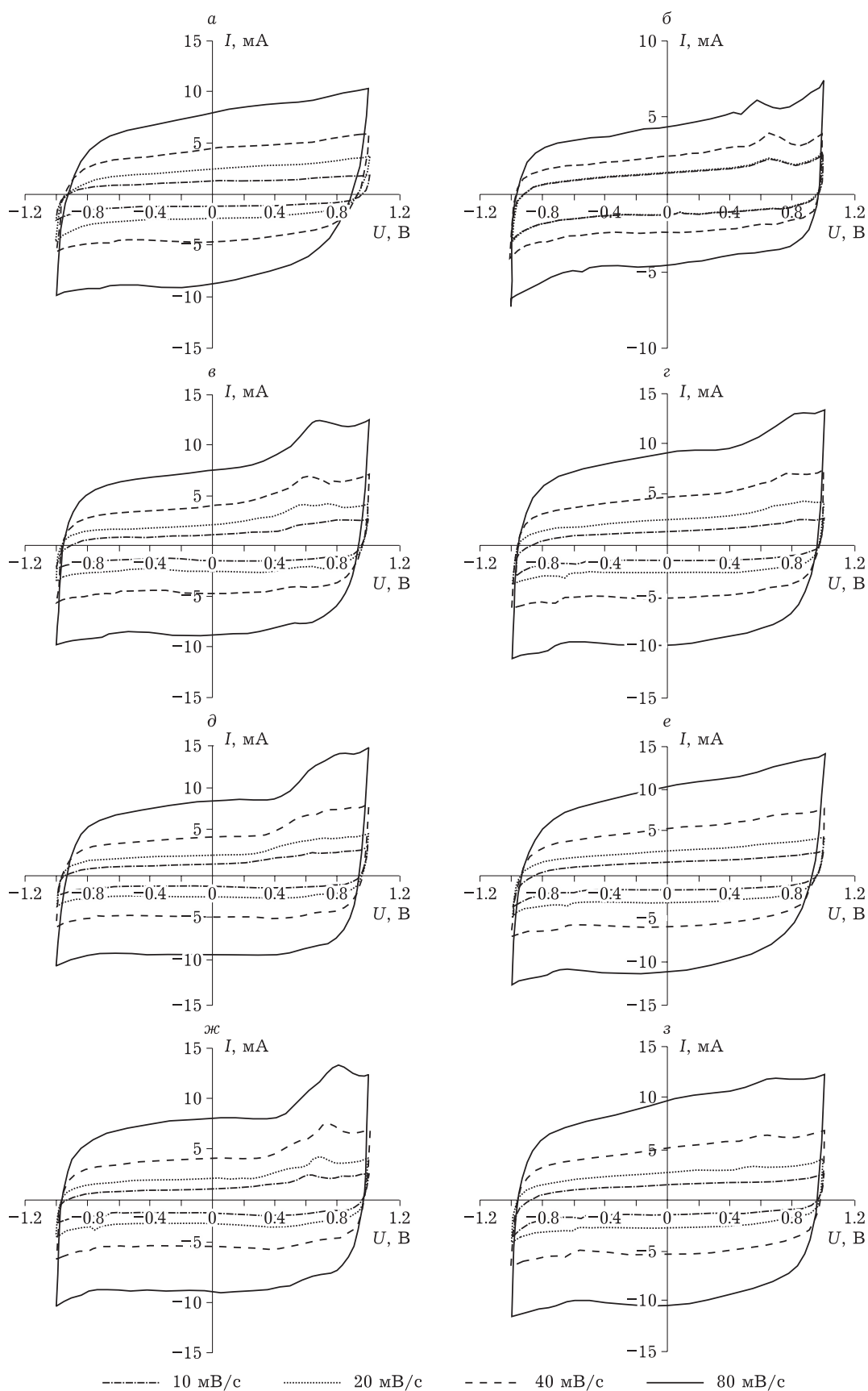


Рис. 5. Кривые ЦВА асимметричной ячейки с рабочим электродом на основе композитов М1–М4 (а, в, д, ж) и М1.1–М4.1 (б, г, е, з) при разной скорости сканирования потенциала, мВ/с: 10 (1); 20 (2); 40 (3); 80 (4).

