

УДК 544.478.02

DOI: 10.15372/ChUR2022400

EDN: ZSMYRV

Исследование наноструктурированных композитов на основе углеродной матрицы, наполненных продуктами термораспада комплексов кобальта с трилоном Б

Т. О. ТРОСНЯНСКАЯ¹, Г. Ю. СИМЕНЮК¹, Ю. А. ЗАХАРОВ¹, В. М. ПУГАЧЕВ^{1,2}, Т. А. ЛАРИЧЕВ^{1,2}, Н. М. ФЕДОРОВА²¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: trosyatanya@bk.ru

²Кемеровский государственный университет, Кемерово (Россия)

(Поступила 04.06.21; после доработки 04.03.22)

Аннотация

Получен наноструктурированный композитный материал на основе многостенных углеродных нанотрубок, наполненных продуктами термического разложения комплексов кобальта с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) – CoH_2Y . Выполненная характеристика композита показала, что содержание в нем кобальта соизмеряется с заданным при синтезе, а получаемый в качестве побочного продукта хлорид натрия практически полностью удаляется при промывке. Согласующиеся результаты циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и электрохимической импедансной спектроскопии выявили заметное увеличение электрической емкости углеродной матрицы в области малых скоростей сканирования при введении наполнителя (до 1.8 раза при скорости 10 мВ/с), что связано с протеканием в этих условиях относительно инерционных электродных Red-Ox процессов типа $\text{CoO} \leftrightarrow \text{CoO}_x(\text{OH})_y \leftrightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$. При высоких скоростях сканирования потенциала введение небольших количеств наполнителя (менее 5 мас. %) практически не влияет на накопление заряда. С увеличением содержания наполнителя наблюдается симбатное ему уменьшение емкости, что, по-видимому, связано с возрастающей блокировкой поверхности нанотрубок и уменьшением емкости из-за формирования двойного электрического слоя, при том что Red-Ox реакции с участием наполнителя ввиду относительно низких скоростей в этих условиях не реализуются. Результаты импедансной спектроскопии и гальваностатики подтверждают эту модель.

Ключевые слова: наноструктурированные композиты, наночастицы оксидов кобальта, многостенные углеродные нанотрубки, электродные материалы, суперконденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

Связанное с международной энергетической политикой резкое увеличение масштабов использования “зеленых” источников энергии [1–3] стимулирует разработку узлов и устройств накопления и хранения электроэнергии, что вызвано известной нестабильностью функционирования таких источников (интенсивность инсоляции,

скорость и направление ветра, временная неустойчивость геотермических источников и др.).

Среди различных систем аккумуляции энергии доминирующими являются электрохимические системы, включая батареи, электрохимические конденсаторы и топливные элементы [4, 5]. Эти системы имеют “электрохимическое сходство”, так как процессы получения энергии происходят на границе раздела фаз

электрод/электролит. Для удовлетворения все более высоких требований к источникам электроэнергии – от портативной электроники, гибридных и электрических транспортных средств до крупных промышленных энергетических систем – производительность электрохимических систем должна быть существенно улучшена. Одно из основных направлений для развития – разработка новых электродных материалов и более глубокое понимание электрохимических процессов на границе раздела.

Электрохимические конденсаторы в последние годы привлекают все большее внимание, так как они могут дополнить или даже заменить батареи в обеспечении хранения энергии, особенно если требуется высокая скорость зарядки аккумулирующего устройства или, напротив, подача на внешнюю цепь высокой мощности. Последние наиболее прогрессивные технологии в развитии электродных материалов для электрохимических конденсаторов акцентированы на создании гибридных наноструктурированных композитных материалах (НСКМ), сочетающих матрицы на основе углерода с псевдоемкостными соединениями переходных металлов.

К числу наиболее перспективных наполнителей НСКМ относятся оксиды и гидроксиды кобальта, никеля и марганца ввиду их высоких электронакопительных характеристик. Это связано с осуществлением в актуальном потенциальном окне от 1.0 до –1.0 В серии последовательных Red-Ox электродных реакций с участием последних, возможностью получения композитных материалов в наноразмерном состоянии с высокоразвитой поверхностью и сравнительно невысоким электросопротивлением в таком (наноразмерном) состоянии [6–8]. Вместе с тем электроемкостные (электрохимические) и другие определяющие свойства НСКМ этого класса исследованы явно недостаточно. В итоге физико-химические причины, величины изменения электроемкостных свойств матриц, а также максимально достижимые при этом эффекты остаются невыясненными.

В рамках общих усилий по созданию новых электродных материалов для электрохимических конденсаторов в настоящей работе поставлена цель: получить и исследовать (в основном электрохимически) ранее не рассмотренный НСКМ на основе углеродной матрицы (многостенные углеродные нанотрубки – МУНТ), наполненной в порах продуктами термического разложения комплекса кобальта (2+) – предположительно гидратированным оксидом кобаль-

та сложного состава ($\text{CoO}_x(\text{OH})_y$). Определение фазового и химического (элементного) составов композита, измерение электродных характеристик продуктов терморазложения ($\text{CoO}_x(\text{OH})_y$) в порах МУНТ проводили методами рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализа, циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии и оптико-эмиссионной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для получения НСКМ $\text{CoH}_2\text{Y}/\text{МУНТ}$ использовали:

1. В качестве матрицы – многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные в Институте катализа СО РАН (Новосибирск). Проведенная в [9] характеристика МУНТ показала: трубки имеют узкие распределения по диаметрам внешнего (18–23 нм) и внутреннего канала (2–5 нм), так что стенки МУНТ составлены из 5–12 графеноподобных слоев.

2. Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) квалификации “ч. д. а.”. Поскольку растворимость трилона Б в воде невелика, использовался 0.5 М раствор.

