

УДК 544.032.4+544.015

DOI: 10.15372/KhUR2021333

Исследование влияния условий синтеза на состав и электрохимические свойства наноструктурированных композитов типа “пористая углеродная матрица – Co_3O_4 ”

Т. А. ЛАРИЧЕВ^{1,2}, Ю. А. ЗАХАРОВ¹, Н. М. ФЕДОРОВА², Г. Ю. СИМЕНЮК¹, В. М. ПУГАЧЕВ^{1,2}, В. Г. ДОДОНОВ^{1,2}, Д. Г. ЯКУБИК², Т. О. ТРОСНЯНСКАЯ¹

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: timlar@kemsu.ru

²Кемеровский государственный университет, Кемерово (Россия)

Аннотация

Исследованы структурно-морфологические и электрохимические свойства нанокompозитных материалов типа “высокопористая углеродная матрица, наполненная Co_3O_4 ”. Рассмотрено влияние способа получения наполнителя (термическое разложение гидроксида кобальта (II) или азида кобальта (II)) в порах матрицы на характеристики композитов. С помощью различных физико-химических методов изучены состав, морфология, фазовые составы композитов, стехиометрия наполнителей, дисперсная и пористая структуры, а также электроемкостные свойства углеродной матрицы, композитов-прекурсоров и наноструктурированных композитов C/ Co_3O_4 . Установлено, что композиты формируются путем отложения наночастиц наполнителей-прекурсоров и, при их термораспаде, целевого наполнителя Co_3O_4 в порах трех размерных групп (2–3, 7–12 и ~20 нм), а также путем образования агрегатов из частиц наполнителей на внешней поверхности матрицы. Характер влияния наполнителя на электрическую емкость композита зависит от способа его получения: емкость уменьшается в композитах, полученных термораспадом прекурсора $\text{Co}(\text{OH})_2$, и, напротив, возрастает в композитах, сформированных термораспадом $\text{Co}(\text{N}_3)_2$. Эту обнаруженную впервые особенность авторы связывают с установленным методом рентгенофазового анализа влиянием способа получения композитов на стехиометрию наполнителя (соотношение $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$), отклонение которой от формульного соотношения между CoO и Co_2O_3 происходит в сторону роста доли CoO при использовании “азидного” прекурсора и в сторону роста доли Co_2O_3 – при использовании “гидроксидного” прекурсора.

Ключевые слова: оксид кобальта, гидроксид кобальта, азид кобальта, термическое разложение, электрическая емкость, пористая углеродная матрица

ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности систем энерго-снабжения с генерирующими узлами, использующими экологически чистые, но неустойчивые во времени источники энергии (солнце, ветер, геотермика), требует разработки высокоэффективных систем накопления и хранения элект-

рической энергии. Одним из перспективных видов таких устройств являются суперконденсаторы (ионисторы), сочетающие значительную электрическую емкость с большой мощностью принимаемого (на этапе зарядки) и отдаваемого потребителю тока [1]. Уровень характеристик суперконденсаторов обусловлен особенностями конструкции и используемых в них электро-

дных материалов. Наиболее перспективными являются гибридные материалы, работающие на эффекте формирования двойного электрического слоя (ДЭС), с реализацией также фарадеевской псевдоемкости, или с использованием полимеров с окислительно-восстановительными свойствами [2].

Во многих странах ведутся поиск и исследование новых электродных материалов, сочетающих высокую электрическую емкость с относительно низкой стоимостью, экологической безопасностью и возможностью длительной эксплуатации. Одним из быстро развивающихся направлений считается использование наноструктурированных композитных материалов на основе пористой углеродной матрицы (НСКМУМ) с инкорпорированными наночастицами наполнителя – оксида переходного металла [3]. Основная проблема на пути внедрения таких материалов заключается в сложности создания подобных композитов с требуемыми структурно-морфологическими характеристиками. Поэтому актуально изучение закономерностей формирования при синтезе и выявление возможностей регулирования структуры наночастиц наполнителей, морфологии их и в целом НСКМУМ, а также исследование влияния этих факторов на электроемкостные свойства НСКМУМ-электродов суперконденсаторов.

В настоящей работе эти вопросы рассмотрены для наноструктурированного композитного материала, сформированного на основе высокопористой С-матрицы и содержащего наночастицы одного из наиболее электрохимически активных оксидов переходных металлов – Co_3O_4 [4–11]. В качестве подхода к изменению состава (стехиометрии) и морфологии частиц наполнителя использовано варьирование прекурсоров шпинельного оксида и условий их термораспада при получении целевого Co_3O_4 . При значительном количестве работ по формированию содержащих Co_3O_4 НСКМУМ и изучению их свойств, в том числе электронакопительных, такой подход с показанной его продуктивностью реализован впервые. Метод формирования НСКМУМ терморазложением предварительно осажденных на матрице прекурсоров предложен авторами и апробирован на примере НСКМУМ на основе многослойных углеродных нанотрубок [4, 5]. В настоящей работе расширено применение этого метода на НСКМУМ на основе высокопористой углеродной матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы и получение композитов

В качестве углеродной матрицы использовали пористый углеродный материал марки КАУ, изготовленный ООО “Техносорб” (Россия) из скорлупы кокоса обработкой водяным паром при температуре выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ согласно ТУ 20.14.71-004-06343907–2017. Этот материал имеет высоко развитую пористую структуру и высокую прочность на истирание. Благодаря значительной доле мезопор в общей пористости матрицы определенная доступная для электролита величина поверхности достаточно велика.

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

При синтезе НСКМУМ КАУ/ Co_3O_4 методом термораспада гидроксида кобальта (II) на первом этапе на поверхность углеродной матрицы (КАУ) из щелочного раствора CoCl_2 осаждали $\text{Co}(\text{OH})_2$ и получали образцы композитов с массовой концентрацией по металлу (кобальту) 5, 10, 15 %. Полученный композиционный материал (промежуточный продукт) переносили на бумажный фильтр воронки Бюхнера, сопряженной с колбой Бунзена, отмывали дистиллированной водой от NaCl и сушили под вакуумом при комнатной температуре.

