

Ж.К. Калкозова<sup>1</sup> , А.А. Мигунова<sup>1</sup> , А.С. Серикканов<sup>2,3</sup> , Х.А. Абдуллин<sup>1,2\*</sup> 

<sup>1</sup>Қазақский национальный университет имени аль-Фараби,

Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, г.Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Satbayev University, ТОО «Физико-Технический Институт», г.Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Национальная академия наук Республики Казахстан при Президенте Республики Казахстан, г.Алматы, Казахстан

\*e-mail: [kh.abdullin@physics.kz](mailto:kh.abdullin@physics.kz)

## Простой метод синтеза наночастиц оксида кобальта для формирования электродов суперконденсатора с высокой удельной емкостью

Электрохимические системы хранения энергии имеют широкий спектр применений, включая крупномасштабное хранение энергии, выработанной альтернативной зеленой энергетикой, а также в электромобилях и портативной электронике. Для эксплуатации электрохимических систем хранения энергии важную роль играют суперконденсаторы, предохраняющие такие системы от поломок при скачках мощности. Гибридные суперконденсаторы из оксидов металлов, в частности, на основе оксида кобальта, являются перспективными приборами и интенсивно исследуются. Для преодоления высокого электрического сопротивления, а также для увеличения отношения поверхности к объему при изготовлении электродов необходимо использовать оксиды в виде наночастиц, иммобилизованных в проводящую матрицу, состоящую из углеродных материалов либо материалов с более высокой проводимостью, чем  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В настоящей работе разработан простой метод синтеза наночастиц оксида кобальта для формирования электродов суперконденсатора с высокой удельной емкостью. Предложенный метод включает синтез получения метастабильного твердого раствора Zn-Co-O как промежуточный материал. Удельная емкость полученных электродов площадью  $1 \text{ см}^2$  составила  $467.8 \text{ Ф г}^{-1}$  при измерении CV характеристик и скорости сканирования  $3 \text{ мВ с}^{-1}$ ,  $379 \text{ Ф г}^{-1}$  в методе GCD при токе разряда  $1 \text{ А г}^{-1}$  и  $415 \text{ Ф г}^{-1}$  при измерении EIS на частоте  $0.01 \text{ Гц}$ .

**Ключевые слова:** суперконденсаторы, электроды, оксид кобальта, синтез.

Ж.К. Калкозова<sup>1</sup>, А.А. Мигунова<sup>1</sup>, А.С. Серикканов<sup>2,3</sup>, Х.А. Абдуллин<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,

Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертхана, Алматы қ., Қазақстан

<sup>2</sup>Satbayev University, «Физика-техникалық институты» ЖШС, Алматы қ., Қазақстан

<sup>3</sup>Қазақстан Республикасының жанындағы Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы,

Алматы қ., Қазақстан

\*e-mail: [kh.abdullin@physics.kz](mailto:kh.abdullin@physics.kz)

## Меншікті сыйымдылығы жоғары суперконденсатор электродтарын қалыптастыру үшін кобальт оксиді нанобөлшектерін синтездеудің қарапайым әдісі

Электрохимиялық энергияны сақтау жүйелері жасыл баламалы энергия көздерімен, сондай-ақ электромобильдер мен портативті электроникада өндірілетін энергияны ауқымды сақтауды қоса алғанда, кең ауқымды қолданысқа ие. Энергияны сақтаудың электрохимиялық жүйелерін пайдалану үшін суперконденсаторлар маңызды рөл атқарады, олар мұндай жүйелерді электр қуатының секірулері кезінде істен шығудан қорғайды. Металл оксидтерінің гибриді суперконденсаторлары, атап айтқанда кобальт оксиді негізіндегі суперконденсаторлар перспективті құрылғы болып табылады және қарқынды зерттелуде. Жоғары электр кедергісін жеңу үшін, сондай-ақ электродтарды өндіруде бет-көлем арақатынасын арттыру үшін көміртекті материалдардан немесе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -тен электр өткізгіштігі жоғары материалдардан тұратын өткізгіш матрицада иммобилизацияланған нанобөлшектер түріндегі оксидтерді пайдалану қажет. Бұл жұмыста меншікті сыйымдылығы жоғары суперконденсатор электродтарын қалыптастыру үшін кобальт оксидінің нанобөлшектерін синтездеудің қарапайым әдісі жасалды. Бұл әдіс аралық материал ретінде метастабилді Zn-Co-O қатты ерітіндісін алудың синтезін қамтиды. CV сипаттамасын өлшеу барысында ауданы  $1 \text{ см}^2$  электродтардың меншікті сыйымдылығы

467.8 Ф г<sup>-1</sup> және 0,01 Гц жиілікте EIS өлшеу кезінде 1 А г<sup>-1</sup> и 415 Ф г<sup>-1</sup> разряд тогында GCD әдісінде 3 мВ с<sup>-1</sup> сканерлеу жылдамдығында меншікті сыйымдылығы 379 Ф г<sup>-1</sup> құрады.