3. 0.5 и 1 М водные растворы хлорида кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Получение наноструктурированного композитного материала

Углеродная матрица (МУНТ) пропитывалась рассчитанным объемом раствора хлорида кобальта в течение 1 ч, затем добавлялся требуемый объем раствора трилона Б. Полученные композитные материалы $\text{CoH}_2\text{Y}/\text{МУНТ}$ (шифры образцов М5, М6, М7 согласно табл. 1) сушились при комнатной температуре 10–14 ч. Заданное при синтезе (расчетное) содержание кобальта в образцах и количества веществ, используемых при получении композитного материала, приведены в табл. 1. После полной просушки (контроль неизменности массы) НСКМ подвергались терморазложению. Было получено три серии образцов $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ с содержанием кобальта в композитном материале 5, 10 и 15 мас. % (шифры образцов М5-1, М6-1, М7-1 соответственно).

Терморазложение композитного материала проводили в сушильном шкафу “Тулячка 2” (Россия). Наноструктурированные композитные материалы помещались в неразогретый шкаф.

ТАБЛИЦА 1

Количества веществ, используемые для получения композитного материала с заданным содержанием кобальта

Шифр образца	Заданное (расчетное) содержание Со в композите, мас. %	Масса матрицы, мг	$V(\text{CoCl}_2)$, мл	$C(\text{CoCl}_2)$, моль/л	$V(\text{трилон Б})$, мл	$C(\text{трилон Б})$, моль/л
М5	5	200	0.36	0.5	0.36	0.5
М6	10	200	0.36	1.0	1.08	0.5
М7	15	200	0.54	1.0	1.82	0.5

Примечание. V и C – объем и концентрация раствора соответственно.

Режим терморазложения включал два этапа при скорости нагрева ~ 2 °С/мин в атмосфере воздуха: 1) 60 мин при 120 °С; 2) 180 мин при 300 °С. В результате терморазложения были получены порошки черного цвета с фиолетово-синим отливом. Затем композитный материал переносился на бумажный фильтр воронки Бюхнера, сопряженной с колбой Бунзена, и отмывался дистиллированной водой от хлорида натрия. После промывки каждый образец сушили на воронке под вакуумом при 25 °С. Полученный порошок композита имел черный цвет.

Методы исследования

Рентгенодифракционные и рентгенофлуоресцентные спектры регистрировали с помощью дифрактометра “Дифрей-401” (Россия), оснащенного трубкой с железным анодом и энергодисперсионным детектором Amptek (США). Измерения электродных характеристик проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на электрохимическом комплексе Parstat 4000 (Princeton Applied Research, США) в потенциальном окне от 1 до -1 В при разных скоростях развертки потенциала ($v = 10\text{--}80$ мВ/с).

Для измерения электрохимических свойств углеродных материалов и композитов на их основе была разработана ячейка суперконденсатора (СК), позволяющая использовать в качестве электролита щелочи и кислоты. Экспериментальную ячейку изготовили из фторопласта – материала, инертного к агрессивным средам и обладающего высоким удельным электрическим сопротивлением. В качестве токоъемников применяли графитовые стержни диаметром 6 мм, на которые наносили электродный материал. Для приготовления электродного материала к навеске 10 мг композита/матрицы добавляли несколько капель раствора 6 М КОН и растирали в агатовой ступке до однородного состояния. Схема экспериментальной ячейки представлена в работе [10].

Емкость ячеек СК рассчитывали на основании кривых ЦВА по формуле

$$C = q/(Um) \quad (1)$$

где q – заряд ячейки, Кл; $U = 1 - (-1) = 2$ В – разность потенциалов; $m = 2 \cdot 0.01 = 0.02$ г – масса двух электродных материалов.

Емкость электродных материалов вычисляли, предполагая, что ячейка СК представляет собой последовательно соединенные два конденсатора, по формуле

$$C = C_1 C_2 / (C_1 + C_2) \quad (2)$$

где C_1 и C_2 – емкости рабочего электрода и противоиэлектрода соответственно, Ф/г.

При исследовании электрохимических ячеек методом гальваностатического заряда-разряда (хронопотенциометрии) регистрировали изменение потенциала (U) ячейки во времени (20–25 циклов по 10 с) при постоянном значении тока заряда (I_z) и разряда (I_p), где $I_z = -I_p = 10$ мА.

По кривым гальваностатического разряда определяли емкость ячейки согласно методике, предложенной в работе [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав НСКМ

На рис. 1 представлен рентгенофлуоресцентный спектр композита $\text{CoH}_2\text{Y}/\text{МУНТ}$ до термообработки и спектры НСКМ $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ после проведения терморазложения ($b\text{--}z$).

Следовое присутствие в спектрах композитного материала хлора свидетельствует о достаточно полном удалении хлорида натрия при промывке, а наличие в качестве примеси лишь хрома в небольших количествах – об общей чистоте продукта.

