

УДК 544.032.4+544.015

DOI: 10.15372/ChUR20170604

Наноструктурированные композиты “пористые углеродные матрицы – продукты термоллиза $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ ”

Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, Н. М. ФЕДОРОВА², Г. Ю. СИМЕНЮК¹, В. М. ПУГАЧЕВ², В. Г. ДОДОНОВ²

¹Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

E-mail: zaharov@kemsu.ru

²Кемеровский государственный университет,
Кемерово (Россия)

(Поступила 01.10.17; после доработки 13.11.17)

Аннотация

Рассмотрены свойства наноструктурированных композитов на основе пористых углеродных матриц, наполненных продуктами термоллиза частиц азида кобальта, предварительно синтезированных в порах матриц. В качестве матриц использовались пористые углеродные материалы типов “Карбонизат 3” и “Кемерит 8”. Исследования выполнены методами рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного анализа и методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, продуктами разложения $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ во взрывном режиме на матрице “Карбонизат 3” является металлический кобальт и CoO , а на матрице “Кемерит 8” основной продукт термораспада – шпинель Co_3O_4 . Исследование матриц и композита на основе “Карбонизата 3” методом МУРР показало, что размеры трех регистрируемых групп неоднородностей, наблюдаемых на углеродных матрицах в процессе приготовления композита, варьируют в пределах 1–3, 6–18 и 160–300 нм. Изучены электрохимические свойства полученного нанокompозитного материала. Показано, что введение оксида кобальта в углеродную матрицу приводит к увеличению сопротивления и возрастанию электрической емкости композитных электродов. Увеличение емкости обусловлено псевдоемкостью оксидов кобальта вследствие обратимых окислительно-восстановительных процессов с участием оксидно-гидроксидных фаз кобальта, формирующихся в процессе заряда-разряда ячейки.

Ключевые слова: кобальт, азид кобальта, углеродная матрица, наноструктурированный композит

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большую актуальность приобретают вопросы эффективного получения, хранения и использования энергии. В этой связи требуется совершенствование систем накопления и хранения электрической энергии. Прогресс в области повышения характеристик суперконденсаторов (СК) позволит решать многие технико-энергетические задачи [1, 2]. Известно, что емкостные характеристики, удельная мощность, стабильность в условиях заряда-разряда и другие функ-

циональные параметры СК зависят, прежде всего, от свойств используемых в них углеродных материалов (ЭМ). К числу наиболее перспективных относятся ЭМ на основе наноструктурированных гетерофазных композитов (НК), состоящих из высокопористых электропроводящих субстратов (матрицы) с нанесенными на них электрохимически активными веществами (обычно индивидуальные или смешанные оксиды, или гидроксиды переходных и благородных металлов). В качестве матриц чаще всего используют углеродные материалы типа графена, терморасширенного

графита, С-нанотрубок и другие, обладающие высокими удельными поверхностями. Электрическая емкость таких ЭМ включает емкость двойного электрического слоя на границе “С-матрица/электролит” и так называемую псевдоемкостную составляющую – результат протекания электрохимических процессов на наночастицах, находящих в контакте с матрицей оксидов (гидроксидов). При этом важно обеспечить хороший (проводящий) контакт частиц наполнителя и матрицы и отсутствие блокировки пор этими частицами.

Мы полагаем, что в качестве прекурсоров для получения наполняющих композиты переходных металлов (или их оксидов) перспективны азиды, при разложении которых образуются продукты, не загрязненные побочными соединениями. Разложение азидов в различных реакциях твердофазного разложения азидов металлов (термолиз, радиолиз и др.) может протекать в зависимости от условий как в медленном, так и в микровзрывном режимах. Благодаря этому при разложении субмикро(нано)частиц азидов, размещенных на поверхности и в порах матриц, можно получать хорошо контактирующие с ними металлические либо оксидные наполнители, как на внешней поверхности, так и в порах углеродных матриц.