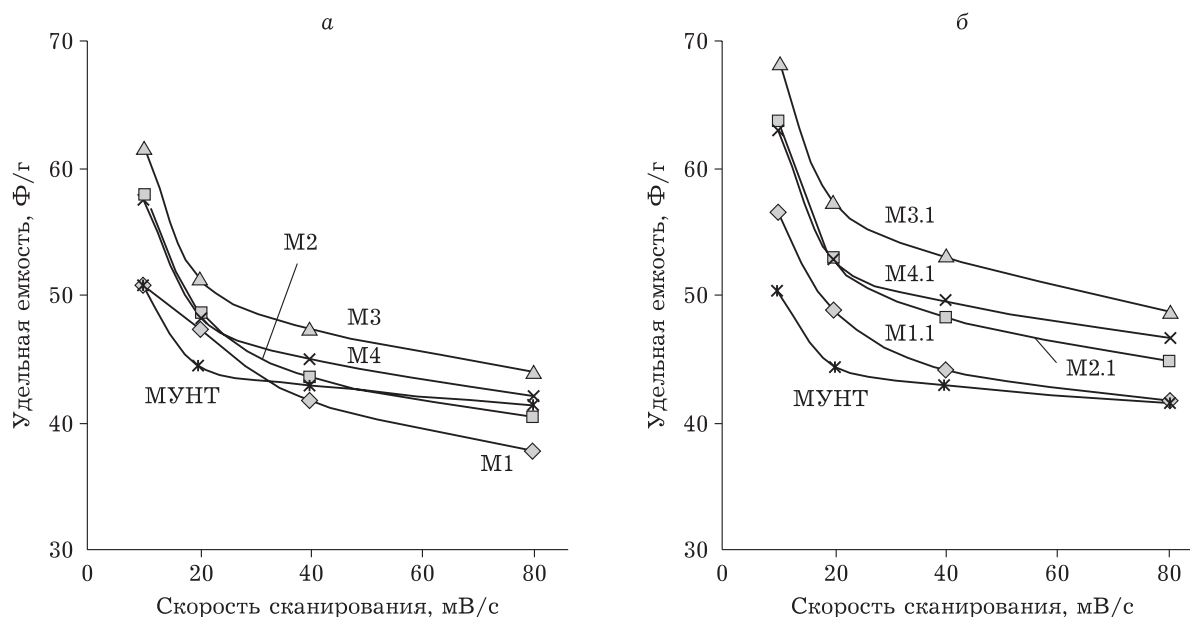


Рис. 6. Зависимость удельной емкости электрода на основе исходной матрицы МУНТ и электродов на основе композитов М1–М4 (а) и М1.1–М4.1 (б).

соотношением долей  $Co/Zn = 0.50 : 0.50$  (образец М3.1) в составе наполнителя. Можно предположить, что при термообработке происходит компактирование наночастиц смешанного оксида кобальтата цинка ( $ZnCo_2O_4$ ), с частичной разблокировкой поверхности углеродной матрицы. Формирование упорядоченной фазы  $ZnCo_2O_4$  способствует более быстрому протеканию окислительно-восстановительных реакций в наполнителе, так как при дальнейшем увеличении содержания цинка удельная емкость начинает снижаться.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что при гидролизе солей кобальта (II) в присутствии углеродной матрицы и мочевины образуется нанокompозит, наполнителем которого является сложная по составу смесь соединений, включающая в себя гидроксиды, карбонаты и карбамидные комплексы кобальта. После термообработки при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе эти соединения превращаются в наноразмерный оксид кобальта (II, III). При достаточно высоком содержании  $Co_3O_4$  в композите процесс прокаливании при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается усилением частичного окисления углеродной матрицы.

Удельная электрическая емкость наноструктурированного композита на основе МУНТ, наполненного наноразмерным оксидом кобальта,

в 1.1–1.25 раз превышает удельную емкость исходных МУНТ.

