

УДК 544.478.02

DOI: 10.15372/KhUR2022407

EDN: OUBSWM

Влияние типа углеродной матрицы на морфологию и электрохимические свойства нанокомпозитов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$

Ю. А. ЗАХАРОВ¹, Т. А. ЛАРИЧЕВ^{1,2}, Н. М. ФЕДОРОВА², В. М. ПУГАЧЕВ^{1,2}, В. Г. ДОДОНОВ^{1,2}, Г. Ю. СИМЕНЮК¹, Т. О. ТРОСНЯНСКАЯ¹, Ю. Н. ДУДНИКОВА¹

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

E-mail: zakharovya@iccms.sbras.ru

²Кемеровский государственный университет, Кемерово (Россия)

Аннотация

Охарактеризованы наноструктурированные композиты, полученные формированием наполнителя (наночастицы Co_3O_4) при термическом разложении на воздухе двух видов прекурсоров ($\text{Co}(\text{N}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$) на поверхности углеродных матриц с существенно различной морфологией (одностенные углеродные нанотрубки и высокопористый материал из угольного сырья), рассмотрено влияние типа матрицы на свойства композитов. Установлено, что наиболее значимые для электродных материалов характеристики – распределение частиц наполнителя в композитах, их размеры, устойчивость матрицы к окислению и, что наиболее важно, электроемкостные свойства композитов – в первую очередь определяются морфологией матрицы. Эта взаимосвязь проявляется в закономерностях окисления самой матрицы в ходе формирования в ее объеме наночастиц Co_3O_4 , которые в данном случае играют роль катализатора процесса. Высокопористая матрица наиболее склонна к окислению, поэтому в композитах на ее основе наблюдается вызванное этим увеличение содержания наполнителя и кислорода в приповерхностных слоях и существенное снижение электрической емкости. В композитах на основе практически не окисляющихся многостенных С-трубок реализуется заметное повышение емкости за счет вклада Red-Ox электродных процессов с участием частиц Co_3O_4 . Композиты на основе коалесцированных в плотные “канаты” одностенных С-трубок занимают промежуточное положение.

Ключевые слова: наноструктурированные композиты, наночастицы Co_3O_4 , одностенные углеродные нанотрубки, высокопористые углеродные матрицы, электродные материалы, суперконденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее эффективных направлений создания электродных материалов суперконденсаторов (СК) с высокими функциональными характеристиками (высокая запаасаемая электрическая емкость, малые времена циклов заряда-разряда и основанные на этом высокие значения отдаваемой во внешнюю цепь мощности, стабильность параметров при многократном циклировании, низкая “стоимость одной фарады”) является получение наноструктури-

рованных композитов (НСК) на основе углеродной матрицы (С-матрицы), наполненных частицами электрохимически активных в заданном потенциальном окне соединений (оксидов переходных металлов), что приводит к формированию при их поляризации так называемой псевдоемкостной составляющей [1, 2]. При этом должно быть соблюдено требование к морфологии НСК – оптимальное содержание наполнителей, полученных в виде нанопленок, декорирующих поверхность матрицы без блокировки доступных электролиту пор. Это определяет актуальность

расширяющихся в последние годы исследований по влиянию типа и свойств углеродных матриц, способов введения наночастиц наполнителей и морфологии сформированных НСК на функциональные характеристики композитных электродных материалов СК. Другое важное условие – приемлемая стоимость материалов, включая технологию получения электродных НСК.

В настоящей работе выполнено сравнение НСК, полученных на основе существенно различных по строению и характеристикам матриц, и рассмотрено влияние типа С-матрицы на морфологию и электроемкостные свойства НСК, наполненных наночастицами Co_3O_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение нанокомпозитов

В качестве матриц использовались представленные производителем одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) TUBALL (компания OCSiAl, Россия) и высокопористый углеродный материал Карбонизат, полученный в Институте углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово) и охарактеризованный в [3]. Введение наполнителя Co_3O_4 осуществляли терморазложением на поверхности С-матриц двух прекурсоров ($\text{Co}(\text{N}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$) при температурах и в условиях, изложенных в [4]. Маркировка образцов, их составы (далее везде в мас. %) представлены в табл. 1.

Методы исследования свойств нанокомпозитов

Элементный состав образцов определяли методом оптико-эмиссионной спектроскопии (ОЭС)

с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра iCAP 6500 DUO (Великобритания). Навески предварительно подготовленных образцов НСК (10–20 мг) заливали 5 мл смеси соляной и азотной кислот 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 (СЭМ и ПЭМ) использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6390 LV (Япония) с энергодисперсионным анализатором JEOL JED 2300 (Япония) и просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100 (Япония), работающий в светлопольном режиме. Навески образцов (50–100 мкг) с нанесенным на их поверхность тонким слоем углерода размещали на препаративной сетке (TEM-grids). Выбор участков для съемки проводился с использованием оптического микроскопа путем рассматривания слоев “на просвет”.

Дифференциальный термоанализ (ДТА) проводили с помощью дериватографа Netzsch STA 409 PC/Pg (Германия), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром (ДМС-анализ), фиксируя одновременно изменения массы (ТГ) и тепловые эффекты процессов, протекающих в системе (ДТА), а также масс-спектрометрически (МСА) определяя состав выделяющихся газобразных продуктов. Измерения проводили в вакууме 10^{-4} мбар при нагреве образцов (10–20 мг) со скоростью 10 °С/мин.

ТАБЛИЦА 1

Исследованные наноструктурированные композиты (НСК)

Маркировка образца	Матрица	Прекурсор наполнителя	Содержание кобальта в образце, мас. %		
			Задаваемое при получении НСК	Установленное ОЭС	Установленное РФЛА
237	TUBALL	$\text{Co}(\text{N}_3)_2$	5.0	–	–
238		$\text{Co}(\text{N}_3)_2$	10.0	3.4	5.2
239		$\text{Co}(\text{OH})_2$	5.0	–	–
240		$\text{Co}(\text{OH})_2$	10.0	4.3	7.5
241	Карбонизат	$\text{Co}(\text{N}_3)_2$	5.0	–	–
242		$\text{Co}(\text{N}_3)_2$	10.0	4.1	14.5
243		$\text{Co}(\text{OH})_2$	5.0	–	–
244		$\text{Co}(\text{OH})_2$	10.0	3.5	14.2

Примечания. 1. ОЭС – оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой; РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ. 2. Прочерк – измерения не проводились.

Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) объектов определяли с помощью адсорбционного газового анализатора Micrometrics ASAP 2000 (США), используя полученные при 77 К в области относительного давления $P/P_0 = 10^{-3}$ –0.995 изотермы адсорбции-десорбции азота; объемы микропор и мезопор оценивали методами t-plot и ВЖН [5, 6]. Расчет распределения объема пор по размерам проводили в программе SAIEUS [7, 8] по кривой адсорбции методом 2D-NLDFIT в модели щелевидных пор и по кривой десорбции методом ВЖН. Ошибка измерений составляла 5–7 %.