Дисперсная структура и фазовый состав НСКМ

На рис. 2, а представлена дифрактограмма НСКМ $\text{CoH}_2\text{Y}/\text{МУНТ}$ (образец М7) с содержанием кобальта 15 мас. % и дифрактограмма МУНТ до термообработки. На дифрактограм-

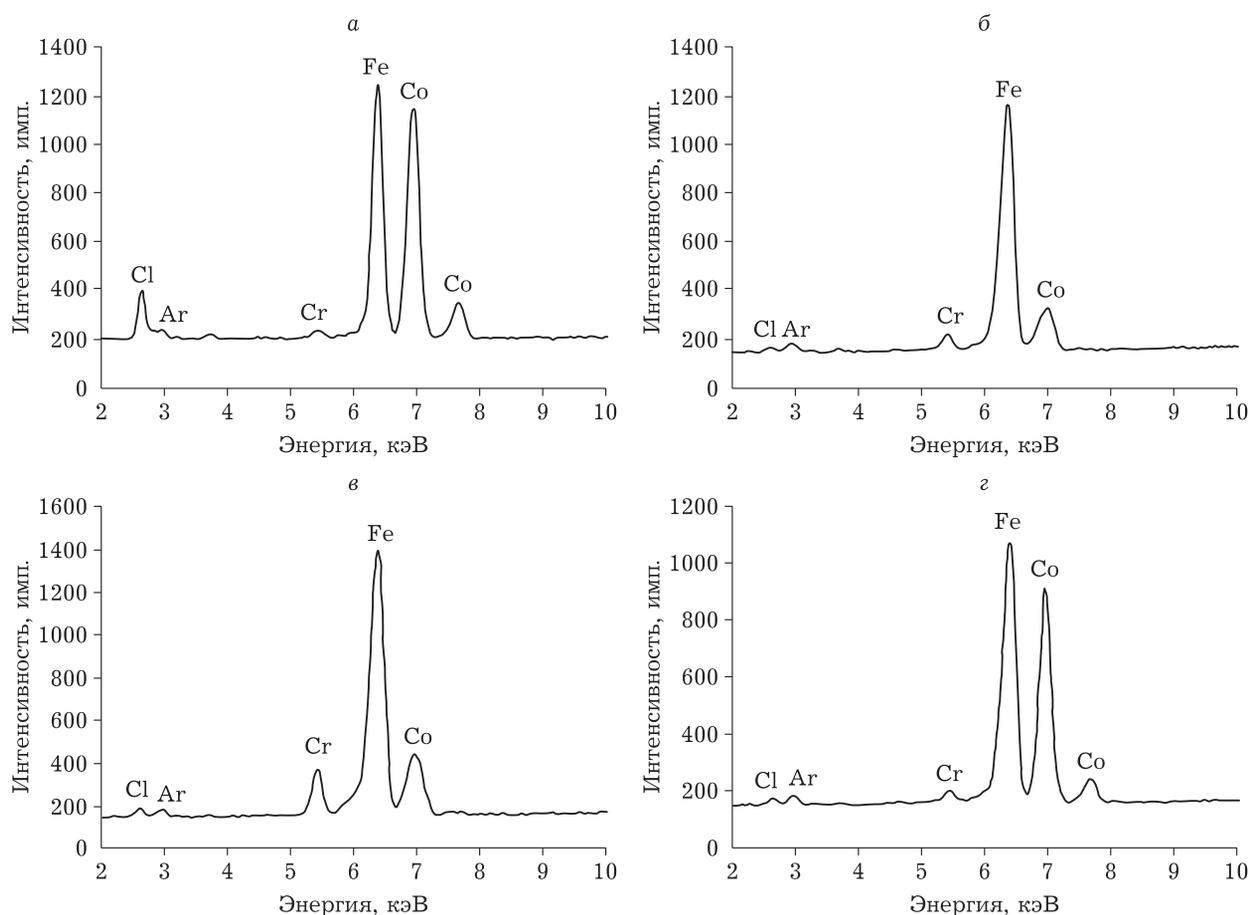


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры $\text{CoH}_2\text{Y}/\text{МУНТ}$ до термообработки (а) и композитных материалов $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ с содержанием кобальта 5 (б), 10 (в), 15 мас. % (г) после термообработки.

ме композитного материала наблюдаются пики хлорида натрия (41, 58.1, 73.2° по 2 θ), а также четко выраженные пики органических комплексов – продуктов реакции хлорида кобальта с трилоном Б. Дифракционная картина полученных после термообработки композитных материалов $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ (см. рис. 2, б) свидетельствует о рентгеноаморфности наполнителя, поэтому определить продукты терморазложения по дифракционным спектрам не представляется возможным. Оценка размеров кристаллитов наполнителя в НСКМ $\text{CoH}_2\text{Y}/\text{МУНТ}$ по уширению рефлексов (метод Шеррера) показывает 40–50 нм. По всей вероятности, при прокаливании на воздухе образовалась фаза гидратированного оксида кобальта сложного состава.

Исследование НСКМ в качестве электродных материалов суперконденсаторов методом циклической вольтамперометрии

Наноконкомпозиты, полученные термическим разложением комплексов кобальта с трилоном Б, с задаваемым содержанием кобальта 5,

10 и 15 мас. % (образцы М5-1, М6-1 и М7-1 соответственно) исследованы в качестве электродных материалов СК методом ЦВА. Измерения электроемкостных характеристик НСКМ-электродов проводили в двухэлектродных асимметричных тестовых ячейках с использованием в качестве электролита водного раствора 6 М КОН в потенциальном окне от 1 до –1 В при скоростях развертки потенциала 10, 20, 40 и 80 мВ/с. В качестве материала рабочего электрода применяли порошок наноконкомпозита (масса навески 10 мг), смешанный с раствором КОН до пастообразного состояния, в качестве противоиэлектрода – МУНТ (масса навески 10 мг), пропитанные (импрегнированные) раствором КОН, в качестве сепаратора – полимерную электролитическую мембрану Nafion. Для оценки вклада псевдоемкости $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ проводили сопоставление электроемкостных характеристик НСКМ и исходных МУНТ.