Термообработку промежуточного продукта проводили в термошкафу “Тулячка 2” (Россия) в атмосфере воздуха в два этапа: 1) 60 мин при $120\text{ }^\circ\text{C}$; 2) 240 мин при $300\text{ }^\circ\text{C}$.

При получении композита методом терморазложения азиды кобальта ($\text{Co}(\text{N}_3)_2$) на первом этапе проводили пропитку матрицы КАУ водным раствором CoCl_2 заданной концентрации в течение 1 ч, затем добавляли стехиометрическое количество водного раствора NaN_3 с целью получения азиды кобальта (II). Высушивание полученного материала вели до достижения постоянной массы. В результате был получен НСКМУМ КАУ/ $\text{Co}(\text{N}_3)_2$, содержащий в качестве примеси NaCl .

Полученный продукт на втором этапе был подвергнут термообработке (терморазложению $\text{Co}(\text{N}_3)_2$) по методике, описанной выше, а затем отмыт от водорастворимых солей (NaCl) и высушен.

Предполагаемый состав НСКМУМ после термообработки – КАУ/ Co_3O_4 . Условные обозначения исследуемых образцов и данные о задавае-

ТАБЛИЦА 1

Ожидаемый состав композиционных материалов с наполнителем на основе продуктов терморазложения $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ и экспериментальные результаты опико-эмиссионного анализа

Шифр образца	Состав композита	Содержание Co в композите, мас. %	
		Ожидаемое	Определенное
M18	КАУ/ $\text{Co}(\text{OH})_2$	5	–
M18.1	КАУ/ Co_3O_4	5	–
M19	КАУ/ $\text{Co}(\text{OH})_2$	10	7.55±0.05
M19.1	КАУ/ Co_3O_4	10	7.58±0.04
M20	КАУ/ $\text{Co}(\text{OH})_2$	15	11.54±0.03
M20.1	КАУ/ Co_3O_4	15	12.13±0.04
M21	КАУ/ $\text{Co}(\text{N}_3)_2$	5	–
M21.1	КАУ/ Co_3O_4	5	–
M22	КАУ/ $\text{Co}(\text{N}_3)_2$	10	–
M22.1	КАУ/ Co_3O_4	10	7.76±0.03
M23	КАУ/ $\text{Co}(\text{N}_3)_2$	15	–
M23.1	КАУ/ Co_3O_4	15	12.58±0.05

Примечание. Прочерк – нет данных.

мых при синтезе концентрациях кобальта в составе НСКМУМ представлены в табл. 1.

Методы исследования

Элементный состав определяли методом опико-эмиссионной спектрометрии (ОЭС) с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, Великобритания). Навески предварительно подготовленных образцов НСКМУМ (10–20 мг каждая) заливались 5 мл смеси соляной и азотной кислоты в соотношении 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 разводили до заданного методикой объема, центрифугировали для отделения осадка. Фильтрат анализировали. Для проведения электронно-микроскопических исследований использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-6390 LV (JEOL, Япония) с энергодисперсионным анализатором JEOL JED 2300.

Анализ пористой структуры композитов и углеродной матрицы выполняли с использованием анализатора удельной поверхности и пористых систем ASAP 2020 (Micromeritics, США)

Рентгенодифракционные и рентгенофлуоресцентные спектры регистрировали с помощью дифрактометра “Дифрей-401” (Россия), оснащенного трубкой с железным анодом и энергодисперсионным детектором Amptek (США).

Электрохимические исследования проводили на потенциостате/гальваностате Parstat 4000 (Princeton Applied Research, США) в двух-электродной ячейке с сепаратором “Нафион”. В качестве раствора электролита использовали 6 М КОН.

Для изучения свойств композитов применяли асимметричную ячейку с рабочим электродом в виде НСКМУМ и противозлектродом в виде углеродной матрицы, пропитанными гидроксидом калия. Емкость ячейки ($C_{\text{яч}}$) определяли по площади, ограниченной кривыми циклической вольтамперометрии (ЦВА):

$$C_{\text{яч}} = \frac{\int I(U)dU}{mv\Delta V} \quad (1)$$

где числитель – площадь, ограниченная кривой ЦВА в координатах В–А; m – масса двух электродов; v – скорость сканирования (развертки) потенциала; ΔV – ширина потенциального окна (разность потенциалов).

Емкости электродов определяли как

$$C_{\text{яч}} = \frac{C_{\text{яч}} \cdot C_0}{C_0 - C_{\text{яч}}} \quad (2)$$

где $C_{\text{яч}}$ – емкость электродной ячейки; $C_{\text{эл}}$ – емкость рабочего электрода; C_0 – емкость противозлектрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа композитов методом ОЭС (см. табл. 1) показывают, что при использовании выбранной методики синтеза наблюдается час-