Ранее была показана возможность создания нанокompозитного электродного материала для СК на основе углеродной матрицы и оксида кобальта, получаемого терморазложением азиды кобальта [3]. В настоящей работе исследовано влияние типа углеродных матриц на фазовый состав и дисперсные характеристики продуктов терморазложения $\text{Co}(\text{N}_3)_2$, осажденного в порах этих матриц. Приведены также результаты электрохимических измерений методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии полученного композиционного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения НК в качестве углеродных матриц (субстратов) использовались синтезированные и охарактеризованные в ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово) [4, 5] пористые углеродные материалы “Карбонизат 3” (СЗ) ($S_{\text{уд}} = 1110 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0.750 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{микро}} = 0.310 \text{ см}^3/\text{г}$)

и “Кемерит 8” (К8) ($S_{\text{уд}} = 2040 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_0 = 2.650 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{м}} = 0.091 \text{ см}^3/\text{г}$). Матрица К8 – продукт высокотемпературной (до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) карбонизации смесей гидрохинон – фурфурол (квалификация “ч. д. а.”). Матрица СЗ синтезирована из окисленного в естественных условиях каменного угля (месторождение Шестаки, Кузнецкий угольный бассейн) жесткой щелочной обработкой в условиях механоактивации и последующей высокотемпературной карбонизацией (после тщательной отмычки от КОН и примесей). Для приготовления растворов реагентов использовались $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaN_3 квалификации “ч. д. а.”.

Рентгенофлуоресцентные и рентгенодифракционные измерения проводили на рентгеновском дифрактометре ДИФРЕЙ 401 с использованием железного излучения ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.9373 \text{ \AA}$), со встроенным энергодисперсионным детектором АМРТЕК.

Измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) выполнены на дифрактометре КРМ-1 “на просвет” в железном характеристическом излучении методом подсчета импульсов в точках в интервале $0.002\text{--}0.35 \text{ \AA}^{-1}$. По кривым МУРР рассчитаны функции распределения частиц по размерам в приближении однородных сфер.

Электроемкостные измерения проводили в двухэлектродной асимметричной электрохимической ячейке на потенциостате/гальваностате Parstat 4000. В качестве сепаратора использовали Nafion, в качестве электролита – раствор 6 М КОН. Рабочим электродом служил наноструктурированный композит, противозлектродом – углеродная матрица СЗ.

Наноструктурированный композитный материал готовили исходя из расчетного содержания металла в материале 10 и 40 %. Навеску матрицы помещали в бюкс, добавляли водный раствор хлорида кобальта (II) заданной концентрации и выдерживали смесь в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли водный раствор азиды натрия заданной концентрации и выдерживали еще в течение 1 ч, после чего полученный композит переносили на бумажный фильтр и промывали дистиллированной водой. После промывки композиты сушили на фильтрах при нормальных условиях до постоянной массы. Для получения НК углеродную матрицу с вне-

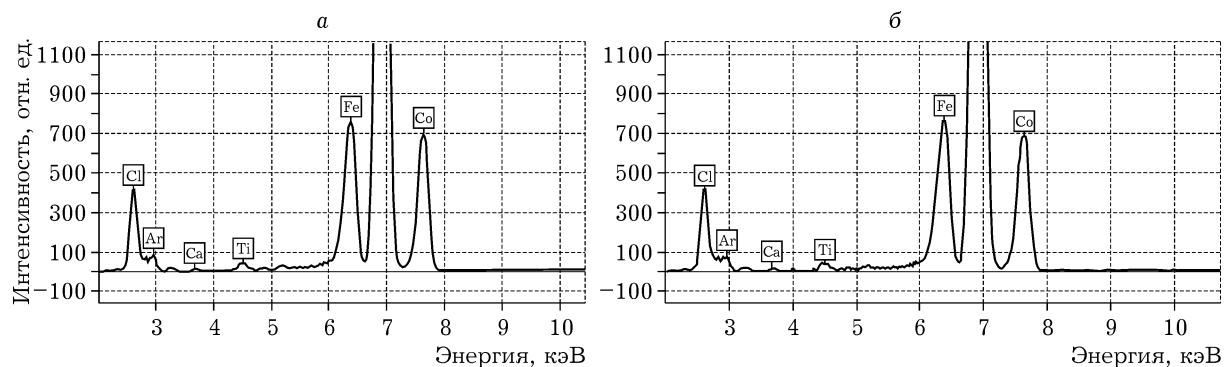


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры композитных материалов $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}_3$ (а) и CoN_6/K_8 (б).