**Түйін сөздер:** суперконденсаторлар, электродтар, кобальт оксиді, синтез.

Zh.K. Kalkozova<sup>1</sup>, A.A. Migunova<sup>1</sup>, A.S. Serikkanov<sup>2,3</sup>, K.A. Abdullin<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, National Nanotechnology Laboratory of Open Type, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Satbayev University, Physico-Technical Institute, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan under the President of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan

\*e-mail: [kh.abdullin@physics.kz](mailto:kh.abdullin@physics.kz)

## Facile method of synthesis of cobalt oxide nanoparticles for formation of supercapacitor electrodes with high specific capacitance

Electrochemical energy storage systems have a wide range of applications, including large-scale storage of energy generated by alternative green energy, as well as in electric vehicles and portable electronics. For the operation of electrochemical energy storage systems, supercapacitors play an important role in protecting such systems from failure during power surges. Hybrid metal oxide supercapacitors, particularly those based on cobalt oxide, are promising devices and are intensively investigated. To overcome high electrical resistance, as well as to increase the surface-to-volume ratio in the manufacture of electrodes, it is necessary to use oxides in the form of nanoparticles immobilized in a conductive matrix consisting of carbon materials or materials with higher conductivity than Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. In the present work, a simple method for synthesizing cobalt oxide nanoparticles to form supercapacitor electrodes with high specific capacitance is developed. The method includes synthesis of metastable Zn-Co-O solid solution as an intermediate material. The specific capacitance of the obtained 1 cm<sup>2</sup> electrodes was 467.8 F g<sup>-1</sup> in CV characteristic measurement and scan rate of 3 mV s<sup>-1</sup>, 379 F g<sup>-1</sup> in GCD method at discharge current of 1 A g<sup>-1</sup> and 415 F g<sup>-1</sup> in EIS measurement at 0.01 Hz.

**Key words:** supercapacitors, electrodes, cobalt oxide, synthesis.

### Введение

Развитие возобновляемой энергетики стимулирует разработку систем хранения электроэнергии. Суперконденсаторы как важный элемент таких систем имеют высокую удельную мощность и циклическую стабильность. Гибридные суперконденсаторы, которые сочетают преимущества электрохимических аккумуляторов и конденсаторов с двойным слоем, в настоящее время рассматриваются как весьма перспективное решение для увеличения плотности энергии суперконденсаторов. Электроды для гибридных суперконденсаторов на основе оксидов металлов разрабатываются в последнее время весьма интенсивно [1-3] благодаря высокой удельной емкости и обратимости окислительно-восстановительных реакций оксидов металлов.

Среди оксидов переходных металлов, таких как RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> и NiO, оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> весьма интенсивно исследуется в качестве электрода гибридных суперконденсаторов благодаря своей высокой теоретической удельной емкости [4-8]. Применение Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> качестве электродного материала для суперконденсаторов ограничивается невысокой электропроводностью

объемного оксида. Для преодоления высокого электрического сопротивления, а также для увеличения отношения поверхности к объему при изготовлении электродов необходимо использовать оксиды в виде наночастиц, иммобилизованных в проводящую матрицу, состоящую из углеродных материалов либо материалов с более высокой проводимостью, чем Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Такой подход используют все успешные стратегии. Имеется ряд работ, в которых для получения композитов на основе Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> используется оксид цинка. В [4] применен метод синтеза одномерных (1D) пористых гетеропереходных композитов ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, такие композиты ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> продемонстрировали высокую емкость и хорошую стабильность при циклировании.

В [9] иерархические цветкообразные массивы нанопучков ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, выращенные на пеноникеле, были синтезированы с помощью гидротермального метода. Электроды из нанопучков ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> демонстрируют отличные электрохимические характеристики, что делает их перспективными электродными материалами для практического применения в суперконденсаторах. Симметричный суперконденсатор из композитов активированного угля и наночастиц

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> имел удельную емкость ( $C_{sp}$ ) 125 Ф г<sup>-1</sup> и плотность энергии 55 Вт ч кг<sup>-1</sup> при плотности мощности 650 Вт кг<sup>-1</sup> с высокой циклической стабильностью после 8000 циклов с сохранением емкости на уровне 93.75% [10].

Карбонизация, термическая обработка в водной системе и сублимационная сушка гидрогелей крахмала применялась для создания композита Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C, состоящего из трехмерной сетки пористого угля с закрепленными нанокристаллами оксида кобальта [11]. Благодаря структурным особенностям 3D-сетки и высоким отношением поверхности к объему углеродного каркаса оптимизированный электрод имел емкость 1314 Ф г<sup>-1</sup> при токе 1 А г<sup>-1</sup>) и высокую стабильность емкости при циклировании (93.5% в течение 10 000 циклов). В [12] микроволновым гидротермальным методом синтезирована 3D-структура CoWO<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, обладающая большой удельной поверхностью и быстрой передачей электронов и ионов. Гибридный электрод демонстрировал удельную емкость 1728 Ф г<sup>-1</sup> при плотности тока 2.7 мА см<sup>-2</sup>, соответствующей 1 А г<sup>-1</sup>, с удовлетворительной стабильностью циклирования (85.9% емкости сохранялось после 5000 циклов).

