

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.73+546.77

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКИ
ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР CoMoO_4

© 2021 г. Т. Л. Симоненко^{а, *}, В. А. Бочарова^{а, b}, Н. П. Симоненко^а,
Е. П. Симоненко^а, В. Г. Севастьянов^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (государственный университет),
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 18.06.2021 г.

После доработки 07.07.2021 г.

Принята к публикации 08.07.2021 г.

При комбинации программируемого совместного осаждения гидроксидов металлов и гидротермального метода изучен процесс формирования анизотропных наноструктур состава CoMoO_4 . Исследовано термическое поведение, фазовый состав и особенности микроструктуры полученного нанопорошка. С помощью комплекса физико-химических методов анализа показано, что предложенные условия синтеза позволяют формировать однофазный нанодисперсный (средний размер ОКР $\sim 30 \pm 3$ нм) оксид с моноклинной структурой типа шпинели (пр. гр. $C2/m$), не содержащий примесных включений.

Ключевые слова: программируемое осаждение, нанопорошок, иерархические структуры, молибдат кобальта, шпинель, CoMoO_4 , суперконденсаторы

DOI: 10.31857/S0044457X21110179

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день обеспечение устойчивого энергоснабжения является одной из ключевых стратегий развития мировой энергетики [1, 2]. Экспоненциальный рост энергопотребления обуславливает необходимость поиска и разработки эффективных технологий и устройств преобразования, передачи и хранения энергии [3–5]. Одним из наиболее перспективных типов энергонакопителей в данном контексте являются суперконденсаторы (электрохимические конденсаторы), которые благодаря ряду преимуществ, в частности высокой скорости заряда–разряда (вплоть до нескольких секунд) даже при отрицательных температурах, высокой удельной мощности и циклической стабильности, могут эффективно конкурировать с литий-ионными аккумуляторами и другими устройствами хранения электроэнергии [6–8]. При этом суперконденсаторы с псевдоемкостным эффектом (псевдоконденсаторы), в которых в процессе заряда–разряда протекают обратимые окислительно-восстановительные (фарадеевские) реакции в тонких адсорбционных моно- и полимолекулярных слоях на границах электрод–электролит, демонстрируют значительно более высокую удельную емкость по сравнению с аналогами, работающими

по принципу двойного электрического слоя [9, 10]. Основными факторами, которые необходимо учитывать при поиске материалов электродов данных устройств, являются высокие удельные значения электропроводности, емкости, площади поверхности, а также их циклическая стабильность и низкая стоимость [11–13]. Среди перспективных кандидатов на роль электродного материала псевдоконденсаторов значительное внимание привлекают молибдаты металлов с общей формулой AMoO_4 , сочетающие высокую окислительно-восстановительную активность, электропроводность ($\sim 1.13 \times 10^{-4}$ См/см при 300 К), а также термическую и механическую стойкость [14]. Известно также, что функциональные характеристики материалов определяются не только их химическим составом и дисперсностью, но и микроструктурой [15, 16]. В последние годы наблюдается активный рост интереса научного сообщества к изучению подходов к формированию наноматериалов различного типа (в первую очередь 0D и 2D) с иерархически организованной микроструктурой (в том числе состоящих из анизотропно ориентированных частиц), что, как правило, приводит к существенному улучшению их целевых характеристик. Так,