Рентгенофазовый (РФА) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) проводили с использованием дифрактометра “ДИФРЕЙ-401” (Россия), оснащенного трубкой с медным анодом и энергодисперсионным детектором Amptek (США).

Электрохимические исследования выполняли с помощью потенциостата/гальваностата Parstat 4000 (США) в двухэлектродной ячейке с электродами из нержавеющей стали и сепаратором Nafion. В качестве раствора электролита использовали 6 М КОН.

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

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

где числитель – площадь, ограниченная кривой ЦВА; m – масса электрода; v – скорость сканирования (развертки) потенциала; ΔU – ширина потенциального окна (разность потенциалов).

Емкости электродов рассчитывали по формуле:

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

где $C_{\text{яч}}$, $C_{\text{эл}}$ и C_0 – емкости электродной ячейки, рабочего электрода и противоэлектрода соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ПЭМ-микрофотографии углеродной матрицы TUBALL и РЭМ-изображения С-матриц и полученных на их основе НСК. Видно (см. рис. 1, а, б), что матрица TUBALL сформирована из ОУНТ диаметром 1–2 нм, плотно коалесцированных внешними стенками в “канаты” диаметром 5–100 нм, которые в свою очередь образуют сплетения.

Частицы наполнителя имеют широкие распределения по размерам, в том числе формируют крупные агрегаты и в целом неравномерно распределены на поверхности матрицы.

По данным РФА, в результате термообработки оба использованных прекурсора превращаются, как и при получении НСК на базе других матриц [4, 9–11], в оксид кобальта Co_3O_4 со структурой шпинели, представленный на дифрактограммах своими основными рефлексами (рис. 2). Незначительные интенсивности рефлексов для композитов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TUBALL}$ (см. рис. 2, в) связаны с относительно более низкой концентрацией наполнителя в составе НСК ввиду потерь при получении композита (см. ниже). Оценка размеров областей когерентного рассеяния, соотносимых с наночастицами наполнителя, выполненная по методу Шеррера с учетом инструментальной погрешности [12, 13], дает размер кристаллитов наполнителя в НСК обоих видов – 5–10 нм (меньший в НСК $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TUBALL}$, см. рис. 2, в).

Сопоставление результатов элементного анализа различных типов НСК, полученных методами ОЭС (усредненный состав образцов) и РФЛА (состав приповерхностных слоев), и соотношение их с закладываемыми при получении НСК составами показывает:

- потерю наполнителя при получении всех типов НСК;
- более высокое содержание Co_3O_4 в приповерхностных слоях НСК, для композитов типа $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TUBALL}$ превышающее его усредненное содержание (данные ОЭС), а для композитов на основе матрицы Карбонизат заметно превышающее даже содержание Co_3O_4 , закладываемое при синтезе. Наблюдаемое “обогащение” приповерхностных слоев наполнителем связано с частичным окислением углеродных матриц на воздухе при температурах выше 200 °С в ходе синтеза НСК, которое более интенсивно протекает в случае использования матрицы Карбонизат (см. ниже).

На рис. 3. представлены кривые малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) для индивидуальных матриц и полученных на их основе терморазложением двух прекурсоров ($\text{Co}(\text{N}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$) НСК, а также рассчитанные методом, описанным в [14–16], из спектров МУРР распределения в матрицах и НСК неоднородностей по размерам и разностные функции.

Из полученных результатов следует:

- распределения неоднородностей в матрицах близки, и для TUBALL первый максимум (2 нм) практически соответствует диаметру