В исследовании [13] синтез наноструктур Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> осуществлен с использованием природных восстановителей методом низкотемпературного водно-химического роста. Полученные наноструктуры Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> демонстрируют удельную емкость 700 Ф г<sup>-1</sup> при плотности тока 0.8 А г<sup>-1</sup> и плотности мощности 30 Вт ч кг<sup>-1</sup>, а также избыточный потенциал 250 мВ при 10 мА см<sup>-2</sup> для реакции эволюции кислорода при высокой стабильности работы электрода в течение 45 часов. Оксид Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, синтезированный гидротермальным методом в виде перфорированных нанолистов [14], продемонстрировал удельную емкость 1456 Ф г<sup>-1</sup> при 1 А г<sup>-1</sup> и хорошую циклическую стабильность – 82.5% после 2000 циклов при плотности тока 5 А г<sup>-1</sup>.

Таким образом, оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и его композиты являются весьма перспективными электродными материалами для суперконденсаторов ввиду их относительно низкой стоимости, высокой теоретической удельной емкости, нетоксичности и превосходной электрохимической активности [15], и разработка электродных материалов из Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> интенсивно продолжаются для определения условий синтеза наночастиц и формирования электродов. При этом создание оптимизированного электродного материала важно добиться при минимальных технологических затратах.

Высокая удельная емкость материала обеспечивается при большом отношении площади частиц к их объему, однако процессы коагуляции наночастиц на различных технологических этапах могут значительно увеличить размеры частиц от стадии синтеза до стадии формирования электродов. В настоящей работе предложен простой метод создания электродов на основе Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для гибридных суперконденсаторов, позволяющий сохранять малые размеры частиц и достигать высокой удельной емкости.

## Эксперимент

Порошки Zn-Co-O синтезированы простым методом химического осаждения из водного раствора. Для этого использованы реактивы нитрата цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O, нитрата кобальта Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O, карбамида CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O и уротропина C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (Sigma Aldrich). Для приготовления растворов использована деионизированная вода (18.2 МОм×см), полученная с помощью системы очистки воды AQUAMAX-Ultra 370 Series (YL Instrument Co.). Рабочий раствор с концентрацией 0.1 М по цинку и кобальту и 0.2 М по карбамиду и уротропину помещался в водяную баню, синтез проводился при постоянном перемешивании при температуре 90 °С в течение 6 часов. Полученный после синтеза порошок промывался в воде, сушился и отжигался в азоте при 300 °С в течении 30 минут.

В качестве подложек для электродов использована никелевая пена толщиной 2 мм, площадью 1×1 см<sup>2</sup>. Подложки обезжиривали в ацетоне и несколько секунд травили в 10 % азотной кислоте, после чего промывали в воде и сушили. Синтезированный и предварительно отожженный порошок смешивали с ацетиленовой сажой в агатовой ступке, добавляли некоторое количество этанола с водной дисперсией политетрафторэтилена PTFE (Sigma-Aldrich). Массовое соотношение образца, сажи и PTFE составляло 8:1:1. Смесь перемешивали, подсушивали и раскатывали в пленку до толщины около 50 мкм, разрезали на квадраты 1×1 см<sup>2</sup>, впредссыывали в никелевую пену и сушили. Массу активного материала определяли по разнице между массами изготовленного электрода и исходной подложки.

Типичная массовая загрузка электрода составляла ~5 мг см<sup>-2</sup>.

Для определения морфологии использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Quanta 200i 3D (FEI). Кристаллическая структура образцов исследована на рентгеновском

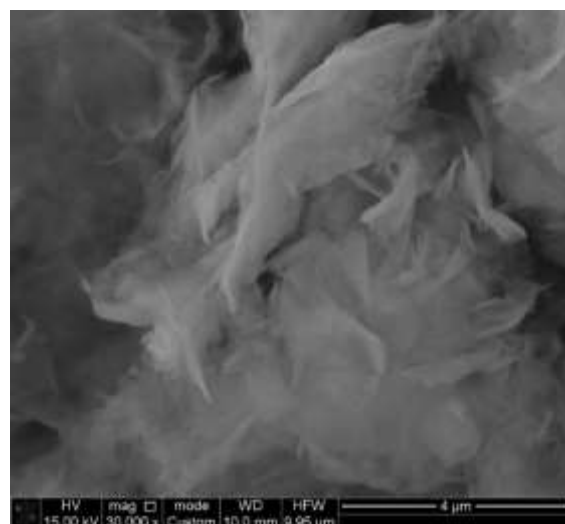
дифрактометре MiniFlex (Rigaku). Электрохимические емкостные характеристики образцов исследованы с помощью потенциостата P-40X-FRA-24M (Elins) путем измерения кривых циклической вольтамперометрии (CV), гальваностатического заряда/разряда (GCD), а также электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) в трехэлектродной системе с использованием платинового противоиэлектрода и электрода сравнения Ag/AgCl в электрохимической ячейке с электролитом 3.5 М КОН.