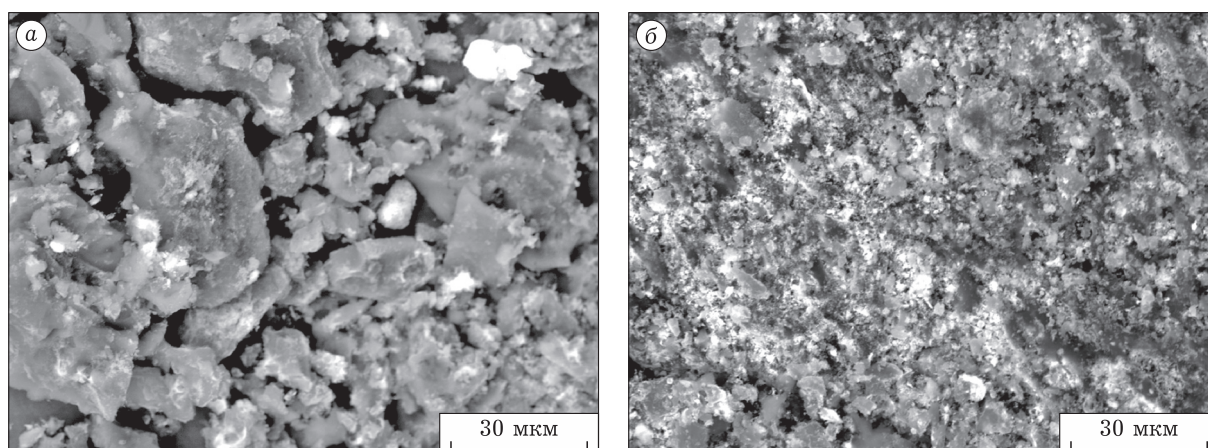


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов НСКМУМ: М18.1 (а) и М21.1 (б).

тичная потеря наполнителя и реальное содержание кобальта в составе итогового материала оказывается меньше задаваемого (на 20–30 %). При этом, однако, снижение концентрации кобальта носит систематичный характер и оказывается примерно одинаковым для всех типов прекурсоров наполнителя, что позволяет проводить корректное сопоставление степени влияния содержания наполнителя на свойства итогового композита.

Растровые электронные микрофотографии свидетельствуют о значительных различиях в морфологии частиц, содержащих наполнители, полученные термораспадом разных прекурсоров (рис. 1). Дисперсность частиц НСКМУМ заметно меньше у композитов, полученных из “азидного” прекурсора, что может быть связано с разрушением крупных частиц С-матрицы при интенсивном термораспаде внедренных кристаллитов $\text{Co}(\text{N}_3)_2$. Анализ карт распределения элементов свидетельствует о достаточно равномерном распределении кобальта, в том числе в крупных агрегатах серии М18.

Рентгенофлуоресцентный анализ показал пропорциональность интенсивности линии кобальта его содержанию. Согласно данным ОЭС, присутствие в “гидроксидных” НСКМУМ незначительных (менее 0.5 %) количеств хлора и отсутствие последнего в “азидных” НСКМУМ свидетельствует об эффективности (особенно в последнем случае) очистки композитов от хлоридов на стадии промывки материала. В целом содержание примесей в НСКМУМ (в том числе кальция и кремния) не превышало их количества в матрице КАУ.

Рентгенофазовый анализ (рис. 2) подтверждает наличие в матрице и НСКМУМ частиц

кварца и, вероятно, кальцита. Продуктом термообработки обоих используемых прекурсоров является шпинель Co_3O_4 . В образцах НСКМУМ, полученных из “гидроксидных” прекурсоров, параметры решетки шпинели несколько меньше указанных в базах ICDD. Занижение составляет 0.3–0.5 % по объему и 0.1–0.2 % по параметру элементарной ячейки. В отличие от “гидроксидных” НСКМУМ, в “азидных” композитах параметры решетки шпинельной фазы Co_3O_4 больше эталонных на 0.5–0.7 % с тенденцией к увеличению при возрастании содержания кобальта.

Наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта может быть нестехиометричность Co_3O_4 , т. е. уменьшение доли Co^{2+} в шпинели, полученной при термораспаде гидроксида, и, напротив, увеличение этой доли в оксиде, полученном термораспадом “азидного” прекурсора. Действительно, в последнем случае образование оксида – результат окисления на воздухе образующегося при термораспаде азиды высокодисперсного кобальта, которое может протекать не полностью до образования Co^{3+} . Более того, наноразмерная фаза CoO отчетливо обнаруживается в “азидном” НСКМУМ при заданном содержании Co 10 и 15 мас. % (см. рис. 2, з). В “гидроксидных” же композитах исходным состоянием является $\text{Co}(\text{OH})_2$, который, судя по незначительным смещениям рефлексов, уже обнаруживает признаки частичного окисления кобальта до состояния Co^{3+} . Наблюдаемые варьирования стехиометрии при изменении условий образования Co_3O_4 -наполнителя может привести к частичному обращению шпинельной структуры.