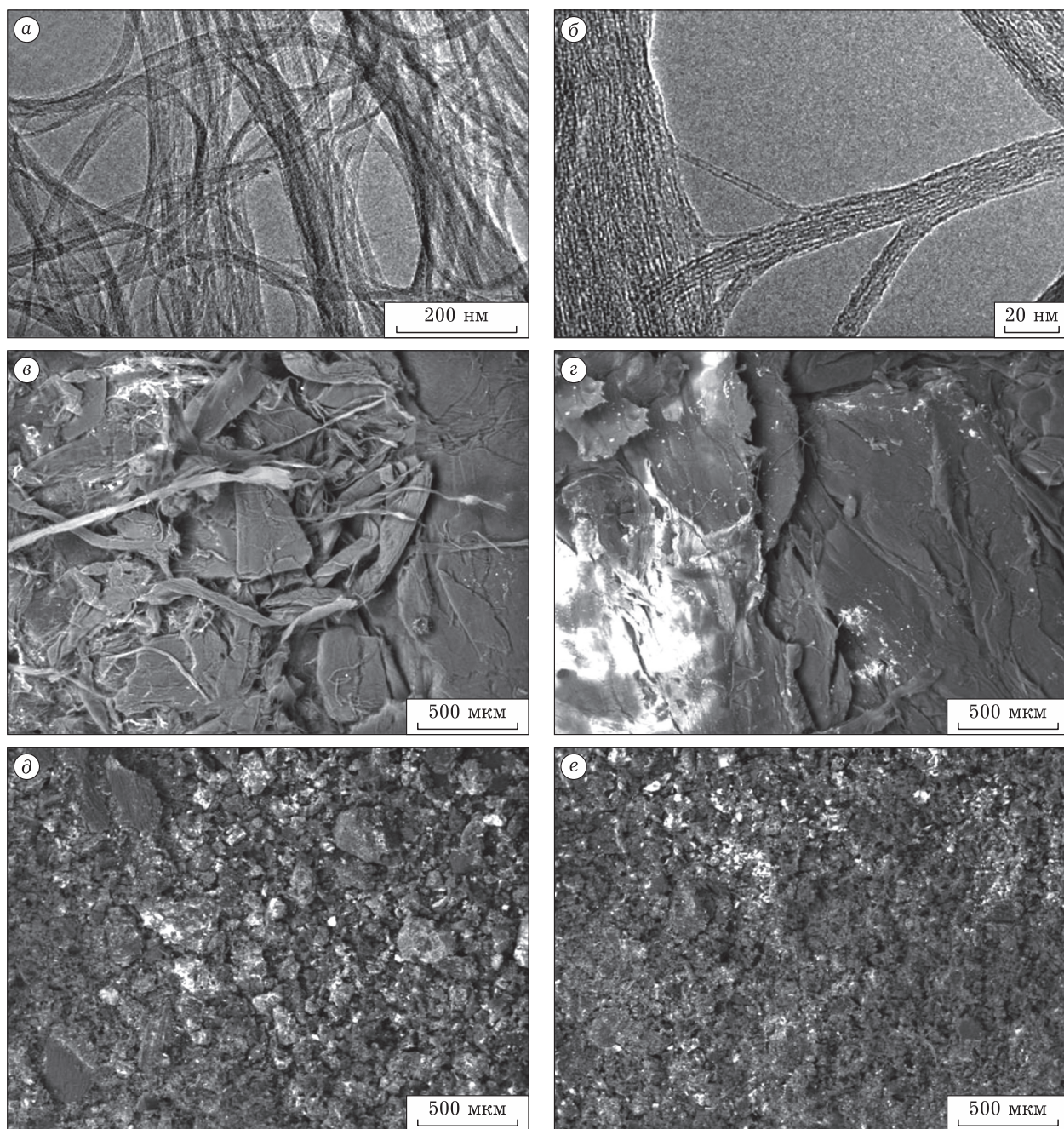


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии матрицы TUBALL (а, б) и РЭМ-изображения (в–е) наноструктурированных композитов на основе матриц TUBALL (в – 238; г – 239) и Карбонизат (д – 242; е – 244). Наполнитель получен методом терморазложения $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ (в, д) и $\text{Co}(\text{OH})_2$ (г, е). Маркировка образцов соответствует данным табл. 1.

ОУНТ. Размытую функцию с максимумом в области 13 нм и правым плечом до 80–100 нм естественно соотнести, согласно данным ПЭМ, с распределением по размерам диаметров “канатов” из нанотрубок;

– максимумы на разностных функциях распределения неоднородностей по размерам относятся, вероятнее всего, к наночастицам наполнителя, размеры которых, согласно результатов

МУРР, лежат в области, оцененной с использованием рентгеноструктурного анализа. При этом высота пиков на полученных зависимостях несколько ниже для неоднородностей, выявляемых в НСК на матричной основе TUBALL;

– при сопоставлении разностных кривых заметно различие в морфологии наночастиц наполнителя, полученного из разных прекурсоров: при использовании гидроксидного прекурсора

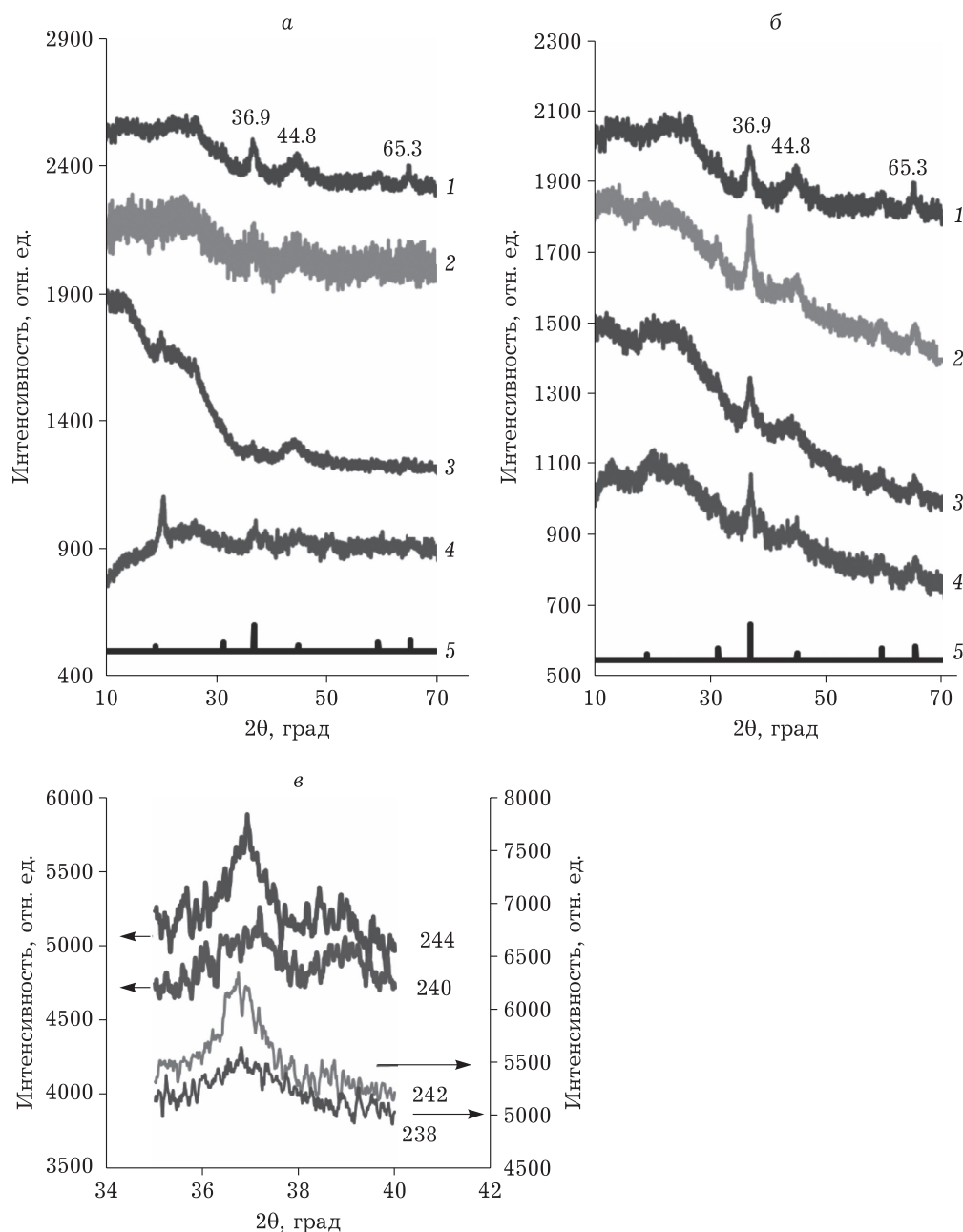


Рис. 2. Дифрактограммы композиционных материалов на основе углеродной матрицы TUBALL (а) и Карбонизат (б). Наполнитель на основе: 1 – $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ (5 % Co); 2 – $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ (10 % Co); 3 – $\text{Co}(\text{OH})_2$ (5 % Co); 4 – $\text{Co}(\text{OH})_2$ (5 % Co); 5 – штрих-диаграмма Co_3O_4 . Основные рефлекс композитов (в) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TUBALL}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Карбонизат}$. Маркировка образцов соответствует данным табл. 1.

сора в целом формируются частицы меньших размеров, с большим количеством фракций и в то же время с большей склонностью к агломерированию.

Данные ДМС позволяют судить о характере протекающих в НСК термостимулированных процессов и специфике их в системах на основе различных по морфологии матриц (составленные из графеноподобных слоев ОУНТ и высокопористый Карбонизат со сложной морфоло-

гией поверхности и различными по форме и размерам порами), содержащих полученные при термораспаде разных прекурсоров наночастицы Co_3O_4 .