На рис. 3, а представлена кривая ЦВА симметричной ячейки с МУНТ-электродами. Видно, что в этом случае основной вклад в емкость

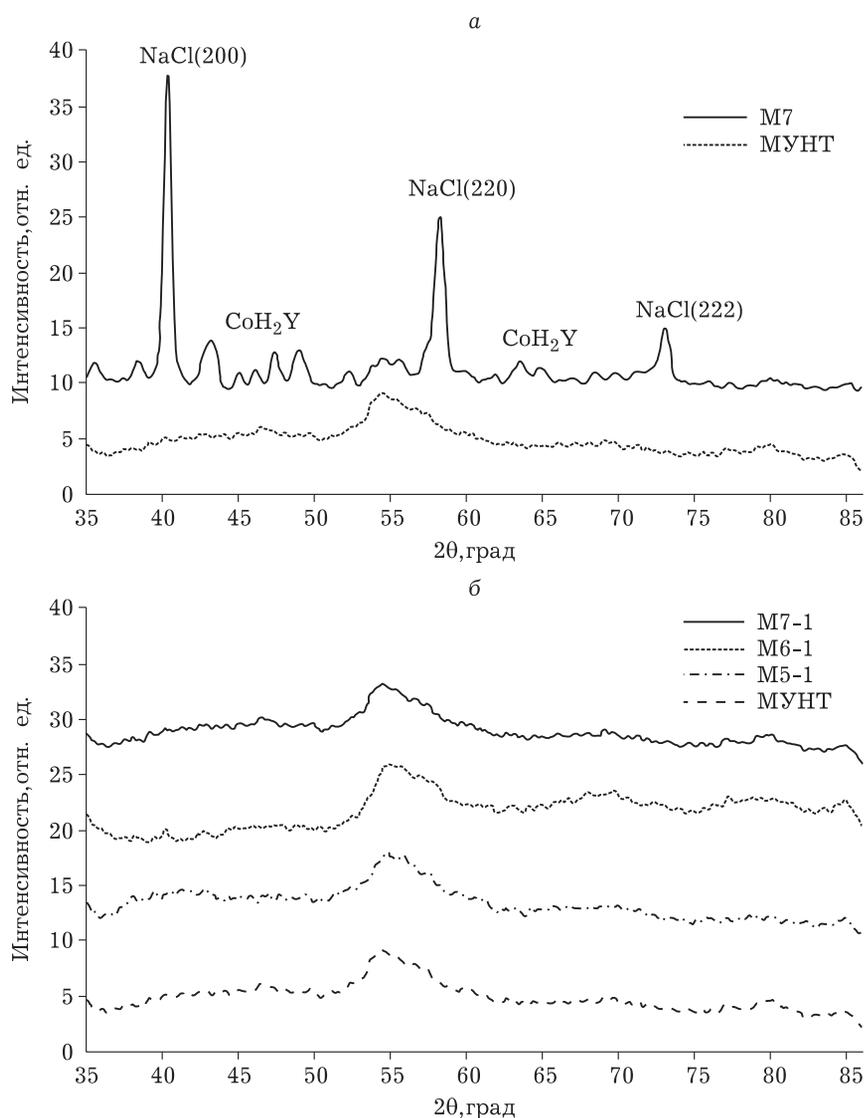


Рис. 2. Дифрактограммы: а – композитного материала $\text{CoH}_2\text{Y}/\text{МУНТ}$ с содержанием кобальда 15 мас. % (М7) и углеродной матрицы (МУНТ) до термообработки; б – композитных материалов $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ (5 % Co – М5-1; 10 % Co – М6-1; 15 % Co – М7-1) и углеродной матрицы (МУНТ) после термообработки.

вносит формирование двойного электрического слоя (ДЭС), поэтому форма кривых близка к прямоугольной. Наряду с этим в областях $\pm(0.6-0.8)$ В наблюдаются псевдоемкостные пики, обусловленные окислительно-восстановительными превращениями сорбированных на поверхности МУНТ кислородсодержащих групп [12]. Следует отметить, что при увеличении скорости сканирования потенциала наблюдается смещение пиков в область более высоких (по модулю) потенциалов, что обусловлено кинетической заторможенностью данных окислительно-восстановительных процессов.

На рис. 3, б–г представлены кривые ЦВА асимметричных ячеек с рабочими электродами

на основе НСКМ. С увеличением содержания наполнителя форма кривых ЦВА асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе НСКМ все более отклоняется от прямоугольной. Вклад в общую емкость ДЭС-составляющей снижается симбатно увеличению содержания наполнителя, с возрастанием при этом вклада псевдоемкости. Кривые ЦВА все в большей мере теряют прямоугольную форму и становятся вытянутыми по диагонали. Так, плотность тока для симметричной ячейки с МУНТ-электродами при потенциале вблизи 0 В на кривой заряда ($v = 80$ мВ/с) составила 0.44 А/г (на массу двух электродов), а с рабочим электродом на основе НСКМ с содержанием кобальта 5 (М5-1),