Оцененные из уширения рефлексов (методом Шеррера) размеры области когерентного

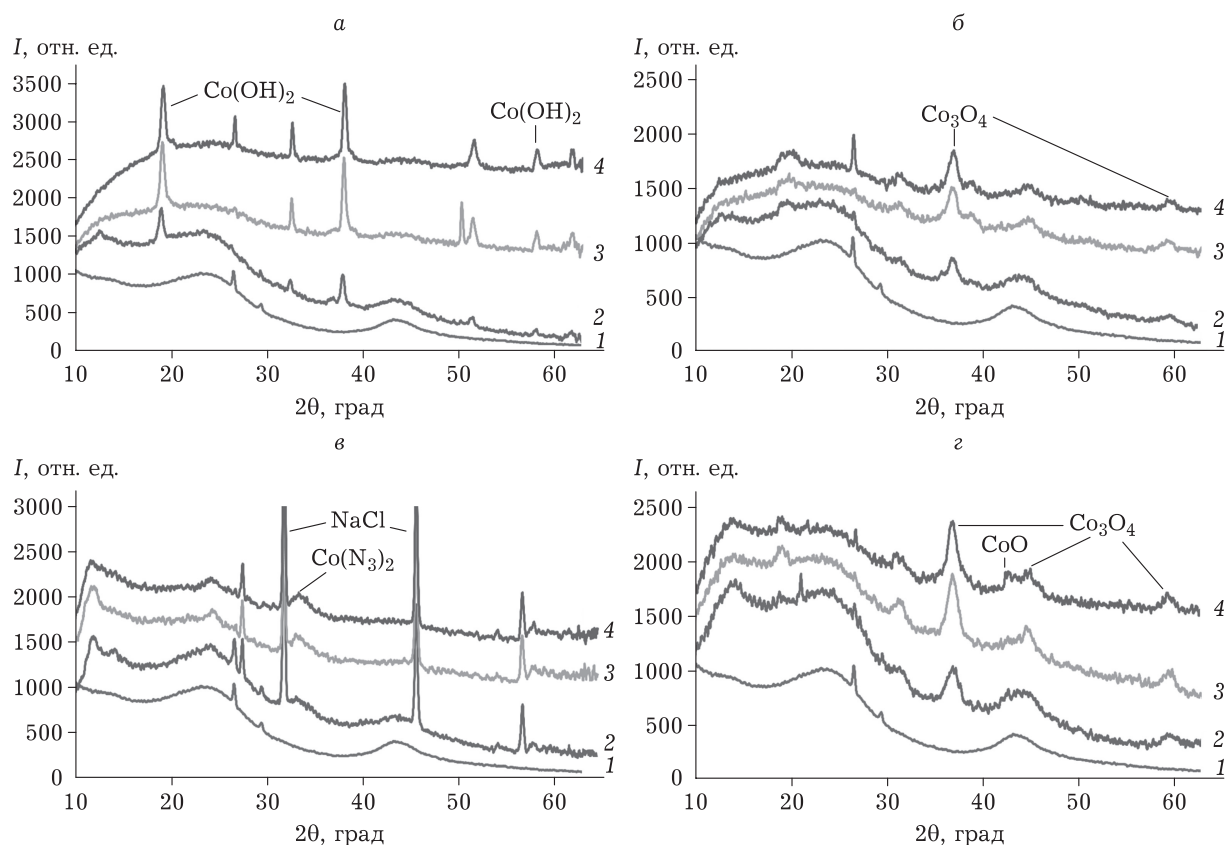


Рис. 2. Диффрактограммы композиционных материалов: М18, Б19, Б20 (а); М18.1, М19.1, М20.1 (б); М21, М22, М23 (в); М21.1, М22.1, М23.1 (г). Углеродная матрица КАУ (1); расчетное содержание Со в композите: 5 (2), 10 (3) и 15 мас. % (4).

рассеяния (ОКР) наполнителей в НСКМУМ-прекурсорах составляют 35–45 и 20–30 нм для $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ соответственно, а размер ОКР в оксидной (шпинельной) фазе “гидроксидных” и “азидных” НСКМУМ – 9–12 и 7–12 нм соответственно, с тенденцией к увеличению размеров в этих пределах при увеличении содержания наполнителя.

На рис. 3 представлены рассчитанные из полученных спектров малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) массовые функции распределения неоднородностей по размерам (МФРНР) для матрицы, НСКМУМ-прекурсоров и итоговых НСКМУМ, а также разностные кривые (МФРНР_{НСКМУМ} – МФРНР_{матр}).

Расчет МФРНР согласно [12, 13] показывает, что в НСКМУМ-прекурсорах отчетливо наблюдаются неоднородности, связанные с введением в матрицу наполнителей. Положение первого максимума на МФРНР (3.5 нм) близко к положению пика, характерного для “чистой” матрицы. Это соответствует модели формирования фракции наиболее мелких (размерами меньше оцененных ОКР) частиц наполнителей в мелких мезопорах матрицы; интенсивность рассеяния

при этом возрастает ввиду более высокой электронной плотности частиц наполнителей. Положения последующих мод на МФРНР в области 8–14 нм неплохо совпадают с размерами ОКР и могут относиться к частицам наполнителей, сформированным в крупных мезопорах совпадающих размеров, фиксируемых как МУРР, так и методом адсорбционной порометрии (см. ниже).

Построенное по изотермам сорбции методом Barrett–Joyner–Halenda (ВЖН) распределение пор в КАУ и НСКМУМ представлено на рис. 4. Из этих результатов следует, что в рассматриваемой области мезопор наполнитель в “гидроксидных” НСКМУМ не меняет распределения, т. е. по модели блокировки пор уменьшает пористость всех трех выделяемых размерных групп пор. В размерной области макропор наблюдается возрастание пористости естественно отнести к агрегатам наполнителей, расположенных на внешней поверхности КАУ. В “азидных” НСКМУМ уменьшение пористости во всем рассматриваемом интервале размеров сопровождается сложными изменениями в распределении пор по размерам.