### Результаты и обсуждение

Синтез методом химического осаждения с использованием прекурсоров нитрата цинка и уротропина приводит к получению оксида цинка, а при использовании в качестве прекурсоров нитрата кобальта и карбамида синтезируется виде наностержней гидроксид-карбонат кобальта [16] с химической формулой  $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$  либо  $\text{Co}_6(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}$  [17]. В отличие от этих двух случаев синтеза, при совместном использовании прекурсоров нитратов цинка и кобальта, а также уротропина и карбамида, в результате синтеза были получены образцы в виде тонких пластин толщиной  $\sim 5$  нм, соответствующие снимки электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии приведены на рисунке 1 (a и b). Формирование как оксида цинка, так и гидроксид-карбоната кобальта подавлялось, соответствующей рентгеноструктурной картины исходные образцы не демонстрировали. После отжига при 300 °С в окислительной атмосфере формировались наночастицы  $\sim 5$ -10 нм округлой формы (рис. 2).

На рисунке 3 приведены рентгеновские дифрактограммы образца после кальцинации при 300 °С в течение 30 минут (кривая 1). Наблюдаемые пики, отмеченные зелеными треугольниками, соответствуют рефлексам гексагонального оксида цинка (карта JCPDS No. 00-036-1451). Можно заметить, что каждый рефлекс состоит из наложения двух пиков – узкого и широкого. Узкий пик соответствует частицам ZnO, широкий пик можно отнести к твердому раствору Zn-Co-O с гексагональной решеткой [18].

Кривые 2 и 3 на рисунке 3 соответствуют рентгеновским дифрактограммам образца после выдержки в электролите 3.5 М КОН в течение 30 минут (кривая 2) и 24 часов (кривая 3) и демонстрируют изменения, которые должны иметь место при эксплуатации электрода, изготовленного из такого материала.



a)



b)

Рисунок 1 – SEM снимок (a) и ТЕМ снимок (b) образца сразу после синтеза

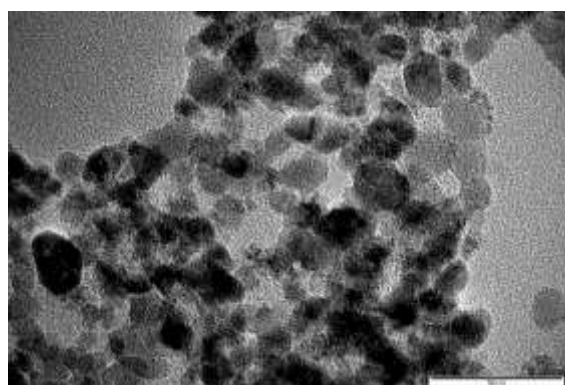
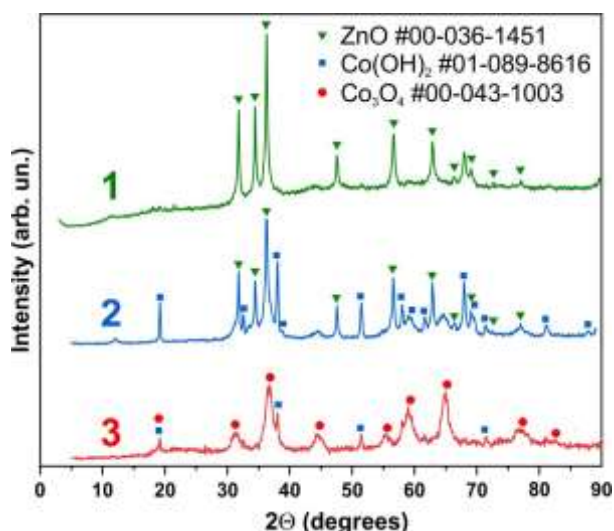


Рисунок 2 – ТЕМ снимок образца после отжига при 300 °С в течение 30 мин

Как видно, после 30-минутной щелочной обработки интенсивность рефлексов ZnO и твердого раствора Zn-Co-O уменьшается, и появляются новые рефлексы (отмеченные синими квадратами), их положение совпадает с эталоном гидроксида кобальта  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (карта JCPDS No.

01–089–8616). Можно сделать вывод, что фазы ZnO и твердого раствора Zn-Co-O подвержены деградации в щелочной среде. В результате более длительной щелочной обработки в течение 24 часов основной фазой становится оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, как показано на рисунке 3, кривая 3. Размер нанокристаллов оксида кобальта, оцененный по формуле Шеррера, составил 4.6±0.5 нм, что значительно меньше размеров частиц до щелочной обработки (рис. 2).