в работах [17, 18] было показано, что получение активного материала электродов в виде одномерных иерархических структур (наностержней [19–22], нановолокон [23–26], нанотрубок [27–30], нанопроволок [31–34], нанолистов [35, 36], микросфер [35–39] и т.п.) позволяет повышать электропроводность самого электрода, а также создавать суперконденсаторы с высокой емкостью и удельной мощностью. По результатам сравнительного анализа литературы, одним из наиболее эффективных и удобных методов формирования подобных наноструктур является гидротермальный синтез, позволяющий формировать наиболее широкий спектр различных вариантов микроструктуры [40–42]. Благодаря варьированию типа растворителя, осадителя, температуры, давления и длительности процесса термообработки, а также концентрации реагентов можно тонко контролировать тип микроструктуры, в частности форму и степень агрегации частиц, дисперсность, степень упорядоченности кристаллической структуры формируемых материалов. В свою очередь это дает возможность осуществлять направленный дизайн целевых микроструктурных и функциональных характеристик получаемых наноматериалов. В настоящей работе с целью осуществления контролируемой начальной ступени синтеза (формирования зародышей дисперсной фазы) дополнительно предлагается использовать метод программируемого соосаждения гидроксидов металлов, который позволяет тонко варьировать параметры синтеза – осуществлять непрерывную или дискретную подачу осадителя к раствору металлосодержащих реагентов в широком диапазоне скоростей и объемов, а также автоматически изменять скорость подачи по мере приближения к точке эквивалентности или заданному значению pH, обеспечивая получение целевых продуктов с заданной дисперсностью и микроструктурой.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование процесса формирования иерархически организованных структур CoMoO_4 при сочетании программируемого совместного осаждения гидроксидов металлов и гидротермальной обработки, а также изучение термического поведения, фазового состава и микроструктурных особенностей полученного нанопорошка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение нанопорошка состава CoMoO_4 проводили в соответствии со следующей схемой. С помощью автоматического высокоточного потенциометрического титратора АТП-02 при непрерывном перемешивании проводили автоматическую дозированную подачу водного раствора гидрата аммиака в водный раствор солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2 моль/л) до до-

стижения pH 7. Далее полученную реакционную систему переносили в стальной автоклав с тефлоновой вставкой и подвергали гидротермальной обработке при температуре 160°C в течение 2 ч, после чего происходило естественное охлаждение до 25°C . Образовавшуюся в ходе синтеза дисперсную фазу отделяли и промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования, а затем проводили сушку при 100°C в течение 3 ч. На следующем этапе была проведена термообработка полученного порошка в токе аргона в процессе синхронного термического анализа (400°C , 1 ч, аргон).

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ порошков, полученных в результате гидротермального синтеза и последующей сушки при 100°C , проводили с использованием термоанализатора SDT Q-600 (контролируемый нагрев в Al_2O_3 -тиглях в интервале температур $25\text{--}400^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град/мин с последующей выдержкой при 400°C в течение 1 ч в токе аргона, скорость потока газа составляла 250 мл/мин, масса навески – 8.57 мг).

Для записи ИК-спектров пропускания порошков готовили их суспензии в вазелиновом масле и в виде пленки наносили на стекла КВг. Спектральный анализ проводили в диапазоне волновых чисел $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение 1 см^{-1}) с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40\text{ кэВ}$, $I = 40\text{ мА}$, диапазон $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$, разрешение 0.02° , время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Микроструктуру и элементный состав порошка изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), оснащенной энергодисперсионным микроспектральным анализатором Oxford Instruments X-MAX 80. Форму и размер образовавшихся оксидных частиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из результатов синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа продукта гидротермального синтеза, прошедшего сушку при 100°C (рис. 1), присутствуют две основные ступени потери массы в диапазоне температур $20\text{--}170$ (1.9%) и $170\text{--}400^\circ\text{C}$ (4%), связанные с удалением абсорбированных и структурно связанных молекул воды. На первой ступени потери массы, сопровождающейся эндоэффектами с минимумами

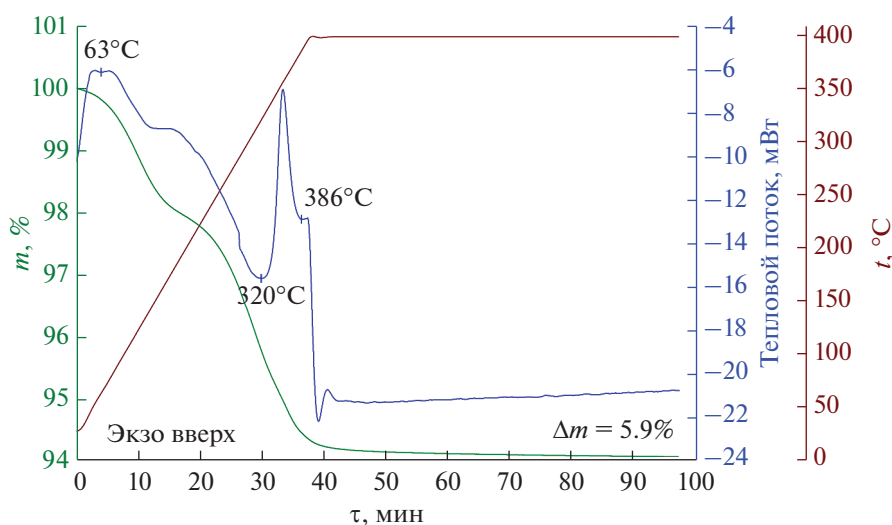


Рис. 1. Кривые ТГА (зеленая) и ДСК (синяя) продуктов гидротермального синтеза CoMoO_4 в токе аргона; красная кривая отражает режим нагрева.