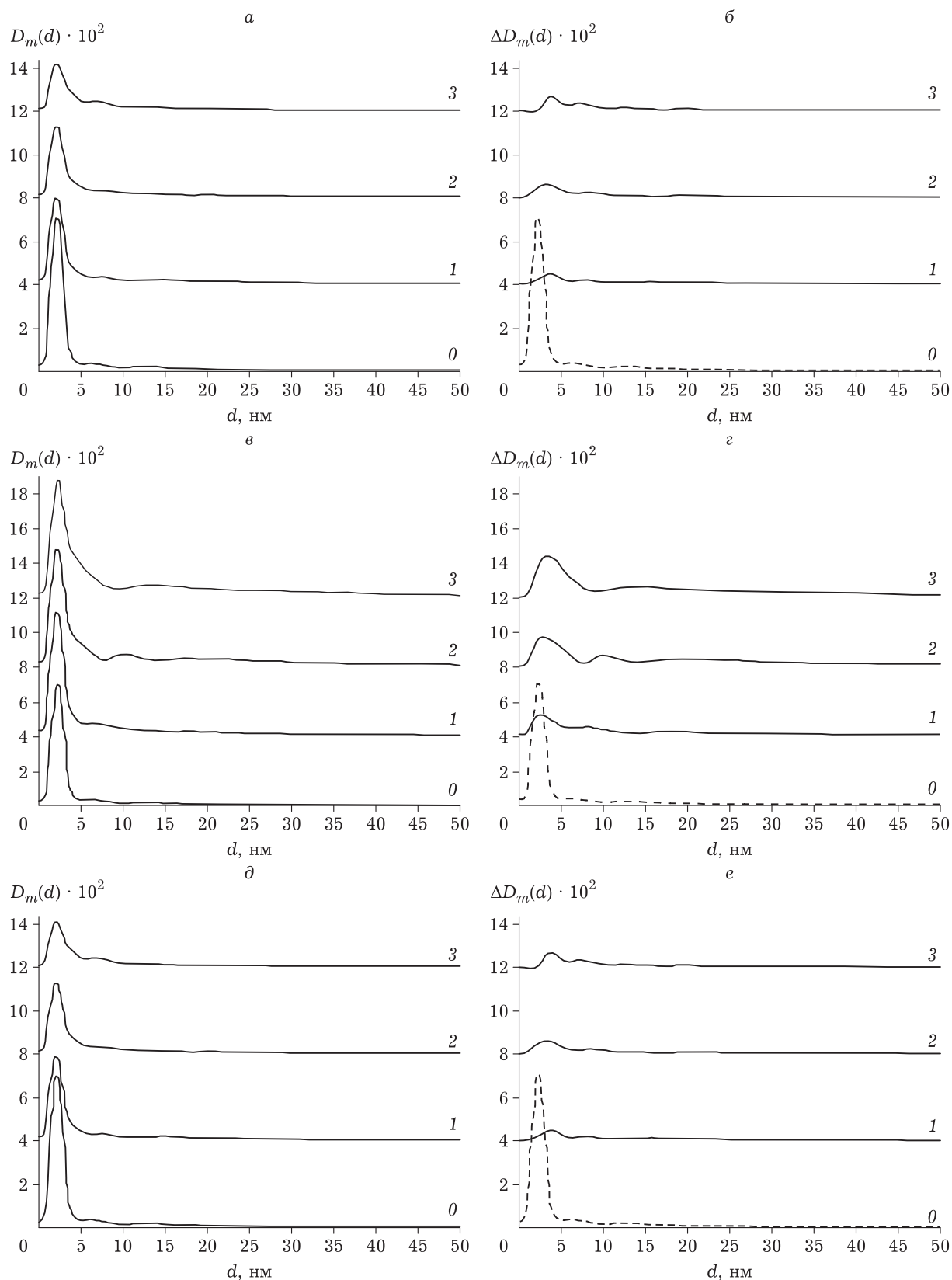


Рис. 3. (Начало).

Сведенные в табл. 2 интегральные характеристики пористости соответствуют изложенному.

Сопоставление полученных результатов позволяет представить морфологию исследованных

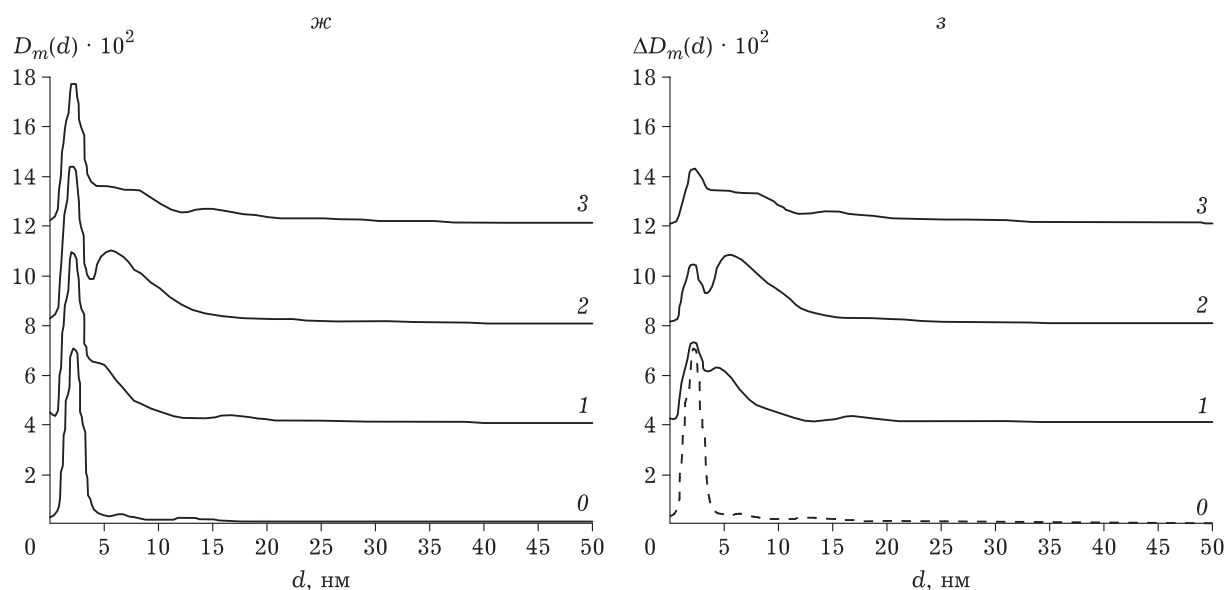


Рис. 3. (Окончание). а, в, д, ж – массовые функции распределения неоднородностей по размерам по данным МУРР для “чистой” матрицы и образцов нанокмпозитов; б, г, з, з – разностный сигнал (кроме кривой 0 – “чистая” матрица). Содержание кобальта в композите, мас. %: 0 (0), 5 (1), 10 (2), 15 (3). Образцы: М18.0, М19.0, М20.0 (а, б); М18.1, М19.1, М20.1 (в, г); М21.0, М22.0, М23.0 (д, е); М21.1, М22.1, М23.1 (ж, з).