Судя по температурам десорбции и количеству сорбата, для НСК всех рассмотренных типов в области 50–150 °C наблюдается термодесорбция сорбированных физически небольших количеств (изменения ТГ, ионные токи при МСА) H_2O и N_2 . Процесс более выражен в НСК на ос-

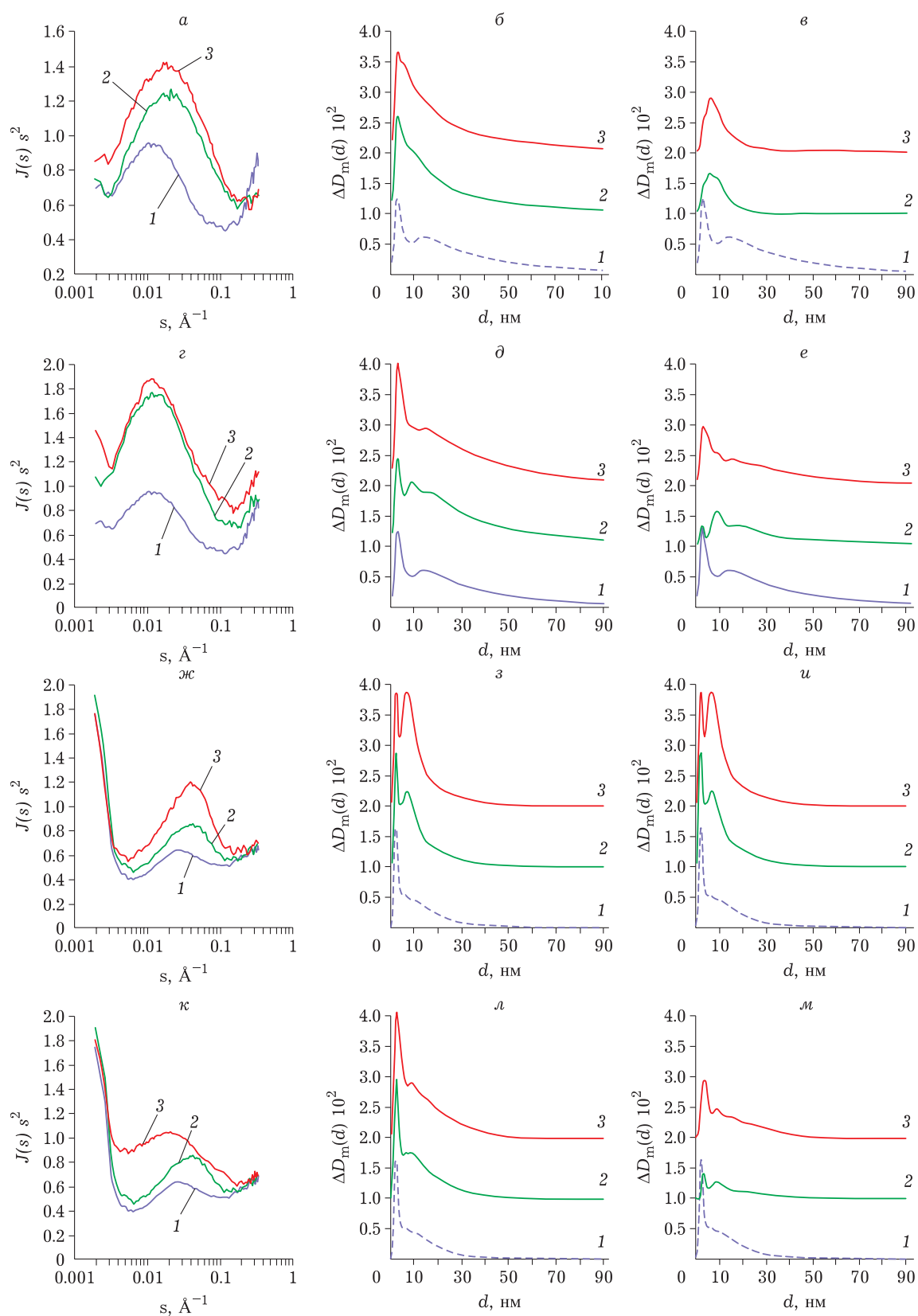


Рис. 3. Экспериментальные кривые МУРР матриц TUBALL, Карбонизат и образцов наноструктурированных композитов (НСК), полученных терморазложением $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ на матричной основе TUBALL (а, б, в) и Карбонизат (ж, з, и); терморазложением $\text{Co}(\text{OH})_2$ на основе TUBALL (z, д, е) и Карбонизат (к, л, м): а, z, ж, к – спектры МУРР; б, д, з, л – функции распределения неоднородностей по размерам; в, е, и, м – разностные функции распределения неоднородностей по размерам; 1 – матрицы, 2 – НСК с 5 % Co; 3 – НСК с 10 % Co.