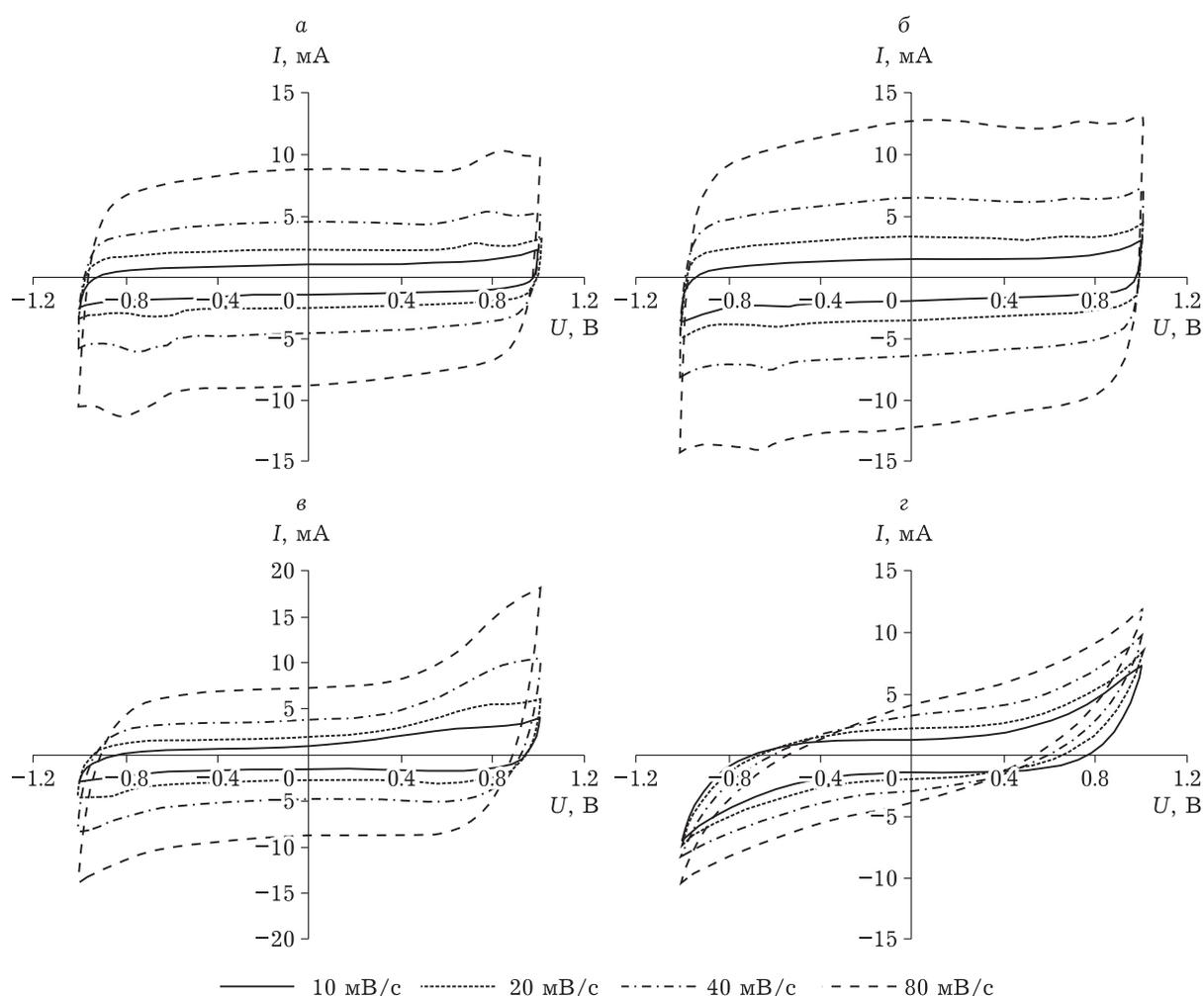


Рис. 3. Кривые ЦВА: симметричной ячейки с электродами на основе озонированных МУНТ (а); асимметричных ячеек с материалом противозлектродом на основе озонированных МУНТ и рабочего электрода на основе нанокompозита $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ (5 % Co – М5-1 (б), 10 % Co – М6-1 (в), 15 % Co – М7-1 (г)) при разной скорости сканирования потенциала.

10 (М6-1) и 15 мас. % (М7-1) – 0.50, 0.36 и 0.20 А/г соответственно.

При потенциале 1 В плотность тока ($v = 80$ мВ/с) для симметричной ячейки составила 0.48 А/г; для асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе НСКМ с содержанием кобальта 5, 10 и 15 мас. % плотность тока – 0.52, 0.89 и 0.56 А/г соответственно.

Таким образом, при низких скоростях сканирования потенциала плотность тока возрастает, особенно в области относительно больших потенциалов (выше ± 0.8 В). При высоких скоростях сканирования потенциала до содержания наполнителя 10 мас. % плотность тока возрастает, а затем резко падает (рис. 4).

Общая картина влияния оксид-гидроксидного кобальтового наполнителя на электрическую емкость МУНТ-электродов при разных скоростях сканирования потенциала представлена

на рис. 4. На зависимости емкости МУНТ-электродов от скорости сканирования потенциала достаточно отчетливо выделяются два участка: 1) область относительно высоких скоростей, где емкость связана в основном с высокоскоростными процессами формирования ДЭС и поэтому практически не зависит от скорости развертки потенциала; 2) область относительно небольших скоростей, где в большей мере заметен вклад более инерционных электрохимических (фарадеевских) электродных процессов, связанных с Red-Ox реакциями с участием сорбированных на поверхности кислородных электрохимически активных групп. В соответствии с этим наблюдается симбатные с содержанием оксид-гидроксидного кобальтового наполнителя увеличение емкости электродов при низких скоростях сканирования потенциала. Это, по-видимому, связано с развитием вкла-

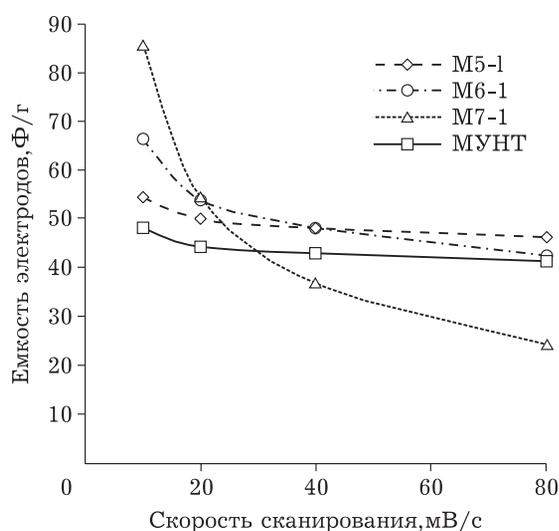


Рис. 4. Зависимость удельной электрической емкости электродов от скорости сканирования потенциала для асимметричных ячеек с материалом противозлектродом на основе озонированных МУНТ и рабочего электрода на основе нанокомпозита $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ (5 % Co – М5-1, 10 % Co – М6-1, 15 % Co – М7-1).