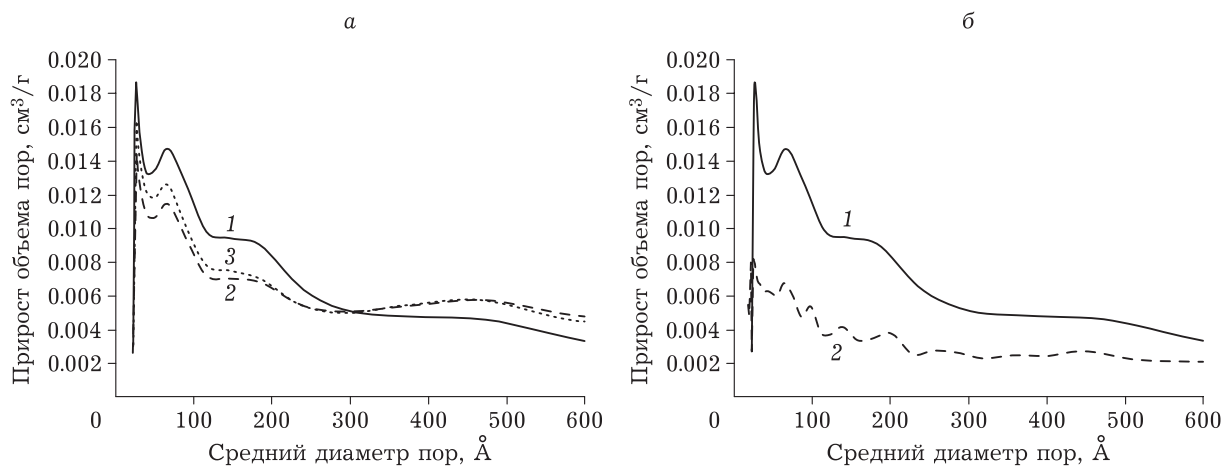


Рис. 4. Распределения пор по размерам, рассчитанные по методу ВЖН для исходной углеродной матрицы КАУ (1) и композитов на ее основе: а – М18.0 (2), М18.1 (3); б – М21.1 (2).

ТАБЛИЦА 2

Расчетные значения удельной поверхности по методу БЭТ, объем пор по однотоочечному методу и распределения пор по размерам образцов, определенным методом дифференциального функционала плотности (DFT)

Показатель	КАУ	М18	М18.1	М21.1
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	958	721	792	742
Удельный объем пор по однотоочечному методу при P/P ₀ = 0.983, см ³ /г	0.54	0.42	0.46	0.43
Удельный объем пор и удельная поверхность пор по методу DFT:				
Объем пор с размером менее 14.83 Å, см ³ /г	0.31	0.23	0.25	0.25
Общий объем пор с размером менее 1085.66 Å, см ³ /г	0.74	0.53	0.58	0.58
Площадь пор с размером свыше 1085.66 Å, м ² /г	15	25	25	16

НСКМУМ следующим образом. Фиксируемая МУРР фракция наполнителей размерами 2–3 нм осаждаются в наблюдаемых методом сорбометрии мезопорах КАУ различным образом, в зависимости от способа получения композита и количества наполнителя, блокируя поры. Соответствующая размерам ОКР основная часть частиц наполнителя (7–12 нм) формируется в мезопорах размерной области 7–11 нм, выделяемых сорбометрией, также отчасти блокируя их. Фиксируемая МУРР третья основная фракция частиц наполнителя (15–20 нм) занимает третью основную измеряемую сорбометрически группу пор.

Наблюдаемые МУРР крупноразмерные частицы наполнителя (более 20 нм) формируются на внешней поверхности КАУ, образуя агрегаты с характерной для них макропористостью. Формирование частиц наполнителя в размерных областях 2–3 и 7–12 нм заметно более выражено в НСКМУМ, полученных из "гидроксидных" прекурсоров.

Из представленных на рис. 5 кривых ЦВА асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе синтезированных композитов видно возрастающие с увеличением содержания наполнителя отклонения кривых от прямоугольной фор-