дренным азидом кобальта подвергали термической обработке. Разложение композита проводилось в керамическом тигле в термошкафу, нагреваемом до 220°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгенофлуоресцентным спектрам (рис. 1), полученные образцы композитов содержат лишь следовые количества примесей, за исключением Cl^- , удаление которого из пор при промывке затруднено.

Для терморазложения выбраны образцы НК с большим содержанием азида кобальта на матрицах С3 и К8. Нетривиальным образом протекает термолиз $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ на различных матрицах с разными скоростями и образованием разных конечных продуктов. На уголь-

ной матрице С3 терморазложение азида происходит при $T \sim 150^\circ\text{C}$ “мягким взрывом”, на матрице К8 – при $T \sim 200^\circ\text{C}$ в форме еще более “мягкого взрыва”. Фазовый состав продуктов термолиза (рис. 2) различается. Основными продуктами термолиза азида кобальта на матрице С3 являются металлический кобальт с гексагональной (рефлексы на $53.1, 57.2$ и 60.9°) и кубической (рефлексы на 56.5 и 66.2°) структурами, фиксируется также оксид CoO ($46.4, 54.1, 80.0^\circ$), вероятно также присутствие очень небольшого количества Co_3O_4 .

Основной продукт разложения азида кобальта на матрице К8 – шпинель Co_3O_4 (рефлексы на $46.8, 57.2, 77.0, 85.3^\circ$), фиксируется также CoO ($54.1, 80.0^\circ$) и возможно присутствие в очень малом количестве кубического кобальта (56.5°).

Спектры МУРР позволяют видеть в С-матрицах три группы неоднородностей: в облас-

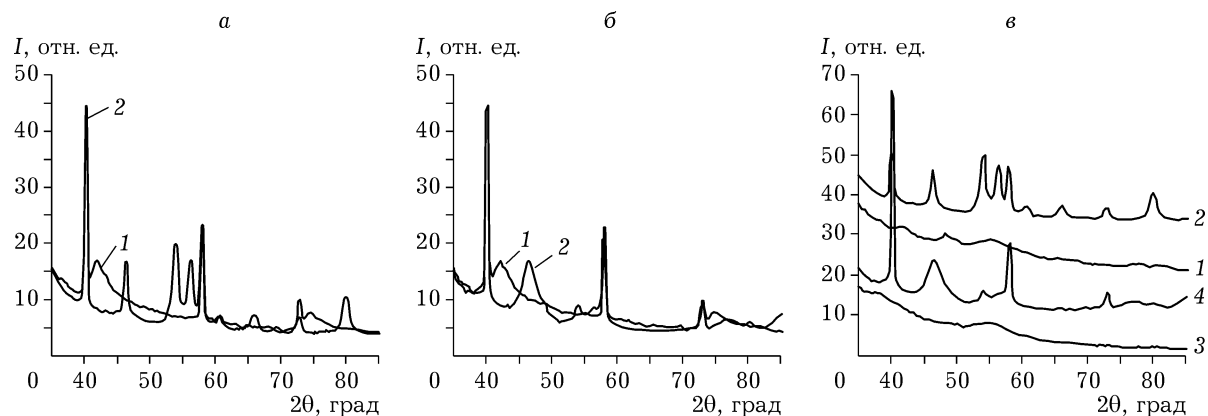


Рис. 2. Дифрактограммы композитных материалов: а – исходный композит $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}_3$ (1) и композит $\text{Co,CoO}/\text{C}_3$ (2); б – исходный композит $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{K}_8$ (1) и композит $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{K}_8$ (2); в – матрица С3 (1), образцы $\text{Co,CoO}/\text{C}_3$ (2), матрица К8 (3), $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{K}_8$ (4).