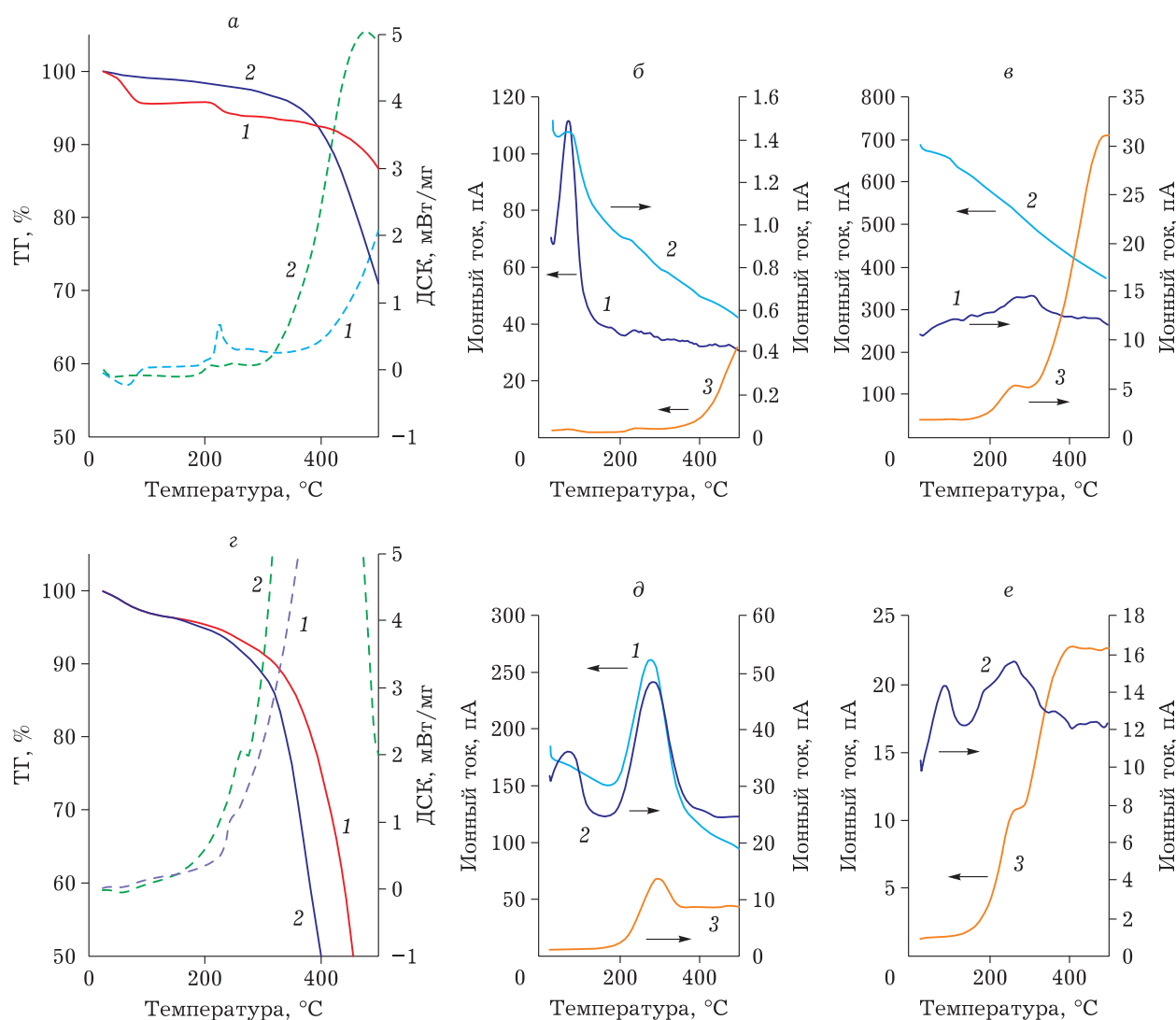


Рис. 4. Результаты дериватографического анализа наноконкомпозитов на основе матриц TUBALL (а, б, в) и Карбонизат (г, д, е): а, г – ТГ (сплошная линия) и ДСК (пунктирная линия) образцов с наполнителем, полученным терморазложением $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ (1) и $\text{Co}(\text{OH})_2$ (2); б, в, д, е – ионные токи с $m/z = 18$ (H_2O – кривая 1), 28 (N_2 – кривая 2), 44 (CO_2 – кривая 3); б – $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{TUBALL}$, (в) – $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{TUBALL}$, (д) – $\text{Co}(\text{N}_3)_2/\text{Карбонизат}$, (е) – $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Карбонизат}$ (везде 5 % по Со).

нове матрицы Карбонизат, а в композитах на основе матрицы TUBALL – при получении наполнителя терморазложением $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ (рис. 4, б, в, д, е).

В НСК $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TUBALL}$, полученном из азидов, в области около 230 °C фиксируется термораспад не полностью разложенного $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ (синхронные по температуре уменьшение массы, экзоэффект, выделение азота, см. рис. 4, а, в). Подобные процессы разложения остаточного гидроксида наблюдаются и в композите $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Карбонизат}$ из гидроксидного прекурсора (см. рис. 4, д, е).

Наиболее выраженные процессы окисления С-матриц кислородом наблюдаются в области выше 200 °C в НСК на основе Карбонизата и в области выше 350–400 °C в НСК на основе матрицы TUBALL. Судя по относительно распо-

ложению кривых ТГ и выделения CO_2 (согласно МСА), НСК, полученные при термораспаде $\text{Co}(\text{N}_3)_2$, более устойчивы к окислению матриц (см. рис. 4, б, в, д, е). Вероятно, это связано с разбавлением кислорода азотом как сохранившимся в порах на этапе получения прекурсора (Co_3O_4), так и выделяющимся при отмеченном выше разложении остаточных его количеств. В целом более устойчивым к окислению являются НСК на основе TUBALL (рис. 4, а, г).

Нетривиальность окисления С-матриц в НСК состоит в низкотемпературном характере процесса; в аналогичных условиях чистые матрицы окисляются при температурах на 50–80 °C выше. Из этого следует, что окисление матриц катализируется наполняющими наночастицами Co_3O_4 . Наполняющие НСК на