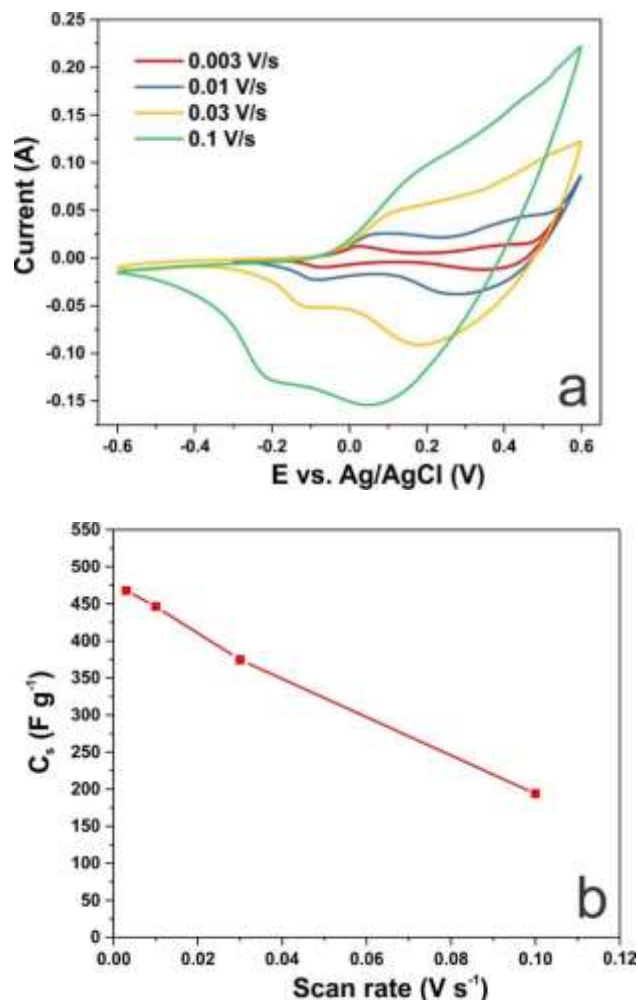
**Рисунок 3** – Рентгеновские дифрактограммы образца после отжига при 300 °С в течение 30 минут (кривая 1), после обработки в электролите 3.5 М КОН в течение 30 минут (кривая 2) и 24 часов (кривая 3)

Были изготовлены электроды из синтезированных образцов Zn-Co-O после отжига при 300 °С в течение 30 минут. Типичная массовая загрузка составляла от 5 до 10 мг на 1 см<sup>2</sup>. Электрохимические характеристики образцов были исследованы методом циклической вольтамперометрии (CV), гальваностатического заряда/разряда (GCD), а также электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) в трехэлектродной системе. На рисунке 4а приведены кривые циклической вольтамперометрии, снятые при скоростях развертки потенциала от 3 мВ с<sup>-1</sup> до 10 мВ с<sup>-1</sup>. Удельная емкость определялась из CV кривых по формуле

$$C_s = \int I(V) dV / (2 m v \Delta V),$$

где  $I(V)$  – ток при измерении CV кривых от  $V$ ,  $m(z)$  – масса активного материала электрода,  $v$  (В с<sup>-1</sup>) – скорость развертки при измерении CV кривых,  $\Delta V$  – диапазон потенциала при CV измерениях.

Зависимость удельной емкости от скорости развертки приведена на рисунке 4б. Максимального значения емкость достигает 2.81 Ф при скорости 3 мВ с<sup>-1</sup> и массе электрода 6 мг, то есть удельная емкость равна 467.8 Ф г<sup>-1</sup>.

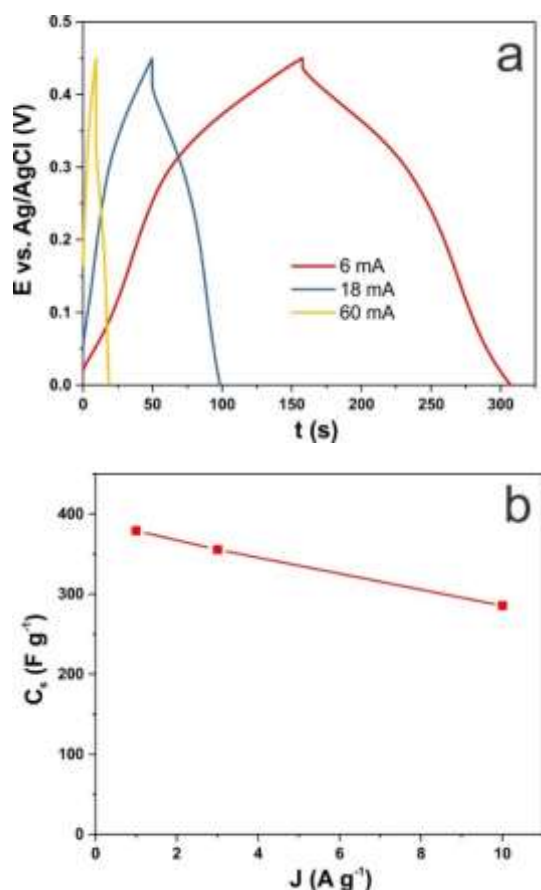


**Рисунок 4** – Кривые циклической вольтамперометрии при разных скоростях развертки потенциала (а); Зависимость удельной емкости от скорости развертки (б)