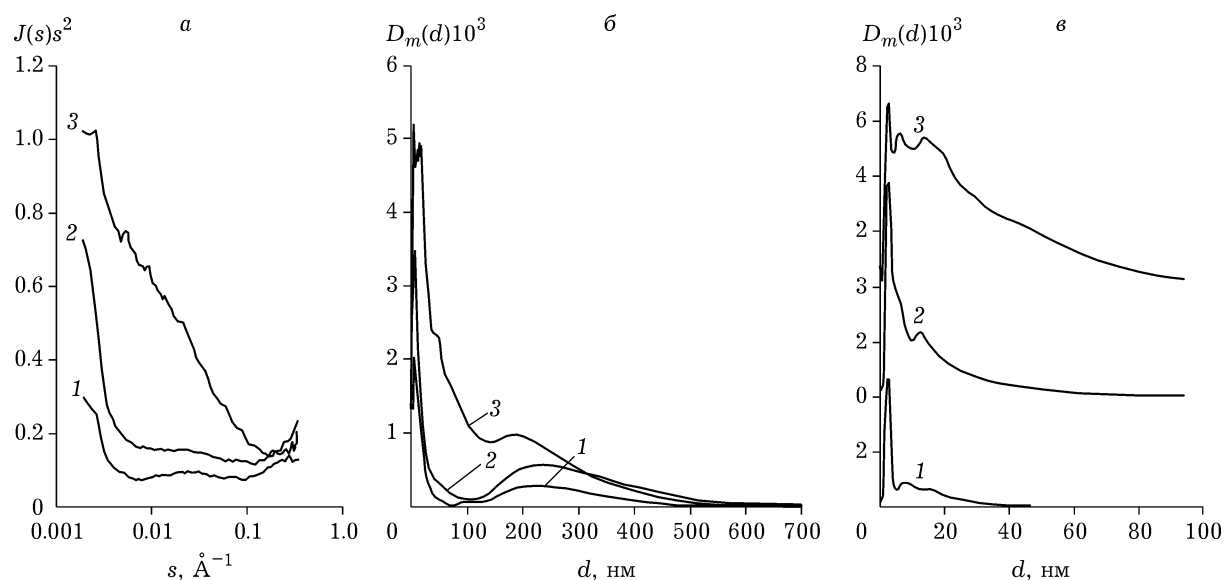


Рис. 3. а – Экспериментальные спектры МУРР для чистой матрицы и исследуемых образцов нанокompозитов $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}_3$; б, в – массовые функции распределения неоднородностей по размерам для чистой матрицы C_3 и образцов нанокompозитов $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}_3$ в субмикронной (б) и наноразмерной областях (в): 1 – $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}_3$; 2 – $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}_3$; 3 – $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}_3$, термообработка при $\approx 150^\circ\text{C}$, приведшая к “микровзрыву”.

тях 2–3, 6–18 и 160–300 нм (типичные результаты для матрицы C_3 приведены на рис. 3). Сопоставление этих данных с результатами изучения пористой структуры матриц методом низкотемпературной адсорбции азота [6] позволяет отнести эти неоднородности к микро(субмезо-), мезо- и макропорам соответственно. Из полученных результатов следует, что и кристаллиты $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ в композитах $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}$, и частицы продуктов термораспада (что естественно) образуются в порах матриц, так как профили функций распределения плотностей по размерам (ФРПР) качественно подобны для матриц и композитов; дополнительных мод на ФРПР у композитов, связанных с образованием частиц азидов вне пор, не наблюдается. Подобная морфология (формирование частиц наполнителей главным образом в порах матриц К8 и C_3) характерна для содержащих наночастицы иных наполнителей ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Mn_xO_y , Au, Ag), а также для полученных другими методами НК на основе этих матриц [7–9]. Оценка по уширению рентгеновских рефлексов (см. рис. 2) размеров кристаллитов $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ в сопоставлении с размерами пор C -матриц (см. рис. 3, в)

подтверждает возможность размещения частиц азидов даже в субмезопорах. Этому соответствует и характер изменения ФРПР – заметное усиление интенсивностей мод как следствие заполнения пор наночастицами $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ (в НК $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}$) или Co и оксида кобальта (в НК Co , CoO , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$) с существенно большими по сравнению с углеродом значениями электронной плотности.