около 63 и 160°C, происходит обратимый процесс дегидратации с удалением абсорбированных на поверхности порошка молекул воды, тогда как вторая ступень потери массы связана с необратимым процессом удаления структурно связанных молекул воды и фазовым переходом $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $\beta\text{-CoMoO}_4$ [43, 44]. В ходе выдержки при 400°C масса порошка изменяется незначительно, а итоговая потеря массы составляет 5.9%.

Результаты ИК-спектроскопии полученного оксидного нанопорошка состава CoMoO_4 (рис. 2) подтверждают, что при проведении термической обработки в токе аргона происходит постепенное формирование целевого продукта, о чем свидетельствуют характеристические полосы поглощения с максимумами при 954, 836, 783 и 722 cm^{-1} , а также узкая полоса при 418 cm^{-1} , соответствующие колебаниям связей $\text{Co}-\text{O}$ и $\text{Mo}-\text{O}$ [45]. Кроме того, после термообработки при 400°C практически полностью исчезают полосы поглощения с максимумами при 3493 cm^{-1} (валентные колебания OH -групп) и 1610 cm^{-1} (деформационные колебания NOH), относящиеся к молекулам абсорбированной воды в структуре порошка.

По данным РФА (рис. 3), в ходе гидротермальной обработки с последующей сушкой при 100°C формируется кристаллический гидрат состава $\text{CoMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а последующая термообработка при 400°C приводит к образованию однофазного целевого оксида с моноклинной структурой шпинели (пр. гр. $C2/m$, JCPDS №21-0868). Средний размер ОКР после проведения термической обработки для порошка CoMoO_4 составил 30 ± 3 нм. Как видно из рентгенограммы полученного оксидного нанопорошка, он не содержит кристал-

лических примесей исходных реагентов, а также каких-либо промежуточных или побочных продуктов.

Результаты растровой (рис. 4) и просвечивающей (рис. 5) электронной микроскопии полученного в ходе термообработки при 400°C порошка свидетельствуют об однородной морфологии материала и формировании иерархически организованных частиц, представляющих собой вытянутые одномерные слоистые наноструктуры со средним диаметром ~ 250 нм (отношение длины к диаметру ~ 10), состоящие из наностержней диаметром ~ 10 нм. С учетом результатов рентгенофазового анализа и проведенной оценки среднего размера ОКР можно предположить, что сформированные анизотропные образования состоят из

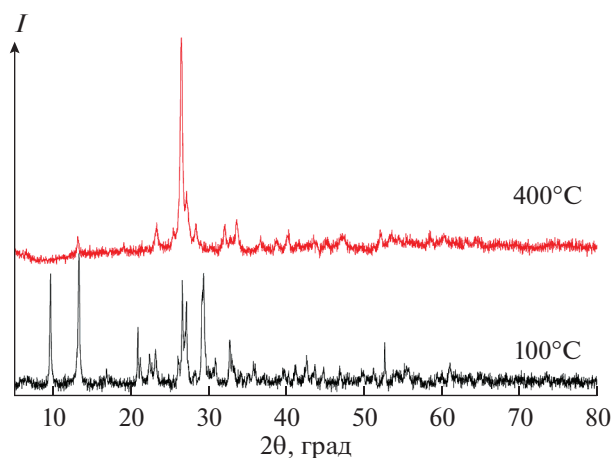


Рис. 2. Рентгенограммы полученных гидротермальным методом нанопорошков CoMoO_4 после сушки при 100°C и термообработки в токе аргона при 400°C.