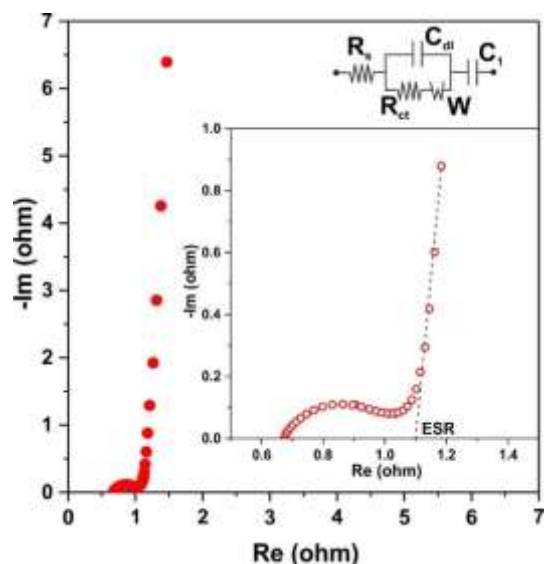
На рисунке 5а приведены зависимости потенциала электрода от времени заряда-разряда при трех значениях тока (кривые GCD), а на рисунке 5б – зависимость от удельного тока разряда удельной емкости, определенной по формуле

$$C_s = I \Delta t / (m \Delta V),$$

где  $I(A)$  – ток разряда,  $\Delta t(c)$  – время разряда,  $m(z)$  – масса электрода,  $\Delta V$  – рабочее окно потенциала. При токе разряда 1 А г<sup>-1</sup> удельная емкость составила 379 Ф г<sup>-1</sup>.



**Рисунок 5** – GCD зависимости потенциала электрода от времени заряда-разряда при разных значениях тока (а); Зависимость удельной емкости от удельного тока разряда (б)



**Рисунок 6** – График Найквиста для электрода Zn-Co-O, измеренные при смещении 300 мВ в диапазоне от 10 кГц до 0.01 Гц и соответствующая эквивалентная схема, на вставке приведена высокочастотная часть графика

Резкий рост мнимой части  $Im Z$  по отношению к действительной части  $Re Z$  импеданса при уменьшении частоты отражает емкостное поведение электрода. Для значения эквивалентного последовательного сопротивления электрода ESR, которое получается на пересечении экстраполированной линии низкочастотной емкости с осью  $Re Z$ , получено значение 1.1 Ом. Это сопротивление ограничивает максимальный ток, и следовательно, мощность электрода. Низкочастотная емкость электрода была оценена помощью соотношения:  $C = -1/(2\pi f_0 Im Z)$  на частоте 0.01 Гц, которой соответствует  $Im Z = 6.39$  Ом (рисунок 6), получено значение 2.49 Ф. Разделив это значение на массу электрода 6 мг, было получено значение удельной емкости  $C_s = 415$  Ф г<sup>-1</sup>. Это значение находится в хорошем согласии с удельной емкостью 468 Ф г<sup>-1</sup>, полученной из CV характеристик при скорости развертки 3 мВ с<sup>-1</sup>, и из GCD измерений 379 Ф г<sup>-1</sup> при токе 1 А г<sup>-1</sup>.

### Заключение

Таким образом, разработан простой способ, который позволяет получать оксид кобальта в виде наночастиц. На первом этапе синтеза одновременное применение прекурсоров кобальта и цинка подавляет синтез фазы, содержащей только кобальт, в результате синтеза формируются пластинчатые метастабильные частицы. Термический отжиг формирует наночастицы твердого раствора Zn-Co-O с гексагональной решеткой типа вюрцита. Изготовление электродов с применением биндера приводит к иммобилизации частиц. Последующие электрохимические измерения в электролите 3.5М КОН приводят к быстрой деградации твердого раствора с формированием наночастиц оксида кобальта. Удельная емкость полученных электродов площадью 1 см<sup>2</sup> составила 467.8 Ф г<sup>-1</sup> при измерении CV характеристик и скорости сканирования 3 мВ с<sup>-1</sup>, 379 Ф г<sup>-1</sup> в методе GCD при токе разряда 1 А г<sup>-1</sup> и 415 Ф г<sup>-1</sup> при измерении EIS на частоте 0.01 Гц.