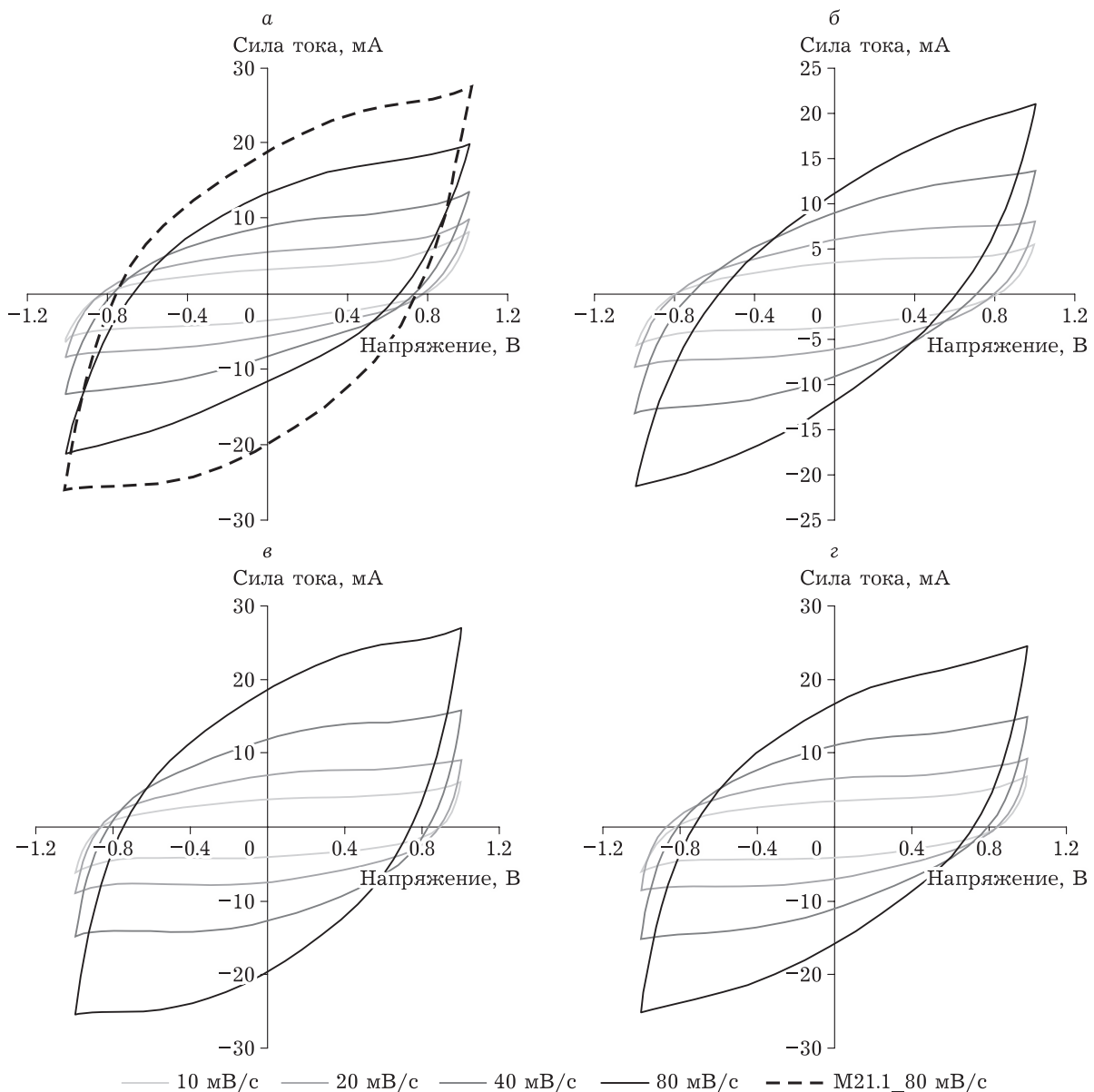


Рис. 5. Кривые ЦВА симметричной ячейки с электродами на основе углеродной матрицы КАУ (а), асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе композитов М18.1 (б), М21.1 (в) и М23.1 (г) и противоэлектродами на основе КАУ при разной скорости сканирования потенциала (мВ/с). Для сравнения: пунктирная линия (см. рис. 5, а) – проекция ЦВА-кривой ячейки с М21.1 (см. рис. 5, в) при скорости сканирования 80 мВ/с.

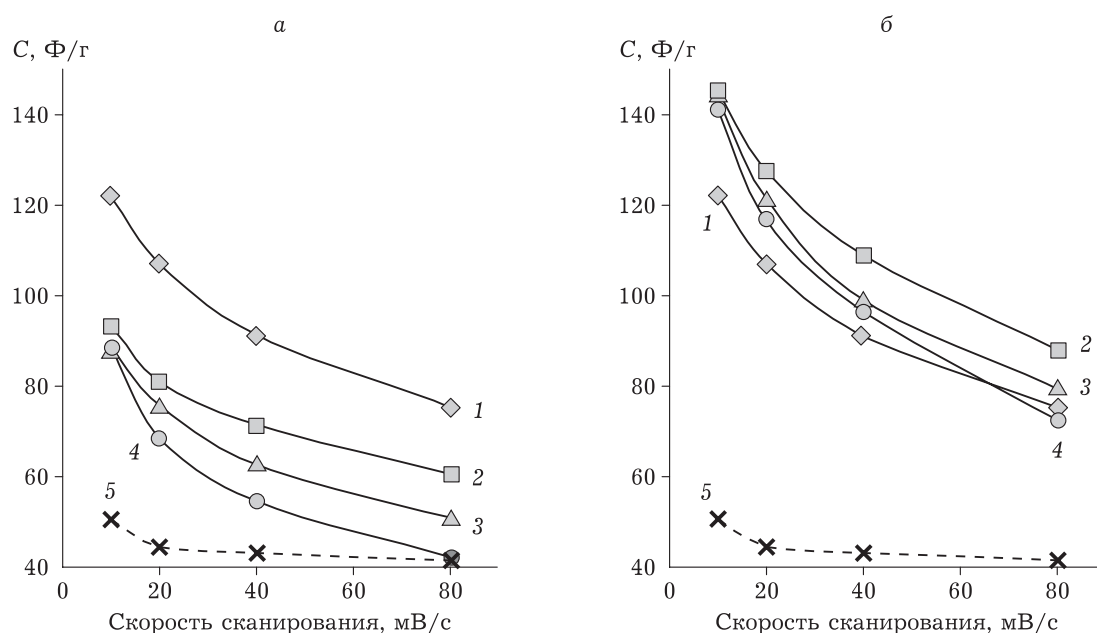


Рис. 6. Зависимость удельной емкости электрода на основе углеродной матрицы и электродов на основе композитов М18.1–М20.1 (а) и М21.1–М23.1 (б). Обозначения: углеродные матрицы КАУ (1) и МУНТ (5); содержание кобальта в композите 5 (2), 10 (3), 15 мас. % (4).

мы. Это, как и искажение структуры кривых, указывает на усиление вклада псевдоемкости.

Введение наполнителя по характеру создаваемого эффекта различается для НСКМУМ, полученных из разных прекурсоров (рис. 6). Характер зависимости электрической емкости электродов из КАУ от скорости сканирования потенциала, как и форма кривых ЦВА симметричных ячеек, свидетельствует о том, что в электродах на основе матриц накопление заряда протекает как по механизму формирования ДЭС, так и в результате осуществления электродных RedOx процессов. В отличие от рассмотренных ранее [4, 5] в качестве углеродных матриц многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и НСКМУМ на их основе (см. рис. 6, кривая 5), зависимость емкости от скорости сканирования наблюдается во всем интервале используемых скоростей, что говорит о заметном присутствии RedOx “псевдоемкостных” процессов (вероятно, с участием имеющихся в КАУ электрохимически активных поверхностных групп). Более развитая, чем у МУНТ, удельная поверхность КАУ, а также более высокий вклад псевдоемкости приводят к заметному увеличению общей электрической емкости КАУ-электродов относительно МУНТ. Введение в КАУ оксидного наполнителя – продукта термораспада $\text{Co}(\text{OH})_2$, понижает общую емкость как за счет снижения ДЭС-составляющей ввиду отмеченной выше блокировки мезопор матрицы, так и вследствие мень-

шей электрохимической активности наполнителя по сравнению с поверхностными группами в КАУ, т. е. снижая псевдоемкостную часть.