Наряду с возрастанием интенсивностей мод для неоднородностей, образовавшихся “на базе” мезо- и макропор, заметно общее уменьшение их размеров, выраженное более значимо для НК “продукт термолитиза $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}$ ” (см. рис. 3, б, в). Это связано с уменьшением размеров неоднородностей (остающиеся незаполненными нанокристаллитами $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ части объемов пор или продукты его термораспада) после образования в порах кристаллитов азидов по обменной реакции растворенных NaN_3 и CoCl_2 и последующего разложения $\text{Co}(\text{N}_3)_2$. Что касается субмезопор, то они либо практически полностью заполняются кристаллитами наполнителей, либо блокируются ими; размеры неоднородностей при этом практически не меняются.

По результатам МУРР, РФА и данным о пористой структуре использованных матриц (см. выше и подробнее в [7–9]) можно предположить причины наблюдаемых различий фазовых составов продуктов разложения $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ на разных матрицах. Матрица К8 обладает существенно большей пористостью, поэтому при формировании нанокомпозитов $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{C}$ с одинаковым содержанием азида и при близких, судя по уширению рефлексов, размерах кристаллитов (см. рис. 2), их количество в одной поре должно быть заметно меньшим, чем в поре матрицы К8 (вплоть до возможной ситуации “одна пора – один кристалл $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ ”). Улучшение при этом условий теплоотвода приводит к наблюдаемому повы-

шению температуры неизотермического разложения азида в режиме линейного нагрева.

Первичным продуктом термораспада $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ является кобальт [10]; оксиды кобальта – продукты окисления низкоразмерных частиц металла. Термолиз нанокристаллитов $\text{Co}(\text{N}_3)_2$, распределенных в большом числе пор К8, (т. е. с меньшей долей их заполнения) осуществляется в условиях лучшего теплоотвода при более высоких температурах теплоотвода и в присутствии большего объема кислорода, что создает условия для более глубокого окисления наночастиц кобальта.

Термолиз же значительного числа нанокристаллитов в каждой поре матрицы СЗ, (т. е. в условиях высокого заполнения ими пор)