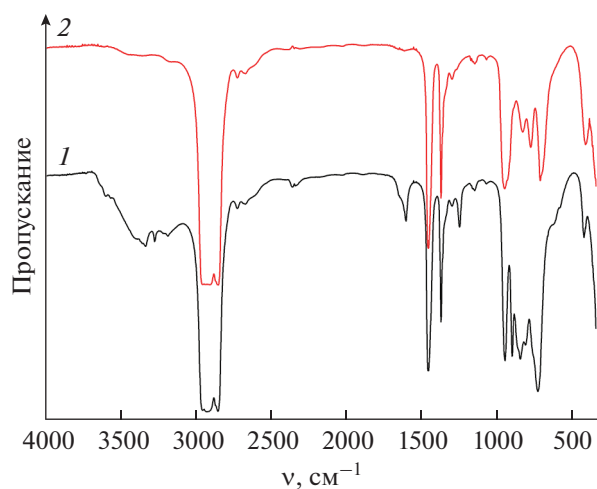


Рис. 3. ИК-спектры нанопорошков, полученных с помощью гидротермального синтеза, после сушки при 100°C (1) и последующей термообработки при 400°C в токе аргона (2).

монокристаллических наностержней, организуемых в более крупные одномерные частицы. Изучение микроструктуры порошка в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и результаты энергодисперсионного элементного микроанализа также подтверждают формирование однородного продукта целевого состава.

Таким образом, было показано, что при совмещении метода программируемого совместного осаждения и гидротермальной обработки формируются слоистые иерархически организованные одномерные наноструктуры состава CoMoO_4 с моноклинной структурой шпинели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс формирования иерархически организованных наноструктур состава CoMoO_4 с последовательным использованием методов про-

граммируемого совместного осаждения и гидротермальной обработки. Показано, что в ходе гидротермальной обработки образуется кристаллический гидрат состава $\text{CoMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а последующая термообработка при 400°C приводит к образованию однофазного оксида с моноклинной структурой шпинели (пр. гр. $C2/m$) и средним размером ОКР $\sim 30 \pm 3$ нм.

По данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии, полученный в ходе термообработки при 400°C порошок характеризуется однородной морфологией и состоит из иерархически организованных частиц, представляющих собой вытянутые одномерные слоистые наноструктуры со средним диаметром ~ 250 нм (отношение длины к диаметру ~ 10), состоящие из наностержней диаметром ~ 10 нм. Сформированные анизотропные образования состоят из монокристаллических наностержней, организующихся в более крупные одномерные частицы.

Разработанный подход к получению оксидного нанопорошка состава CoMoO_4 можно рекомендовать для последующего формирования на его основе планарных наноматериалов для альтернативной энергетики (в частности, при разработке суперконденсаторов) с использованием печатных технологий (микроэкструзионная печать и др.).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-2407.2019.1, в части синтеза наноструктур состава CoMoO_4) и Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (в части изучения микроструктурных характеристик полученного нанопорошка). Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

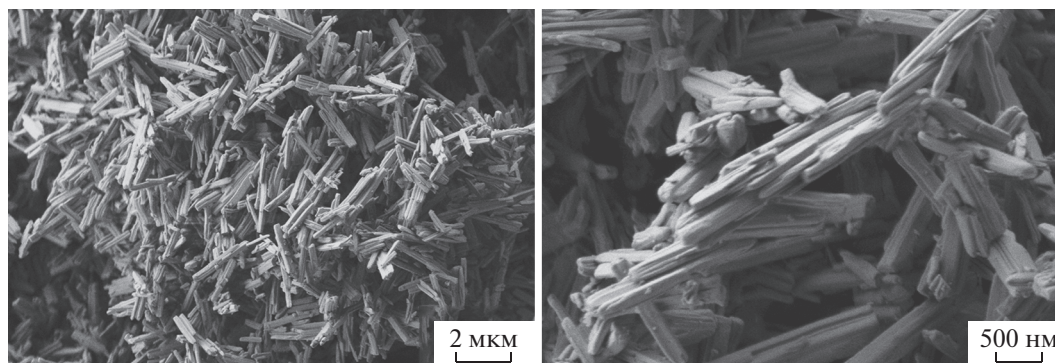


Рис. 4. Микроструктура порошка CoMoO_4 после термообработки в аргоне при 400°C (по данным РЭМ).