Возрастание емкости при введении в КАУ наполнителя – продукта термораспада $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ – показывает, что эффективность ответственных за псевдоемкость RedOx реакций существенно зависит от стехиометрии Co_3O_4 (возрастая с увеличением соотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в шпинели) и/или склонности частиц Co_3O_4 к агломерированию (см. рис. 1). Влияние стехиометрии сложных оксидов со структурой шпинели на каталитическую активность, магнитные и другие их свойства наблюдалось во многих работах. Приведенные результаты в сопоставлении с [5] показывают, что электрическая емкость НСКМУМ, величина и даже направление изменения емкости вследствие введения наполнителей в С-матрицу зависят от емкости самой матрицы (с учетом вклада псевдоемкости), а также от свойств наполнителей, стехиометрии последних (что установлено впервые) и морфологии НСКМУМ.

Сравнение полученных результатов показывает, что в части морфологии сопоставляемые группы НСКМУМ заметно различаются лишь формированием в “гидроксидных” композитах крупных агломератов. Это не приводит, однако, к уменьшениям в последних удельной поверхности и параметров пористости по сравнению с “азидными” композитами и поэтому не может быть причиной снижения емкостных характеристик

композитов, полученных термораспадом “гидроксидных” прекурсоров. Роль нестехиометрии Co₃O₄ на формирование псевдоёмкости за счет протекания в электрическом поле RedOx реакций типа Co₂O₃ · CoO ↔ Co₂O_{3+x} · Co_{1-y}O ↔ CoO₂ ранее не рассматривалась и требует дополнительного исследования изменения зарядовых состояний кобальта, например методом внешней эмиссии фотоэлектронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые подробно изучена морфология наноструктурированного композитного материала на основе высокопористого углеродного продукта (НСКМУМ), полученного в результате высокотемпературного пиролиза скорлупы кокосового ореха и наполненного наночастицами шпинели Co₃O₄. Шпинель сформирована при терморазложении композитов-прекурсоров C/Co(OH)₂ и C/Co(N₃)₂. Обнаружено влияние вида прекурсора на стехиометрию Co₃O₄. Характер влияния наполнителя на электрическую ёмкость матрицы (уменьшение ёмкости “гидроксидных” композитов и, напротив, возрастание – “азидных”) связывается с обнаруженными отклонениями от задаваемой формулой CoO · Co₂O₃ стехиометрии: содержание ионов Co²⁺ выше “азидных” композитах, тогда как ионов Co³⁺ больше в “гидроксидных”.

Авторы выражают благодарность к. х. н. Колмыкову Р. П. за проведение элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проектов Минобрнауки (ЕГИСУ № 121031500211-9) и РФФИ (№ 20-43-420017/20) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gonzalez A., Goilelea E., Barrena A., Mysyk R. Review of supercapacitors: Technologies and materials // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 58. P. 1189–1206.
- Muzaffar A., Ahamed M. B., Deshmukh K., Thirumalai J. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. Vol. 101. P. 123–145.
- Forouzandeh P., Vignesh K., Pillai S. C. Electrode materials for supercapacitors: A review of recent advances // *Catalysts*. 2020. Vol. 10, No. 9. Art. 969.
- Ларичев Т. А., Захаров Ю. А., Федорова Н. М., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Локтионов Ю. В., Никифоров В. Е. Наноструктурированные композиты МУНТ/оксиды переходных металлов, полученные методом терморазложения гидроксидов // *Химия уст. разв.* 2020. Т. 28, № 6. С. 564–575.
- Ларичев Т. А., Федорова Н. М., Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Якубик Д. Г. Электродный материал суперконденсаторов на основе нанокompозита углерод/кобальтат никеля, полученный методом терморазложения азидов кобальта и никеля // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 6. С. 610–617.
- Karuppasamy K., Vikraman D., Jeon J., Ramesh S., Yadav H. M., Jothi V. R., Bose R., Kim H. S., Alfantazi A., Kim H.-S. Highly porous, hierarchical microglobules of Co₃O₄ embedded N-doped carbon matrix for high performance asymmetric supercapacitors // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 529. Art. 147147.
- Shan Y., Gao L. Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/Co₃O₄ nanocomposites for supercapacitors // *Materials Chemistry and Physics*. 2007. Vol. 103, No. 2–3. P. 206–210.
- Abouali S., Garakani M. A., Zhang B., Xu Z. L., Heidari E. K., Huang J., Huang J., Kim J.-K. Electrospun carbon nanofibers with *in situ* encapsulated Co₃O₄ nanoparticles as electrodes for high-performance supercapacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7, No. 24. P. 13503–13511.
- Nguyen T. T., Nguyen V. H., Deivasigamani R. K., Kharismadewi D., Iwai Y., Shim J. J. Facile synthesis of cobalt oxide/reduced graphene oxide composites for electrochemical capacitor and sensor applications // *Solid State Sciences*. 2016. Vol. 53. P. 71–77.
- 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.
- Fan H., Quan L., Yuan M., Zhu S., Wang K., Zhong Y., Chang L., Shao H., Wang J., Zhang J., Cao C. Thin Co₃O₄ nanosheet array on 3D porous graphene/nickel foam as a binder-free electrode for high-performance supercapacitors // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 188. P. 222–229.
- Dodonov V. G., Zakharov Yu. A., Pugachev V. M., Vasiljeva O. V. Determination of the surface structure peculiarities of nanoscale metal particles *via* small-angle X-ray scattering // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016. Vol. 7, No. 5. P. 804–814.
- Dodonov V. G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // *Z. Kristallogr. Supplement*. 1991. No. 4. P. 102.