да относительно инерционных процессов типа $\text{CoO} \leftrightarrow \text{CoO}_x(\text{OH})_y \leftrightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$, протекающих на НСКМ-электродах при поляризации. Резкое понижение емкости электродов, содержащих значительные количества $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$, при возрастании скорости сканирования объясняется типичной для нанокомпозитов блокировкой поверхности МУНТ частицами наполнителя и уменьшением поэтому малоинерционной ДЭС-составляющей емкости [13]. Напротив, повышение емкости при малых скоростях свидетельствует о доступности для электролита внутренней поверхности образованных при этом агрегатов из наночастиц наполнителя. При этом эффект естественно снижается с уменьшением содержания наполнителя и в НСКМ с 5 мас. % кобальта (М5-1) становится практически незаметным.

Таким образом, нанокомпозитные электроды СК с содержанием кобальта 15 мас. % (М7-1) имеют более высокую удельную электрическую емкость (87 Ф/г) при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с, которая в 1.8 раза превосходит емкость электродов на основе МУНТ. В то же время при скорости сканирования потенциала 80 мВ/с наиболее высокая емкость определена для ячейки с рабочим электродом на основе НСКМ с 5 мас. % кобальта (М5-1), которая на 12 % превышает емкость электродов на основе исходных МУНТ.

Хронопотенциометрическое исследование нанокомпозитов

На рис. 5 представлены кривые гальваностатического заряда-разряда. Видно, что с увеличением содержания наполнителя удельное электрическое сопротивление увеличивается, а емкость уменьшается (табл. 2.). Это обусловлено тем, что при исследовании методом хронопотенциометрии изменения потенциала происходят с высокими скоростями (v_1 – скорость изменения потенциала за 10 с в процессе заряда или разряда, v_2 – скорость на участке, который определяется емкостью, за вычетом начального участка, где происходит падение напряжения за счет внутреннего сопротивления). В результате при более высоких содержаниях наполнителя электрохимические фарадеевские процессы не успевают пройти полностью (кинетически заторможены), вклад псевдоемкости не значителен и не способен компенсировать потери емкости ДЭС за счет уменьшения площади доступной поверхности МУНТ. Повышение сопротивления главным образом обусловлено более низкой электропроводностью наполнителя по сравнению с МУНТ.

Электрохимическая импедансная спектроскопия ячеек суперконденсаторов

Исследование ячеек СК методом импедансной спектроскопии проводили при наложении синусоидального переменного тока в диапазоне частот от 0.06 до 10 000 Гц. Диаграммы Найквиста исследуемых ячеек СК, представленные на рис. 6. а, показывают зависимость реактивной (мнимой) части импеданса (Z_{im}) от его активной составляющей (действительной) части (Z_{re}). Мнимая часть импеданса обусловлена емкостной и индуктивной составляющей, для СК основной вклад вносит емкостная составляющая. Видно, что с увеличением содержания наполнителя сопротивление (прежде всего активная составляющая импеданса) возрастает, что согласуется с данными хронопотенциометрии. Наименьшее значение импеданса наблюдается для асимметричной ячейки СК с рабочим электродом на основе НСКМ с содержанием кобальта 5 мас. %. Вследствие псевдоемкости, обусловленной фарадеевскими процессами с участием оксида кобальта, на диаграммах Найквиста в начале кривых появляется пик в виде полукружности; площадь под пиком возрастает с увеличением содержания наполнителя, так как