### Финансирование

Данное исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан, гранты № BR18574141 и № AP19676535.

## Литература

- 1 Suresh Jayakumar, Chinnappan Santhosh P., Mohamedazeem M. Mohideen, Radhamani A.V. A comprehensive review of metal oxides (RuO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> and NiO) for supercapacitor applications and global market trends // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol.976. – P.173170.
- 2 Poonam, Kriti Sharma, Anmol Arora, Tripathi S.K. Review of supercapacitors: Materials and devices // *Journal of Energy Storage*. – 2019. – Vol.21. – P.801-825.
- 3 Sujata Mandal, Jiyao Hu, Sheldon Q. Shi. A comprehensive review of hybrid supercapacitor from transition metal and industrial crop based activated carbon for energy storage applications // *Materials Today Communications*. –2023. – Vol.34. –P.105207.
- 4 Miao Gao, Wei-Kang Wang, Qing Rong, Jun Jiang, Ying-Jie Zhang, and Han-Qing Yu. Porous ZnO-Coated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorod as a High-Energy-Density Supercapacitor Material // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. –2018. –Vol.10, 27. – P.23163–23173.
- 5 Xuelei Wang, Anyu Hu, Chao Meng, Chun Wu, Shaobin Yang, Xiaodong Hong. Recent Advance in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Containing Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors // *Molecules*. –2020. –Vol.25(2). –P.269
- 6 Xinran Hu, Lishuang Wei, Rui Chen, Prof. Qingsheng Wu, Dr. Jiangfeng Li. Reviews and Prospectives of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Based Nanomaterials for Supercapacitor Application // *ChemistrySelect*. –2020. –Vol. 5, Issue 17. – P.5013-5365.
- 7 Lin Yang, Qinghan Zhu, Ke Yang, Xinkai Xu, Jingchun Huang, Hongfend Chen, Haiwang Wang. A Review on the Application of Cobalt-Based Nanomaterials in Supercapacitors // *Nanomaterials*. –2022. –Vol.12(22). – P.4065
- 8 Samatha Kelathaya, Raghavendra Sagar. A review on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures as the electrodes of supercapacitors // *Mechanical Engineering Advances*. –2024. –Vol.2(1). –P.111.
- 9 Hu N., Gong W.H., Huang L., Shen P.K. Ultrahigh energy density asymmetric electrochemical capacitors based on flower-like ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanobundle arrays and stereotaxically constricted graphene // *J. Mater. Chem. A*. –2019. – Vol.7. –P.1273–1280.
- 10 Badreah Ali Al Jahdaly, Ahmed Abu-Rayyan, Mohamed M. Taher and Kamel Shoueir Phytosynthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as the High Energy Storage Material of an Activated Carbon/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Symmetric Supercapacitor Device with Excellent Cyclic Stability Based on a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Aqueous Electrolyte // *ACS Omega*. –2022. –Vol. 7, 27. – P.23673–23684.
- 11 Liwen He, Chen Lin, Yican Zhao, Wenhai Gao, Hailian Zhang, Bizhou Lin, Dongya Sun. A new strategy for porous carbon synthesis: Starch hydrogel as a carbon source for Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C supercapacitor electrodes // *Ceramics International*. –2022. –Vol.48, Issue 6. –P.8104-8111.
- 12 Zhang M., Fan H., Zhao N., Peng H., Ren X., Wang W., Li H., Chen G., Zhu Y., Jiang X., Wu P. 3D hierarchical CoWO<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays for asymmetric supercapacitors with high energy density // *Chemical Engineering Journal*. –2018. –Vol.347. –P.291–300.
- 13 Adeel Liaquat Bhatti, Aneela Tahira, Shusheel Kumar, Zaheer Ahmed Ujjan, Muhammad Ali Bhatti, Sooraj Kumar, Umair Aftab, Amal Karsy, Ayman Nafady, Antonia Infantes-Molina, Zafar Hussain Ibupoto. Facile synthesis of efficient Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures using the milky sap of *Calotropis procera* for oxygen evolution reactions and supercapacitor applications // *RSC Adv*. –2023. –Vol.13. –P.17710.
- 14 Umar A., Raut S.D., Ibrahim A.A., Algadi H., Albargi H., Alsaiani M. A., Baskoutas S. Perforated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets as high-performing supercapacitor material // *Electrochimica Acta*. –2021. –Vol.389. –P.38661.
- 15 Congcong Lu, Lingran Liu, Yu Yang, Yunping Ma, Qiao Luo, Maiyong Zhu. Recent Progress in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Based Nanomaterials for Supercapacitors // *Chemnanomat*. –2023. –Vol.9, Issue 5. –P.e202200537.
- 16 Abdullin, K.A., Zhumagulov, S.K., Ismailova, G.A. Kalkozova Zh. K., Kudryashov V. V. & Serikkanov A. S. Synthesis of Heterogeneous ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures by Chemical Deposition from Solutions // *Tech. Phys*. –2020. – Vol.65. –P.1139–1143.
- 17 Prateek Bhojane, Armel Le Bail, Parasharam M Shirage, A quarter of a century after its synthesis and with >200 papers based on its use, 'Co(CO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(OH)·0.11H<sub>2</sub>O' proves to be Co<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O from synchrotron powder diffraction data // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. –2019. –Vol.C75. –P.61-64.
- 18 Wang X., Xu J., Yu X., Xue K., Yu J., Zhao X. Structural evidence of secondary phase segregation from the Raman vibrational modes in Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O (0<x<0.6) // *Applied Physics Letters*. –2007. –Vol.91. –P.031908.