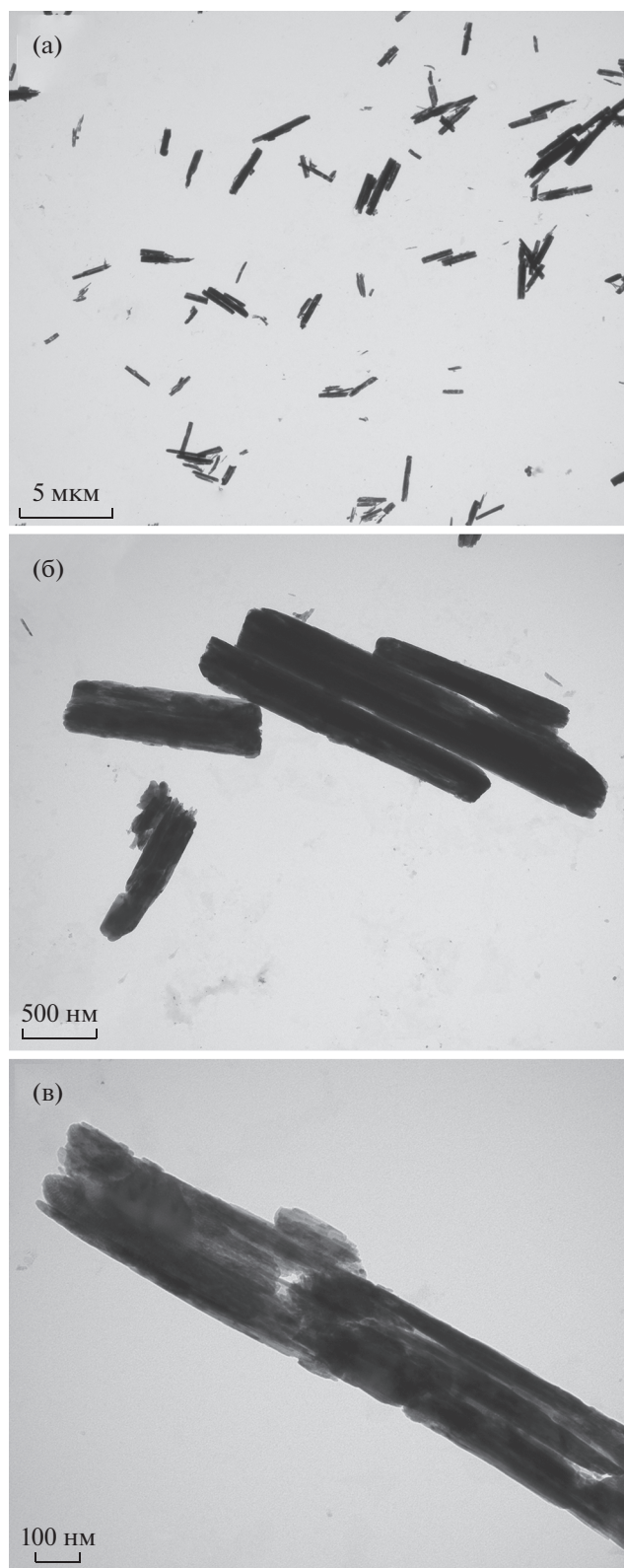


Рис. 5. Микроструктура порошка CoMoO_4 после термообработки в аргоне при 400°C (по данным ПЭМ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Michaelides E.E.* Alternative Energy Sources. Berlin: Heidelberg, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20951-2>
2. IEA (2019). World Energy Outlook IEA. Paris, 2019. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>
3. *Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L. et al.* // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 5. P. 505. <https://doi.org/10.1134/S1087659616050060>
4. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 588. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.052>
5. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
6. *Zhou S., Wang S., Zhou S. et al.* // Nanoscale. 2020. T. 12. P. 8934. <https://doi.org/10.1039/D0NR01152E>
7. *Liuting G., Miao X.U., Renping M.A. et al.* // Sci. China Technol. Sci. 2020. T. 63. P. 1470.
8. *Shao Y., El-kady M.F., Sun J. et al.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9233. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252>
9. *Zhang H., Ye K., Huang X. et al.* // J. Power Sources. 2017. T. 338. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.078>
10. *Liu B.J., Buchholz D.B., Chang R.P.H. et al.* // Adv. Mater. 2010. T. 22. P. 2333. <https://doi.org/10.1002/adma.200903761>
11. *Augustyn V., Simon P., Dunn B.* // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 5. P. 1597. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>
12. *Burke A.* // J. Power Sources. 2000. V. 91. № 1. P. 37. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7)
13. *Simon P., Gogotsi Y.* // Nat. Mater. 2008. V. 7. № 11. P. 845. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
14. *Hu X., Zhang W., Liu X. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 8. P. 2376. <https://doi.org/10.1039/C4CS00350K>
15. *Harichandran G., Radha S., Yesuraj J. et al.* // Appl. Phys. A. 2021. V. 127. № 8. P. 627. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04748-7>
16. *Guo D., Guan Z., Hu D. et al.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 18. P. 10965. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05945-8>
17. *Li Y., Fu Z.-Y., Su B.-L.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. № 22. P. 4634. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200591>
18. *Yuan C., Zhang X., Su L. et al.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 32. P. 5772. <https://doi.org/10.1039/b902221j>
19. *Mao X., Wang Y., Xiang C. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 844. P. 156133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156133>