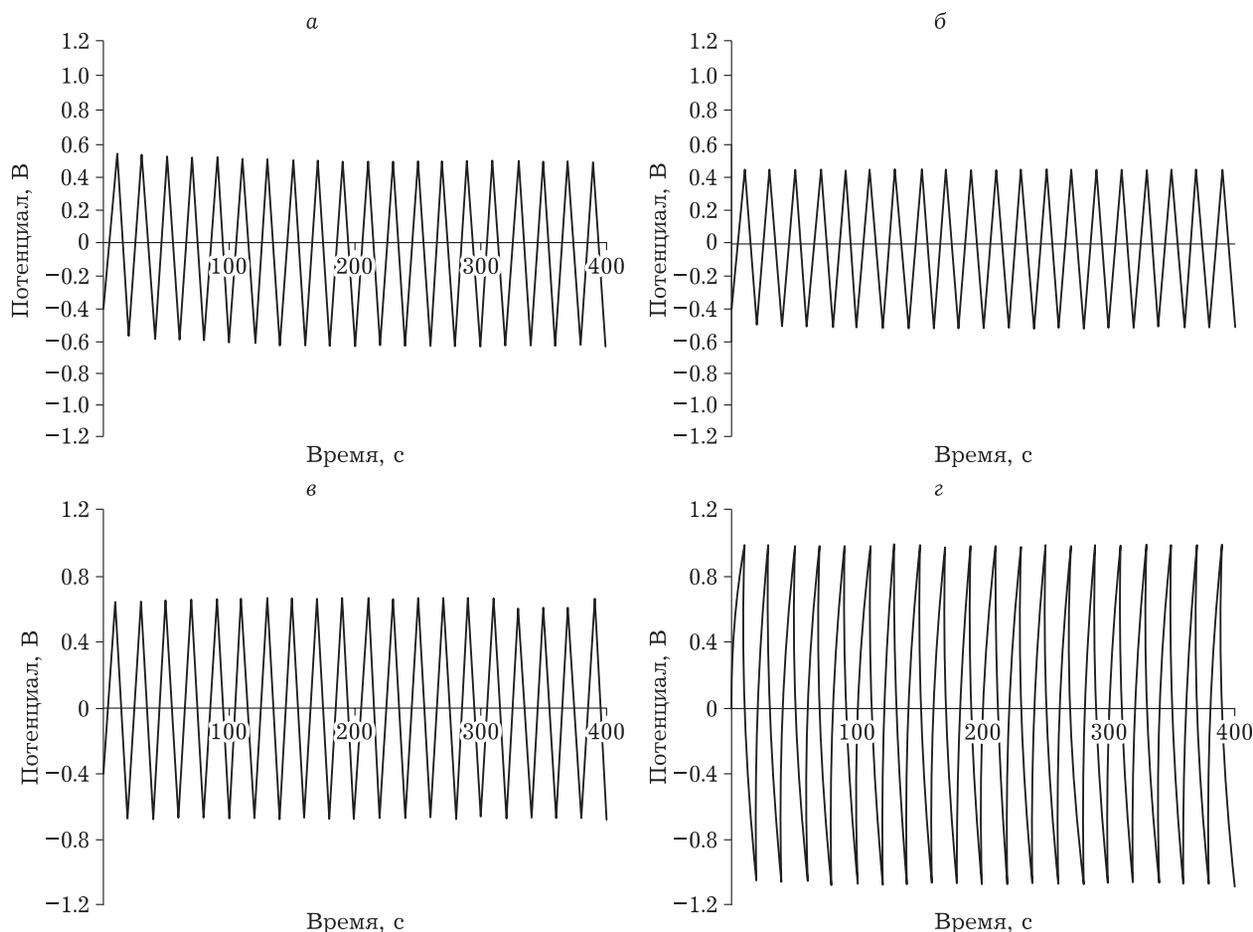


Рис. 5. Кривые заряда-разряда: симметричной ячейки с рабочими электродами из озонированных МУНТ в 6 М растворе КОН (а); асимметричных ячеек ЦВА с рабочими электродами на основе нанокompозита $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ (5 мас. % Со – М5-1 (б), 10 мас. % Со – М6-1 (в), 15 мас. % Со – М7-1 (г)).

увеличивается вклад псевдоемкости и уменьшается вклад ДЭС (уменьшение доступной для ионов электролита поверхности МУНТ). Сопротивление переноса заряда для ячейки с рабочим электродом из НСКМ с содержанием кобальта 5 мас. % составляет 1 Ом, 10 мас. % – 5.5 Ом, 15 мас. % – более 50 Ом.

На рис. 6, б представлены зависимости фазового угла (φ) от частоты переменного тока (f) для симметричной ячейки с электродами на основе МУНТ и асимметричных ячеек СК с рабочим электродом и противоэлектродом на основе МУНТ и НСКМ соответственно. В высокочастотной области зависимости “ $\varphi - f$ ” для ячеек с композитными электродами наблюдаются максимумы, которые соответствуют начальным участкам на диаграммах Найквиста (область высоких частот). В низкочастотной области фазовый угол φ для симметричной ячейки и асимметричных ячеек с электродными материалами на основе НСКМ равен 75–80°, что указывает на преимущественный вклад ДЭС и возмож-

ТАБЛИЦА 2

Значения удельной электрической емкости ($C_{\text{яч}}$), внутреннего сопротивления (R) ячеек суперконденсатора и скорости изменения потенциала ячеек (v_i) при тестировании методом хронопотенциометрии

Материал рабочего электрода	R , Ом	$C_{\text{яч}}$, Ф/г	v_1 , мВ/с	v_2 , мВ/с
Симметричная ячейка:				
МУНТ	8	21	110	97
Асимметричная ячейка:				
М5-1	7	24	85	68
М6-1	17	20	130	102
М7-1	91	17	202	106

Примечания. 1. М5-1, М6-1 и М7-1 – нанокompозиты $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ с содержанием кобальта 5, 10 и 15 мас. % соответственно. 2. В качестве противоэлектрода для всех ячеек использовали МУНТ.

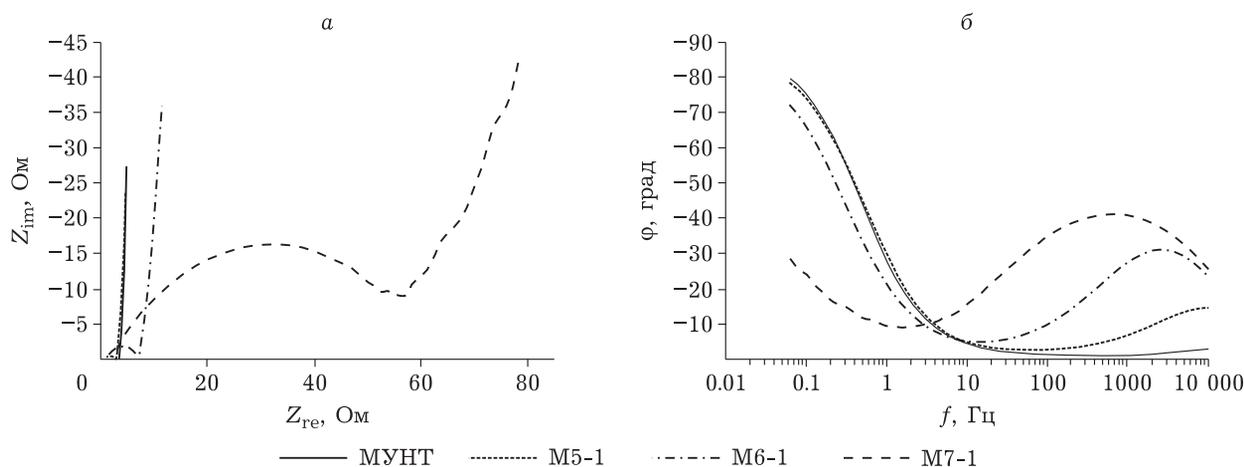


Рис. 6. а – Диаграммы Найквиста ячеек суперконденсатора; б – зависимость фазового угла (φ) от частоты переменного тока (f): для симметричной ячейки с электродами на основе МУНТ и для асимметричных ячеек с рабочим электродом на основе МУНТ и противоэлектродом на основе нанокompозита $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ (5 % Co – М5-1; 10 % Co – М6-1; 15 % Co – М7-1).