При обработке солей кобальта и цинка раствором гидроксида натрия в присутствии углеродной матрицы образуется смесь оксида цинка и гидроксида кобальта. При термической обработке полученных смесей с молярной долей кобальта не менее 0.50 образуется наноразмерный кобальтат цинка  $Zn_xCo_{(1-x)}O_y$  шпинельного типа. Использование электродных материалов на основе кобальтата цинка позволяет увеличить удельную емкость суперконденсаторов в 1.5 раза относительно материалов на основе углеродной матрицы и добиться экономии дефицитного кобальта при изготовлении суперконденсаторов.

Работа выполнена при долевой финансовой поддержке в рамках проектов Минобрнауки (V.46.3.1) и РФФИ (20-43-420017/20), с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово).

Авторы выражают благодарность А. С. Чичкань (ИК СО РАН, Новосибирск), Е. С. Михайловой за предоставленные образцы МУНТ, Р. П. Колмыкову за проведение элементного анализа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Gonzalez A., Goilelea E., Barrena A., Mysyk R. Review of supercapacitors: Technologies and materials // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2016. Vol. 58. P. 1189–1206.

- 2 Yu A., Chabot V., Zhang J. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2013. 348 p.
- 3 Sk M. M., Yue C. Y., Ghosh K., Jena R. K. Review of advances in porous nanostructured nickel oxide and their composite electrodes for high-performance supercapacitors // *J. Power Source*. 2016. Vol. 308. P. 121–140.
- 4 Lee K. K., Chin W. S., Sow C. H. Cobalt-based compounds and composites as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 17212–17248.
- 5 Ларичев Т. А., Федорова Н. М., Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Качина Е. В., Михайлова Е. С. Синтез электродного материала для суперконденсатора состава углерод/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  методом терморазложения смешанных гидроксидов кобальта и никеля // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 6. С. 619–624.
- 6 Захаров Ю. А., Качина Е. В., Федорова Н. М., Ларичев Т. А., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Зайцева Е. Ю., Якубик Д. Г., Михайлова Е. С. Морфология и электрохимические свойства наноструктурированного композита  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ /МУНТ на основе углеродных нанотрубок // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 6. С. 590–597.
- 7 Lei H., Shi Z., Wang X., Wang T., Ai J., Shi P., Xue R., Guo H., Yang W. Solvothermal synthesis of pompon-like nickel-cobalt hydroxide/graphene oxide composite for high-performance supercapacitor application // *Colloid and Surface A*. 2018. Vol. 548. P. 76–85.
- 8 Wang G., Shen X., Horvat J., Wang B., Liu H., Wexier D., Yao J. Hydrothermal synthesis and optical, magnetic and supercapacitance properties of nanoporous cobalt oxide nanorods // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 4357–4361.
- 9 Yan J., Wei T., Qiao W., Shao B., Zhao Q., Zhang L., Fan Z. Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  composite for supercapacitor // *Electrochem. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 6973–6978.
- 10 Bai Y., Liu M., Sun J., Gao L. Fabrication of Ni-Co binary oxide/reduced graphene oxide composite for high capacitance and cyclic stability as efficient electrode for supercapacitors // *Ionics*. 2016. Vol. 22. P. 535–544.
- 11 Shaw W. H. R., Bordeaux J. J. The decomposition of urea in aqueous media // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77, No. 18. P. 4729–4733.
- 12 Sugimoto T. *Monodispersed Particles*. Elsevier Science, 2001. P. 235–238.
- 13 Qiu Y. Metal-urea complex – A precursor to metal nitrides // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 87, No. 3. P. 352–357.
- 14 Lee K. K., Chin W. S., Sow C. H. Cobalt-based compounds and composites as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 17212–17248.
- 15 Bao F. X., Wang X. F., Zhao X. D., Wang Y., Ji Y., Zhang H. D., Liu X. Y. Controlled growth of mesoporous  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  nanosheet arrays on Ni foam as high-rate electrodes for supercapacitors // *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. P. 2393–2397.
- 16 Wang Q. H., Du J. L., Zhu Y. X., Yang J. Q., Chen J., Wang C., Li L., Jiao L. F. Surface fabrication and super capacitive properties of mesoporous zinc cobaltite microspheres // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 284. P. 138–145.
- 17 Чигрин П. Г., Лебухова Н. В., Устинов А. Ю. Структурные превращения  $\text{CuMoO}_4$  в процессе каталитического окисления углерода // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54, № 1. С. 1–6.