20. Denis D.K., Sun X., Zhang J. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 4. P. 3955.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00353>
21. Wang L., Cui X., Gong L. et al. // Nanoscale. 2017. V. 9. № 11. P. 3898.
<https://doi.org/10.1039/c7nr00178a>
22. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 459.
<https://doi.org/10.1134/S003602362004018X>
23. Xu Z., Deng W., Wang X. // Electrochem. Energy Rev. 2021. V. 4. № 2. P. 269.
<https://doi.org/10.1007/s41918-021-00094-7>
24. Sudheendra Budhiraju V., Sharma A., Sivakumar S. // ChemElectroChem. 2017. V. 4. № 12. P. 3331.
<https://doi.org/10.1002/celec.201700503>
25. Mukhiya T., Tiwari A.P., Chhetri K. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 420. P. 129679.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129679>
26. Pochai C., Sriprachubwong C., Sodtipinta J. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 583. P. 734.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.045>
27. Park C., Kim T., Samuel E.P. et al. // J. Power Sources. 2021. V. 506. P. 230142.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230142>
28. Hareesh K., Rondiya S.R., Dzade N.Y. et al. // J. Sci. Adv. Mater. Devices. 2021. V. 6. № 2. P. 291.
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.03.001>
29. Dulyaseree P., Wongwiriyapan W. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1835. № 1. P. 012106.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1835/1/012106>
30. Sun C., Sun L., Fan K. et al. // Dalton Trans. 2021. T. 50. P. 9283.
<https://doi.org/10.1039/D1DT01217G>
31. Sun Y., Sun X., Zhang J. et al. // Sustain. Energy Fuels. 2021. T. 5. P. 3918.
<https://doi.org/10.1039/D1SE00636C>
32. Tao B., Li J., Miao F. et al. // Ionics (Kiel). 2021.
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-04129-3>
33. Zhang T., Wang R., Xiao J. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 602. P. 123.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.011>
34. Shi Z., Wei S., Zuo H. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 881. P. 160627.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160627>
35. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1292.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090193>
36. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1304.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090181>
37. Safari M., Mazloom J. // J. Solid State Electrochem. 2021. T. 25. P. 2189.
<https://doi.org/10.1007/s10008-021-04989-9>
38. Isacfranklin M., Yuvakkumar R., Ravi G. et al. // JOM. 2021. V. 73. № 5. P. 1546.
<https://doi.org/10.1007/s11837-020-04525-6>
39. Yue X., Hu R., Zhu D. et al. // Surfaces and Interfaces. 2021. V. 22. P. 100871.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100871>
40. Thompson K., Choi J., Neupane D. et al. // Surf. Coatings Technol. 2021. V. 421. P. 127435.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127435>
41. Liu H., Zhang M., Song Z. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 881. P. 160660.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160660>
42. Zhang Y., Hu J., Zhang C. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 8. P. 5060.
<https://doi.org/10.1039/D0TA08983D>
43. Eda K., Uno Y., Nagai N. et al. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 9. P. 2791.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.014>
44. Blanco-Gutierrez V., Demourgues A., Gaudon M. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 37. P. 13622.
<https://doi.org/10.1039/c3dt51656c>
45. Mandal M., Ghosh D., Giri S. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 58. P. 30832.
<https://doi.org/10.1039/C4RA03399J>