## References

- 1 Suresh Jayakumar, Chinnappan Santhosh P., et al., *J of Alloys and Compounds* 976, 173170 (2024).
- 2 Poonam, Kriti Sharma, Anmol Arora, S.K. Tripathi, *Journal of Energy Storage* 21, 801-825 (2019).
- 3 Sujata Mandal, Jiyao Hu, Sheldon Q. Shi, *Materials Today Communications* 34, 105207 (2023).
- 4 Miao Gao, Wei-Kang Wang, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 27, 23163–23173 (2018).
- 5 Xuelei Wang, Anyu Hu, et al., *Molecules* 25(2), 269 (2020).
- 6 Xinran Hu, Lishuang Wei, et al., *Chemistry Select* 5(17), 5013-5365 (2020).
- 7 Lin Yang, Qinghan Zhu, et al., *Nanomaterials* 12(22), 4065 (2022).
- 8 Samatha Kelathaya, Raghavendra Sagar, *Mechanical Engineering Advances* 2(1), 111 (2024).

- 9 N. Hu, W.H. Gong, L. Huang, P.K. Shen, J. Mater. Chem. A 7, 1273–1280 (2019).  
10 Badreah Ali Al Jahdaly, et al., ACS Omega 7, 27, 23673–23684 (2022).  
11 Liwen He, Chen Lin, et al., Ceramics International 48 (6), 8104–8111 (2022).  
12 M. Zhang, H. Fan, et al., Chemical Engineering Journal 347, 291–300 (2018).  
13 Adeel Liaquat Bhatti, Aneela Tahira, et al., RSC Adv. 13, 17710 (2023).  
14 A. Umar, S.D. Raut, et al., Electrochimica Acta 389, 38661 (2021).  
15 Congcong Lu, Lingran Liu, et al., Chemnanomat, 9(5), e202200537 (2023).  
16 K.A. Abdullin, S.K. Zhumagulov, et al., Tech. Phys. 65, 1139–1143 (2020).  
17 Prateek Bhojane, Armel Le Bail, Parasharam M Shirage, Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry C75, 61–64 (2019).  
18 X. Wang, J. Xu, et al., Applied Physics Letters 91, 031908 (2007).

#### История статьи:

Поступила – 15.04.2024

Принята – 15.06.2024

#### Article history:

Received 15 April 2024

Accepted 15 June 2024

#### Сведения об авторах:

1. **Жанар Калкозова** – канд.физ.-мат.наук., асс.проф., ННЛОТ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби (г.Алматы, Казахстан, email: zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz).

2. **Анастасия Мигунова** – ННЛОТ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби (г.Алматы, Казахстан, email: anastassiya migunova@gmail.com).

3. **Абай Серикканов** – канд.физ.-мат.наук., Satbayev University, ТОО «Физико-Технический Институт», Национальная академия наук Республики Казахстан при Президенте Республики Казахстан (г.Алматы, Казахстан, email: a.serikkanov@satbayev.university).

4. **Хабибулла Абдуллин** – докт.физ.-мат.наук., проф., ННЛОТ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Satbayev University (г.Алматы, Казахстан, email: kh.abdullin@physics.kz).

#### Information about authors:

1. **Zhanar Kalkozova** – Cand. of Phys. and Math. Sc., Ass.Prof., National Nanotechnology Laboratory of Open Type, Al-Farabi Kazakh National University (Almaty, Kazakhstan, email: zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz).

2. **Anastassiya Migunova** – National Nanotechnology Laboratory of Open Type, Al-Farabi Kazakh National University (Almaty, Kazakhstan, email: anastassiya migunova@gmail.com).

3. **Abay Serikkanov** – Cand. of Phys. and Math. Sc., Satbayev University, Physico-Technical Institute, National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan under the President of the Republic of Kazakhstan (Almaty, Kazakhstan, email: a.serikkanov@satbayev.university).

4. **Khabibulla Abdullin** (corresponding author) – Doc. of Phys. and Math. Sc., Prof., National Nanotechnology Laboratory of Open Type, Al-Farabi Kazakh National University, Satbayev University (Almaty, Kazakhstan, email: kh.abdullin@physics.kz).