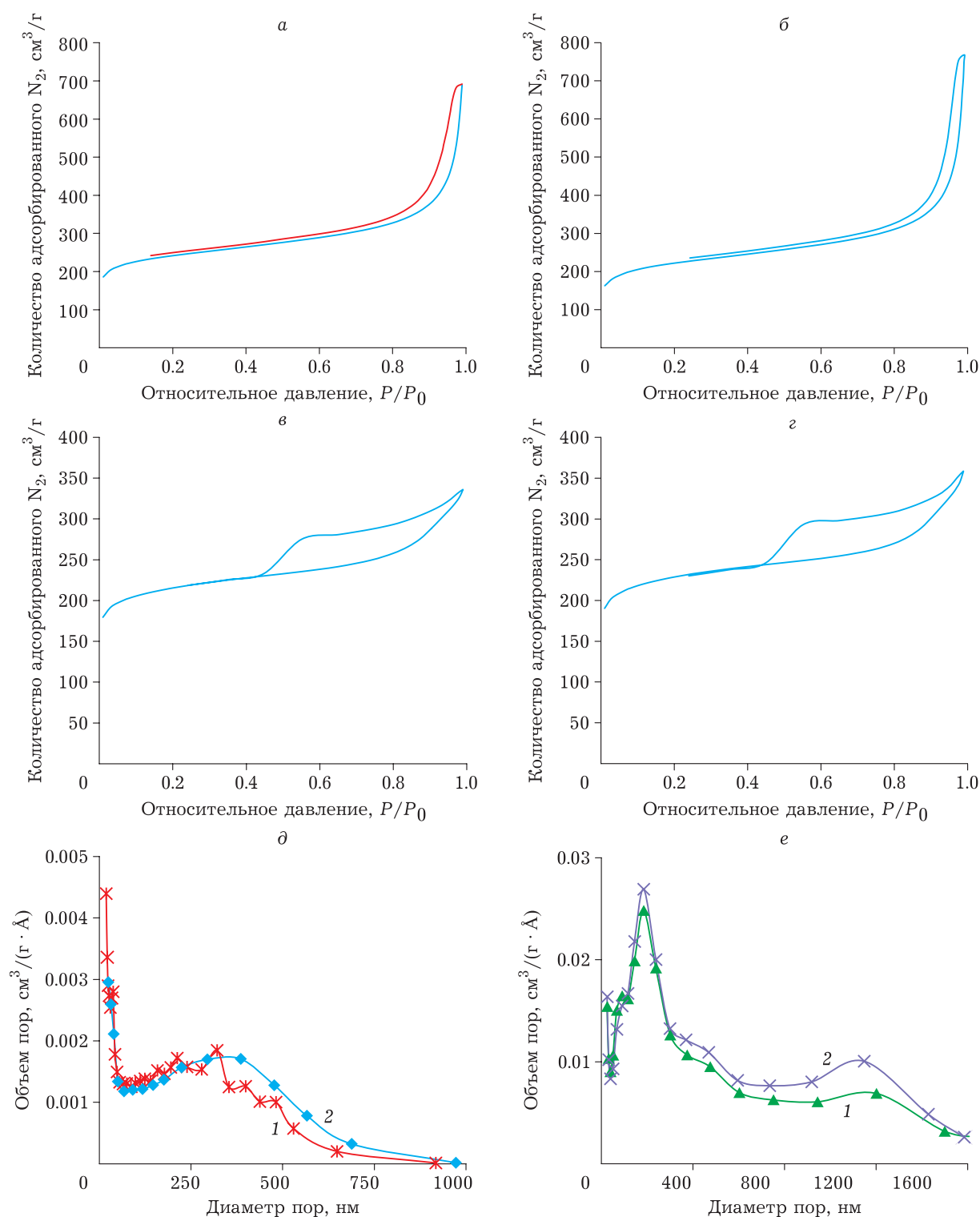


Рис. 5. Результаты адсорбционной порометрии азота образцами наноструктурированных композитов (НСК) на основе матриц TUBALL (а, б, д) и Карбонизат (в, г, е) с Co_3O_4 (содержание кобальта в композитах по 10 мас. %), полученных термообработкой прекурсоров: а – $Co(N_3)_2/TUBALL$, б – $Co(OH)_2/TUBALL$, в – $Co(N_3)_2/Кarbonizat$, г – $Co(OH)_2/Кarbonizat$. Кривые распределения пор по размерам в НСК на основе матриц TUBALL (д) и Карбонизат (е) с наполнителем, полученным терморазложением $Co(N_3)_2$ (кривая 1) и $Co(OH)_2$ (кривая 2).

основе матриц TUBALL и Карбонизат частицы золота не приводят к ускорению окисления матриц [17, 18].

На основании видов изотерм сорбции-десорбции азота, представленных на рис. 5, а–г (изотермы IV типа по классификации IUPAC),

можно сделать вывод, что образцы характеризуются мезопористой структурой. На изотермах наблюдаются петли капиллярно-конденсационного гистерезиса. Для НСК на базе TUBALL это изотермы типа НЗ, характерные для щелевидных мезопор, что согласуется с данным ПЭМ о морфологии углеродной матрицы, состоящей из агрегатов типа “канат”, собранных из ОУНТ.

По кривым распределения пор по размерам (рис. 5, д, е) видно, что для НСК характерно присутствие мезопор трех размерных групп. Мелкие мезопоры в размерной области около 2 нм для НСК на основе TUBALL соответствуют диаметру каналов ОУНТ и фиксируются в композитах с наполнителем, полученных термораспадом как азидного, так и гидроксидного прекурсоров. Крупные мезопоры (размерные группы в области 3–5 и 20–40 нм) согласно кривым их распределения по размерам различаются для НСК на основе разных матриц, как и кривые распределения неоднородностей по размерам по данным МУРР. Поэтому, вероятнее, они относятся к порам С-матриц, а не агрегатов наполнителя. Результаты расчетов параметров пористой структуры НСК показаны в табл. 2.

Из представленных результатов следует, что НСК на основе TUBALL являются мезопористыми, с объемом ($V_{\text{мезо}}$) и долей ($V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}$) мезопор, слабо зависящими от методики введения наполнителя, что соответствует предположению об отнесении их к агрегатам матрицы. Об этом же свидетельствует и средний размер пор (D_{pores}), значительно превышающий диаметр каналов ОУНТ и расстояние между коалесцированными трубками.

Величина $S_{\text{уд}}$ матрицы TUBALL составляет около $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. В то же время известно, что максимальная $S_{\text{уд}}$ слоев графена, из которых составлены стенки ОУНТ, – около $2400 \text{ м}^2/\text{г}$ [19, 20].

Из этого следует, что в экспериментах по сорбометрии азоту доступно около 40 % поверхности, т. е. регистрируемая $S_{\text{уд}}$ (с учетом морфологии TUBALL доступные внутренние стенки каналов ОУНТ, либо поверхность внешних стенок коалесцированных в канаты трубок, либо некоторые доли тех и других) больше внешней поверхности “канатов”. Частицы наполнителя блокируют относительно небольшую долю пор в TUBALL, слабо зависящую от вида прекурсора. С учетом установленного закрепления частиц наполнителя на внешней поверхности “канатов”, эффект уменьшения $S_{\text{уд}}$ НСК может быть связан как с частичной блокировкой протяженных пор между стенками ОУНТ, так и с установленным фактом катализируемого Co_3O_4 окисления нанотрубок.

Измеренная величина $S_{\text{уд}}$ матрицы Карбонизат составляет $1125 \text{ м}^2/\text{г}$ (выше $S_{\text{уд}}$ TUBALL), и заметно более значительное уменьшение ее для НСК (см. табл. 2) при увеличении содержания наполнителя естественно связать с установленным более сильным окислением Карбонизата при получении композитов.

Можно было ожидать, что накопление заряда при поляризации электрода, состоящего из ОУНТ, будет протекать по механизму формирования двойного электрического слоя (ДЭС) и поэтому соответствующие ЦВА-кривые будут приближаться к прямоугольным. Однако эксперименты показали, что это наблюдается лишь при малых скоростях сканирования потенциала. При повышении скорости кривые ЦВА все в большей мере отклоняются от прямоугольной формы (рис. 6, а, б). При отсутствии признаков вклада в накопление заряда протекающих с высокими скоростями фарадеевских процессов (данные элементного анализа и результаты ДМС, показавшие высокую степень очистки материа-

ТАБЛИЦА 2

Параметры пористой структуры матриц и наноструктурированных композитов

Маркировка образца	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}, \%$	$D_{\text{pores}}, \text{ Å}$
TUBALL	1077	1.43	0.30	1.04	73	53
Карбонизат	1125	0.75	0.32	0.43	57	26
238	828	1.06	0.23	0.79	74	51
240	769	1.17	0.19	0.92	78	61
242	731	0.51	0.24	0.26	50	28
244	776	0.54	0.25	0.28	51	28

Примечания. 1. $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность; V_{Σ} – общий объем пор; $V_{\text{микро}}, V_{\text{мезо}}$ – объемы микро- и мезопор соответственно; $V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}$ – доля мезопор; D_{pores} – средний размер пор. 2. Маркировка образцов соответствует данным табл. 1.