ность применения материалов электрода в СК. Для рабочего электрода ячейки с высоким содержанием кобальта в НСКМ фазовый угол при низких частотах менее 30° и вклад ДЭС не значителен; данный материал не стабилен при циклировании (особенно при высоких скоростях сканирования потенциала) и в качестве электрода СК малоперспективен.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения электродного композитного материала СК $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ методом терморазложения композита состава $\text{CoH}_2\text{Y}/\text{МУНТ}$.

2. Методом рентгенофлуоресцентного анализа показано, что содержание кобальта в НСКМ согласуется с заданным при синтезе, а присутствие в спектрах хлора лишь в следовых количествах свидетельствует о достаточно полном удалении хлорида натрия при промывке композита.

3. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что композитный материал $\text{CoH}_2\text{Y}/\text{МУНТ}$ содержит продукты реакции трилона Б и хлорида кобальта в виде образовавшихся органических комплексов. Оценка размеров кристаллитов в композите $\text{CoH}_2\text{Y}/\text{МУНТ}$ по уширению рефлексов (метод Шеррера) дает величину 40–50 нм. Полученный в результате термообработки электродный материал $\text{CoO}_x(\text{OH})_y/\text{МУНТ}$ демонстрирует рентгеноаморфность.

4. Полученные методами ЦВА, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спек-

троскопии результаты согласуются между собой. С увеличением в НСКМ содержания кобальта от 5 до 15 мас. % происходит уменьшение вклада ДЭС в емкость ячеек СК и возрастание вклада псевдоемкости. Окислительно-восстановительные электродные процессы при высоких скоростях сканирования потенциала не успевают происходить полностью, поэтому наблюдается заметное уменьшение емкости ячеек при увеличении скорости сканирования потенциала от 10 до 80 мВ/с.

5. Методом ЦВА показано, что декорирование поверхности нанотрубок наполнителем с заданным содержанием кобальта 15 мас. % позволяет при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с увеличить емкость ячейки СК в 1.8 раза.

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

Авторы выражают благодарность Чичкань А. С., Подъячевой О. Ю. (ИК СО РАН, Новосибирск) за предоставленные образцы МУНТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Libich J., Máca J., Vondrák J., Čech O., Sedlaříková M. Supercapacitors: Properties and applications // J. Energy Storage. 2018. Vol. 17. P. 224–227.
- Liu X., Liu Y., Zhou Y., Xia W., Zhang Q. Integrated analysis and planning of energy conversion and storage devices in multi-vector energy systems // Energy Procedia. 2017. Vol. 142. P. 2015–2020.
- Ghaviha N., Campillo J., Bohlin M., Dahlquist E. Review of application of energy storage devices in railway transportation // Energy Procedia. 2017. Vol. 105. P. 4561–4568.

- 4 Afonso T. L., Marques A. C., Fuinhas J. A. Strategies to make renewable energy sources compatible with economic growth // *Energy Strategy Reviews*. 2017. Vol. 18. P. 121–126.
- 5 Fouda M. E., Elwakil A. S., Radwan A. G., Allagui A. Power and energy analysis of fractional-order electrical energy storage devices // *Energy*. 2016. Vol. 111. P. 785–792.
- 6 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.
- 7 Захаров Ю. А., Федорова Н. М., Ларичев Т. А., Качина Е. В., Никифоров В. Е., Пугачев В. М., Локтионов Ю. В. Наноструктурированные композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок, наполненные гидроксидами никеля и кобальта // *Сб. тезисов II Международ. конф. “Проблемы и перспективы современной научной мысли в России и за рубежом”*. Кемерово: Кемеровский гос. ун-т, 2020. С. 21.
- 8 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/ NiCo_2O_4 методом терморазложения смешанных гидроксидов кобальта и никеля // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 6. С. 619–624.
- 9 Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Качина Е. В., Дудникова Ю. Н., Додонов В. Г., Исмагилов З. Р. Морфология и электроемкостные характеристики наноструктурированных композитов $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ}$ // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57, № 5. С. 512–522.
- 10 Пузынин А. В., Самаров А. В., Воропай А. Н., Козлов А. П., Барнаков Ч. Н., Исмагилов З. Р. Использование высокопористых углеродных материалов, наполненных гидроксидом металла в качестве электродов суперконденсатора // *Вестн. Кемеровского гос. ун-та*. 2014. № 3-3 (59). С. 238–241.
- 11 Панкрашкин А. Ионисторы Panasonic: Физика, принцип работы, параметры // *Компоненты и технологии*. 2006. № 9 (62). С. 12–17.
- 12 Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Додонов В. Г., Иванова Н. В., Лобанов А. А., Троснянская Т. О., Исмагилов З. Р. Морфология и электроемкостные свойства наноструктурированных композитов $\text{PtM}/\text{МУНТ}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) на основе углеродных нанотрубок // *Химия уст. разв.* 2020. Т. 28, № 5. С. 457–466.
- 13 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 $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ на основе углеродных нанотрубок // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 6. С. 590–597.