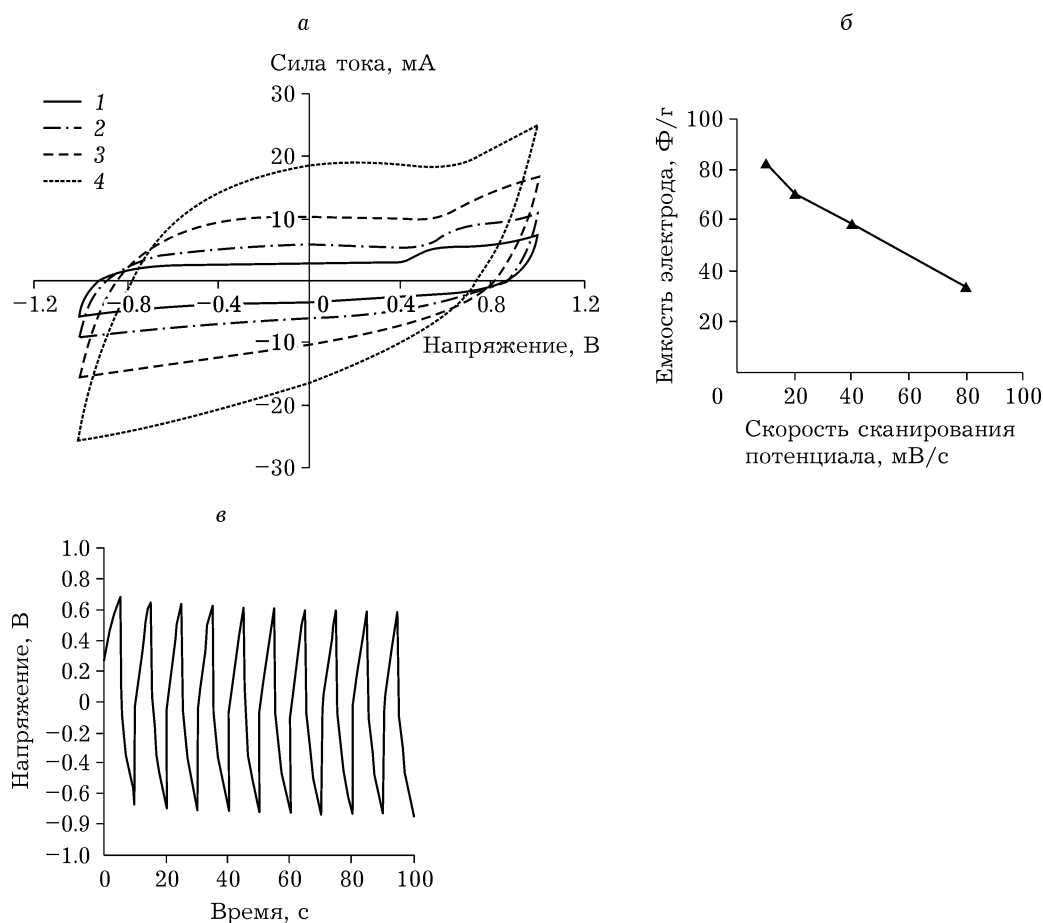


Рис. 4. Результаты электрохимических исследований асимметричной ячейки суперконденсатора с рабочим электродом на основе композитного электродного материала $\text{Co}, \text{CoO}/\text{CЗ}$: а – кривые ЦВА в потенциальном окне от $-1...+1$ В при скоростях сканирования потенциала 10 (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4) мВ/с; б – зависимость емкости композитных электродных материалов от скорости сканирования потенциала; в – заряд–разрядные кривые при постоянной силе тока.

протекает при меньших температурах и в условиях дефицита имеющегося в порах кислорода для глубокого окисления, что приводит к неполному и неглубокому (до CoO) окислению металлического продукта.

В согласии с изложенным, размеры частиц Co_3O_4 , образующихся при окислении Co -продукта термораспада единичных кристаллов $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ в порах К8, существенно меньше размеров единичных кристаллов Co , CoO , образующихся при превращениях в порах СЗ кристаллитов $\text{Co}(\text{N}_3)_2$, и сопоставимы с размерами частиц азидов (см. рис. 2).

Примечательно, что при термораспаде азидов кобальт образуется в виде смеси частиц с низкотемпературной (ГПУ) и высокотемпературной (ГЦК) структурами. Температура фазового перехода в массивном кобальте составляет 420°C , но существенно понижается с уменьшением размеров кристаллов [11], так что при получении кристаллов около 10 нм доля фазы ГЦК может достигать 90 %. По этой причине наблюдаемый эффект может быть следствием суммирования наноразмерности частиц кобальта, образующихся при разложении $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{СЗ}$ (из уширения рефлексов на рис. 2 около 20 нм), и повышенных температур (режим разложения в виде “мягкой вспышки” при 150°C). Образование следовых количеств кобальта при разложении $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{К8}$ в виде ГЦК-фазы является следствием более высоких температур распада.

Результаты исследования НК $\text{CoO,Co}/\text{СЗ}$ (содержание Co примерно 40 %) методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряда-разряда (ГЗР) приведены на рис. 4, а, в.

Электрическую емкость рассчитывали по площади, ограниченной кривыми ЦВА по формуле $C_{\text{яч}} = q/(Um)$

где $C_{\text{яч}}$ – емкость ячейки, $\Phi/\text{г}$; q – накопленный ячейкой заряд, Кл (площадь в Кл – на графике); m – масса, г; U – разность потенциалов, В.