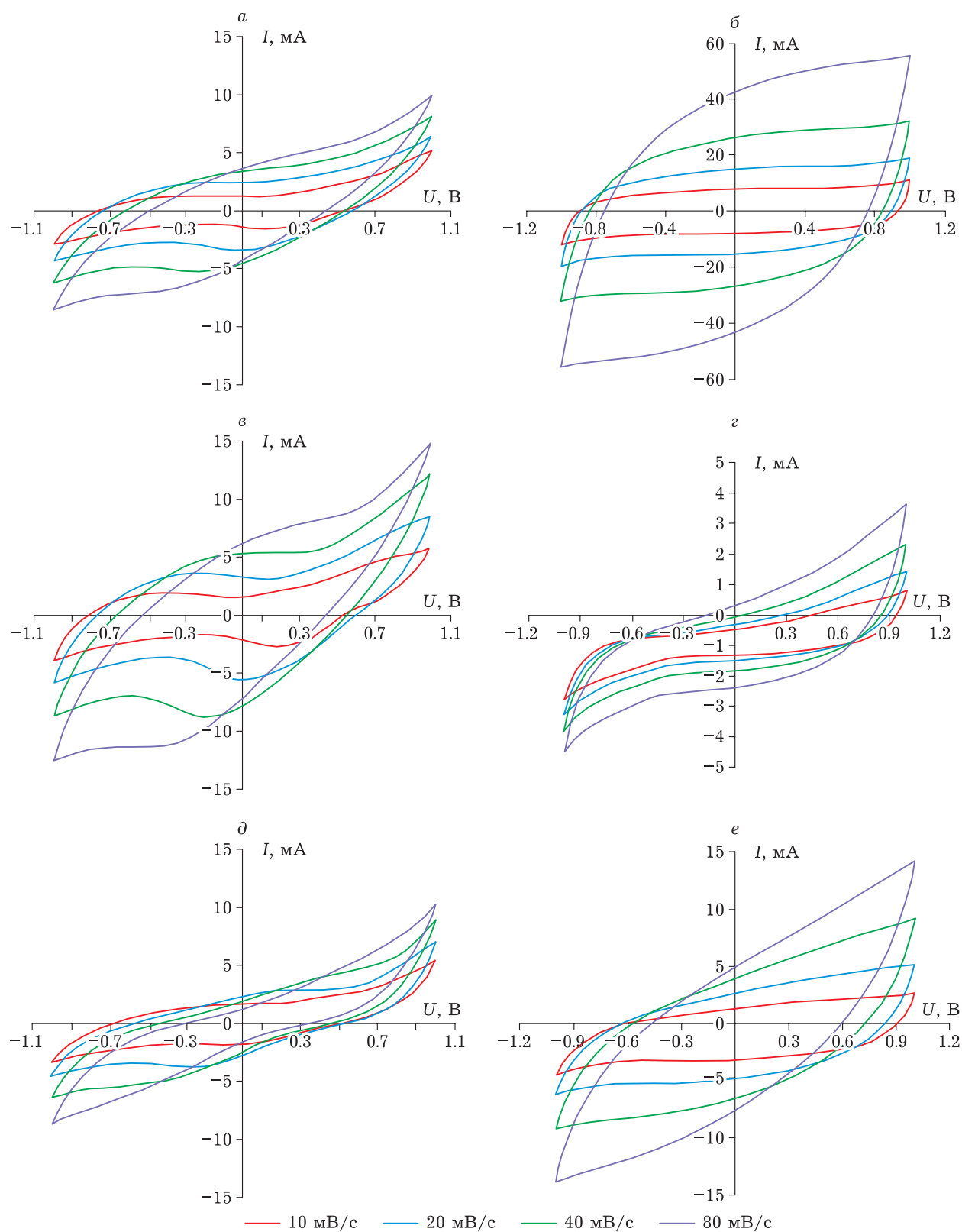


Рис. 6. Кривые ЦВА симметричных ячеек на основе матриц TUBALL (а) и Карбонизат (б), а также асимметричных ячеек с рабочими электродами из наноструктурированных композитов (НСК) на основе матриц TUBALL (в, д), Карбонизат (з, е), наполненных Co_3O_4 из прекурсоров $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ (в, з) и $\text{Co}(\text{OH})_2$ (д, е) при разной скорости сканирования потенциала.

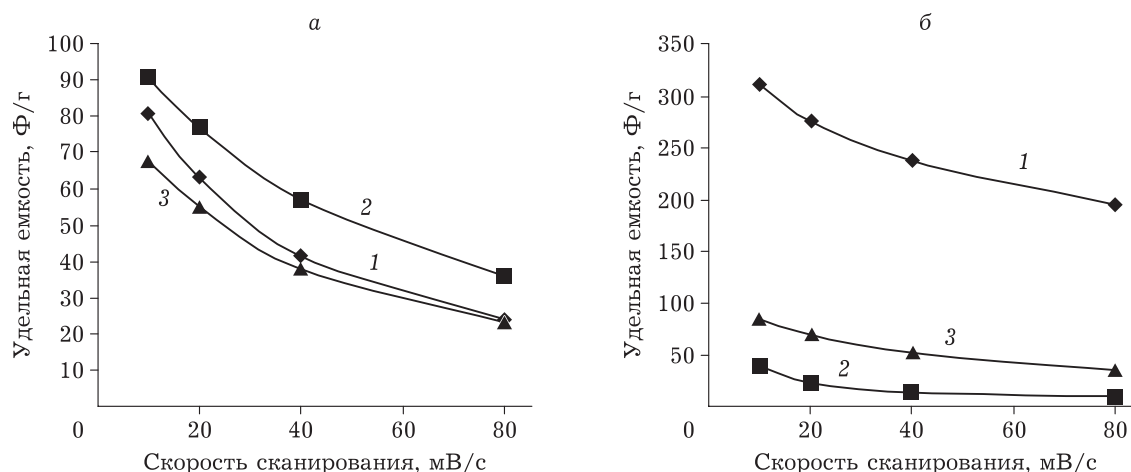


Рис. 7. Зависимости удельной емкости электродов из наноструктурированных композитов (НСК) на основе матриц TUBALL (а) и Карбонизат (б): 1 – углеродная матрица, 2 – наполнитель на основе $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ (5 мас. % Co), 3 – наполнитель на основе $\text{Co}(\text{OH})_2$ (5 мас. % Co).

ла и отсутствие значительных количеств функциональных поверхностных групп) это поведение матрицы может быть связано с высокой ролью диффузионных затруднений при формировании диффузной составляющей ДЭС на труднодоступных для электролита (но доступных азоту, как следует из данных сорбометрии) участках поверхности каналов ОУНТ и внешней поверхности коалесцированных нанотрубок.

Кривые ЦВА для НСК имеют те же особенности, но в композитах они могут быть связаны также с меняющимся при варьировании скорости развертки вкладом псевдоемкостной составляющей вследствие осуществления электрохимических процессов с участием частиц наполнителя.

Наиболее выраженным является эффект значительного уменьшения емкости электродов из НСК Co_3O_4 /Карбонизат относительно емкости матрицы (рис. 7, б). Для электродов типа Co_3O_4 /TUBALL он заметен для НСК с наполнителем, полученным термораспадом $\text{Co}(\text{OH})_2$ (см. рис. 7, а). Причиной эффекта естественно считать описанное выше окисление матриц кислородом воздуха, происходящее в условиях получения наполнителя термораспадом $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ и катализируемое наполнителем. В соответствии с этим эффект уменьшения емкости среди всех образцов выражен сильнее в НСК на основе Карбонизата, а в НСК состава Co_3O_4 /TUBALL он проявляется сильнее в композитах с наполнителем на основе гидроксидного прекурсора, т. е. симбатно с описанной выше способностью этих наполнителей катализировать реакцию окисления матриц. Изложенное под-

тверждают также результаты [4], согласно которым в НСК типа Co_3O_4 /многостенные углеродные нанотрубки, полученных в условиях, аналогичных используемых в настоящей работе, установлено существенное возрастание электрической емкости электродов из этих композитов относительно емкости матрицы при том, что каталитического окисления самой матрицы при получении НСК практически не наблюдается. Таким образом, для получения эффективных электродов СК из НСК на основе ОУНТ и высокопористых С-матриц формированием Co_3O_4 -наполнителя методом термораспада прекурсоров этот процесс необходимо осуществлять в инертной атмосфере либо при температурах разложения ниже температур катализируемого окисления матриц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные в настоящей работе эксперименты в сочетании с полученными ранее результатами показывают, что при получении С-матричных НСК методом термического разложения предварительно введенных прекурсоров основным свойством матриц, определяющим характеристики композитов (распределение в них частиц наполнителей, пористая структура НСК и их электроемкостные характеристики), является морфология и зависящая от нее склонность матриц к окислению в условиях (температура, газовая среда) формирования наночастиц наполнителей. Важнейшее функциональное свойство НСК – накопление при поляризации электрической емкости, определяющее перспектив-

ность использования нанокompозитов в качестве электродных материалов СК, при этом может как существенно возрастать относительно характеристики матрицы (композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок), так и уменьшаться (композиты на основе легко окисляющихся высокопористых углеродных материалов). Это определяет требования к условиям получения НСК.

Работа выполнена в рамках проектов Минобрнауки РФ (ЕГИСУ № 121031500211-9) и РФФИ № 20-43-420017/20 с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН Л. М. Хицовой за проведение термического анализа, сопряженного с масс-спектрометрией, С. А. Соzinovu за выполнение экспериментов на растровом электронном микроскопе, Р. П. Колмыкову за проведения элементного анализа объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Choi C., Ashby D. S., Butts D. M., DeBlock R. H., Wei Q., Lau J., Dunn B. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials // *Nature Reviews Materials*. 2020. Vol. 5, No. 1. P. 5–19.
- Zhao J., Burke A. F. Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance // *Energy Storage Materials*. 2021. Vol. 36. P. 31–55.
- Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Павелко Н. В., Манина Т. С., Барнаков Ч. Н. Наноструктурированные композиты на основе высокопористых углеродных матриц, наполненных золотом // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10, № 5–6. С. 51–61.
- Ларичев Т. А., Захаров Ю. А., Федорова Н. М., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Якубик Д. Г., Троснянская Т. О. Исследование влияния условий синтеза на состав и электрохимические свойства наноструктурированных композитов типа “пористая углеродная матрица – Co_3O_4 ” // *Химия уст. разв.* 2021. Т. 29, № 5. С. 566–575.
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso E., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases with special reference to the evolution of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem*. 2015. Vol. 87. No. 9–10. P. 1051–1069.
- Wang G., Jiang J. Quantitative analysis porous structure of activated carbon with classical density functional theory // *Adsorption*. 2017. Vol. 23, No. 7–8. P. 1023–1031.
- Puziy A. M., Poddubnaya O. I., Gawdzik B., Sobiesiak M. Comparison of heterogeneous pore models QSDFT and 2D-NLDFT and computer programs ASIQWIN and SAIEUS for calculation of pore size distribution // *Adsorption*. 2016. Vol. 22, No. 4–6. P. 459–464.
- NLDFT Analysis by SAI EUS program [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.nldft.com> (дата обращения: 07.09.2022).
- 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. 565–576.
- Захаров Ю. А., Федорова Н. М., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г. Наноструктурированные композиты “пористые углеродные матрицы – продукты термоллиза $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ ” // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 6. С. 613–619.
- Воропай А. Н., Федорова Н. М., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Суrowикин Ю. В., Иванов А. В. Влияние условий термического разложения азида кобальта в порах углеродной матрицы на фазовый состав продуктов // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 2. С. 239–243.
- Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Корчуганова К. А., Пономарчук Ю. В., Ларичев Т. А. Анализ фазового состава и размеров окр неравновесных наноструктурированных систем Fe–Co и Ni–Cu на основе моделирования дифракционных максимумов в дублетном излучении // *Журнал структурной химии*. 2020. Т. 61, № 6. С. 1047–1054.
- Беленков Е. А., Яковлев Д. В. Особенности анализа формы профилей рентгеновских дифракционных линий углеродных материалов. Часть II. Связь формы профилей и распределения кристаллов по размерам // *Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН*. 2001. № 2. С. 71–80.
- Додонов В. Г., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Васильева О. В. Выявление особенностей строения поверхности наноразмерных металлических частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния // *Перспективные материалы*. 2016. № 6. С. 68–82.
- Anovitz L. M., Weston J. Exploring particle aggregation using small angle scattering techniques // *ACS Symposium Series*. 2020. Vol. 1358. P. 201–257.
- Takeno H. Synchrotron small-angle X-ray scattering and small-angle neutron scattering studies of nanomaterials / X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization. 2016. P. 717–760.
- Троснянская Т. О., Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Ларичев Т. А., Федорова Н. М. Исследование наноструктурированных композитов на основе углеродной матрицы, наполненных продуктами термораспада комплексов кобальта с трилоном Б // *Химия уст. разв.* 2022. Т. 30, № 4. С. 436–445.
- 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. Highly porous carbon materials filled with gold and manganese oxide nanoparticles for electrochemical use // *Catalysis Today*. 2015. Vol. 249. P. 220–227.
- Алексенко А. Г. Графен. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 168 с.
- Foa Torres L. E. F., Roche S., Charlier J.-C. Introduction to Graphene-Based Nanomaterials from Electronic Structure to Quantum Transport. Cambridge: Cambridge University Press, 2020. 462 p.