Емкость электрода рассчитывали как $1/C_{\text{яч}} = 1/C_{\text{раб/эл}} + 1/C_{\text{прот/эл}}$ где $C_{\text{раб/эл}}$ – емкость рабочего электрода, $C_{\text{прот/эл}}$ – емкость проточного электрода.

По кривым гальваностатического разряда общепринятым способом также независимо определяли емкость ячейки и эквивалентное последовательное (внутреннее) сопротивление R_{ESR} .

На рис. 4, а приведены кривые ЦВА асимметричной ячейки СК с рабочим электродом на основе композита $\text{Co}^0, \text{CoO}/\text{СЗ}$. Видно, что форма кривых ЦВА не прямоугольная, что характерно для электродов, накапливающих заряд за счет формирования двойного электрического слоя. Характер кривых указывает на протекание окислительно-восстановительных процессов с участием оксидно-гидроксидных фаз кобальта (II).

На основании полученных кривых ЦВА рассчитана электрическая емкость композитного электродного материала $\text{Co,CoO}/\text{СЗ}$ (см. рис. 4, б).

Нанокompозитный материал имеет относительно высокую емкость. При увеличении скорости сканирования потенциала емкость падает, что характерно для большинства ЭМ. Это может быть обусловлено ограничениями диффузии ионов в порах или кинетической заторможенностью электрохимических окислительно-восстановительных процессов.

Электрическая емкость композитного электродного материала составила 40 Ф/г . Эквивалентное последовательное (внутреннее) сопротивление – 12 Ом .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены наноструктурированные композитные материалы, состоящие из наноразмерных частиц Co_3O_4 или смеси частиц кобальта и CoO -продуктов термического разложения азидов кобальта в порах двух видов углеродных матриц. Фазовые и химические составы наполнителей зависят от типа используемой углеродной матрицы, что связано с различиями пористой структуры матриц. Электрохимические исследования показывают возможность использования композитов при создании электродных материалов суперконденсаторов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Gonzalez A., Goilolea E., Barrena A., Mysyk R. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Vol. 58. P. 1189–1206.
- 2 Shan Y., Gao L. // Material Chemistry and Physics. 2007. Vol. 103. P. 206–210.

- 3 Воропай А. Н., Федорова Н. М., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Суровикин Ю. В., Иванов А. В. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 2. С. 239–245.
- 4 Манина Т. С., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. // *Кокс и химия.* 2016. № 7. С. 27–30.
- 5 Барнаков Ч. Н., Самаров А. В., Шикина Н. В., Якубик Д. Г. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 2. С. 219–223.
- 6 Карнаузов А. П. *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов.* Новосибирск: Наука. Сибирское отделение РАН, 1999. 470 с.
- 7 Zakharov Y. A., Simenyuk G. Y., Manina T. S., Barnakov C. N., Pugachev V. M., Dodonov V. G., Pavelko N. V. // *Nanotechnologies in Russia.* 2015. Vol. 10, No. 5–6. P. 388–399.
- 8 Simenyuk G. Y., Zakharov Yu. A., Puzynin A. V., Vladimirov A. A., Ivanova N. V., Pugachev V. M., Dodonov V. G., Barnakov Ch. N., Manina T. S., Ismagilov Z. R. // *Materials and Manufacturing Processes.* 2016. Vol. 31, No. 6. P. 739–744.
- 9 Simenyuk G. Yu., Zakharov Yu. A., Pavelko N. V., Dodonov V. G., Pugachev V. M., Puzynin A. V., Manina T. S., Barnakov Ch. N., Ismagilov Z. R. // *Catal. Today.* 2015. Vol. 249. P. 220–227.
- 10 Кригер В. Г., Каленский А. В., Захаров Ю. А., Ципилев В. П. // *Материаловедение.* 2006. Т. 9. С. 14–21.
- 11 Колмыков Р. П. *Получение и изучение свойств нанопорошков никеля, кобальта и их взаимной системы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.* Кемерово, 2011.

