

Ж.К. Калкозова<sup>1,2</sup> , Л.В. Гриценко<sup>1,3\*</sup> , Х.А. Абдуллин<sup>1,2</sup> ,  
Д.Т. Тастайбек<sup>1,3</sup> , С.Ю. Сарвадий<sup>4</sup> , Ж.У. Палтушева<sup>3</sup> , М.Б. Айтжанов<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Институт прикладных наук и информационных технологий, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа (ННЛОТ), Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Satbayev University, Алматы, Казахстан

<sup>4</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

\*e-mail: [l.gritsenko@satbayev.university](mailto:l.gritsenko@satbayev.university)

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР $ZnCo_2O_4$

В данной работе простым гидротермальным методом синтезированы три типа структур кобальтита цинка  $ZnCo_2O_4$  на никелевой пене: наностержни, нанонити и пластины. Исследованы морфология и структурные характеристики синтезированных образцов. Выращенные структуры могут быть использованы в качестве основы для бесферментных электрохимических биосенсоров. Методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) был проведен детальный анализ серии из шести образцов, синтезированных при различных соотношениях Zn:Co (1:1, 1:10 и 10:1). Результаты исследования элементного состава наноструктур  $ZnCo_2O_4$ , синтезированных гидротермальным методом на никелевой пене, показали, что состав полученных материалов коррелирует с составом исходного ростового раствора, подтверждая контролируемость процесса легирования. Отсутствие каких-либо примесей свидетельствует о высокой чистоте синтезированных образцов. Полученные данные подтверждают возможность точного управления стехиометрией кобальтита цинка. Показано, что морфология выращенных образцов зависит от стехиометрии прекурсоров, обеспечивая управляемый рост наноструктурированных материалов. Показано, что гидротермальный метод синтеза наноструктур  $ZnCo_2O_4$  позволяет получать материалы с широким диапазоном стехиометрии от кобальт- до цинксодержащих фаз, что открывает возможности для тонкой настройки эффективных, функциональных свойств  $ZnCo_2O_4$ .

**Ключевые слова:** наноструктуры,  $ZnCo_2O_4$ , гидротермальный метод, морфология, структурные свойства.

Ж.К. Калкозова<sup>1,2</sup>, Л.В. Гриценко<sup>1,3\*</sup>, Х.А. Абдуллин<sup>1,2</sup>,  
Д.Т. Тастайбек<sup>1,3</sup>, С.Ю. Сарвадий<sup>4</sup>, Ж.У. Палтушева<sup>3</sup>, М.Б. Айтжанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институты, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертханасы – Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан

<sup>4</sup>Н.Н. Семенов атындағы Федералды химиялық физиканы зерттеу орталығы., Ресей Ғылым академиясы, Мәскеу, Ресей

\*e-mail: [l.gritsenko@satbayev.university](mailto:l.gritsenko@satbayev.university)

## Гидротермиялық синтез және $ZnCo_2O_4$ наноқұрылымдарының қасиеттері

Бұл зерттеуде қарапайым гидротермиялық әдіспен никель көбік негізінде  $ZnCo_2O_4$  мырыш кобальтитінің үш түрлі құрылымы синтезделді: нанотаяқшалар, наножіптер және пластиналар. Синтезделген үлгілердің морфологиясы мен құрылымдық сипаттамалары зерттелді. Өсірілген құрылымдар ферментсіз электрохимиялық биосенсорлардың негізі ретінде қолданылуы мүмкін. Сканирлеуші электрондық микроскопия (SEM) әдісі арқылы Zn:Co қатынастары әртүрлі (1:1, 1:10 және 10:1) алты үлгінің сериясына егжей-тегжейлі талдау жүргізілді. Гидротермиялық әдіспен никель көбігінде синтезделген  $ZnCo_2O_4$

наноқұрылымдарының элементтік құрамын зерттеу нәтижелері алынған материалдардың құрамы бастапқы өсу ерітіндісінің құрамымен корреляцияланатынын көрсетеді, бұл легирлеу процесінің бақыланатынын растайды. Қоспалардың болмауы синтезделген үлгілердің жоғары тазалығын дәлелдейді. Алынған деректер мырыш кобальтитінің стехиометриясын дәл басқаруға болатынын көрсетеді. Сондай-ақ үлгілердің морфологиясы прекурсорлардың стехиометриясына тәуелді екені анықталып, наноқұрылымды материалдардың басқарыла өсетінін дәлелдейді.  $ZnCo_2O_4$  наноқұрылымдарын гидротермиялық синтездеу әдісі кобальтқұрамды фазалардан мырышқұрамды фазаларға дейінгі кең стехиометриялық диапазонда материалдар алуға мүмкіндік береді, бұл  $ZnCo_2O_4$ -тің тиімді функционалдық қасиеттерін дәл баптауға жол ашады.

**Түйін сөздер:** наноқұрылымдар,  $ZnCo_2O_4$ , гидротермиялық әдіс, морфология, құрылымдық қасиеттері.

Zh.K. Kalkozova<sup>1,2</sup>, L.V. Gritsenko<sup>1,3\*</sup>, Kh.A. Abdullin<sup>1,2</sup>,

D.T. Tastaibek<sup>1,3</sup>, S.Y. Sarvadii<sup>4</sup>, Zh.U. Paltusheva<sup>3</sup>, M.B. Aitzhanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Applied Science & Information Technology, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>National Nanotechnology Laboratory of Open Type (NNLOT), Al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>4</sup>Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\*e-mail: l.gritsenko@satbayev.university

### Hydrothermal synthesis and characterization of $ZnCo_2O_4$ nanostructures

In this work, three types of zinc cobaltite  $ZnCo_2O_4$  structures, namely, nanorods, nanowires, and plates, were synthesized on nickel foam using a simple hydrothermal method. The morphology and structural characteristics of the synthesized samples were studied. The grown structures can be used as a basis for enzyme-free electrochemical biosensors. A detailed analysis of a series of six samples synthesized at different Zn:Co ratios (1:1, 1:10, and 10:1) was performed using scanning electron microscopy. The results of the study of the elemental composition of  $ZnCo_2O_4$  nanostructures synthesized by the hydrothermal method on nickel foam showed that the composition of the obtained materials correlates with the composition of the initial growth solution, confirming the controllability of the doping process. The absence of any impurities indicates a high purity of the synthesized samples. The data obtained confirm the possibility of precise control of the stoichiometry of zinc cobaltite. It is shown that the morphology of the grown samples depends on the stoichiometry of the precursors, providing controlled growth of nanostructured materials. It is shown that the hydrothermal method for the synthesis of  $ZnCo_2O_4$  nanostructures allows obtaining materials with a wide range of stoichiometry from cobalt- to zinc-containing phases, which opens up opportunities for fine-tuning the effective, functional properties of  $ZnCo_2O_4$ .

**Keywords:** nanostructures,  $ZnCo_2O_4$ , hydrothermal route, morphology, structural properties.

### Введение

Оксиды переходных металлов привлекают большое внимание исследователей благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая электрохимическая активность, стабильность, что позволяет их активно использовать в современных электронных устройствах [1–4]. Особый интерес представляет кобальтит цинка  $ZnCo_2O_4$  и композиты на его основе, сочетающие в себе электрохимическую активность, хорошую

стабильность и высокую электронную проводимость по сравнению с монокомпонентными оксидами. Благодаря этим характеристикам  $ZnCo_2O_4$  активно исследуется в качестве перспективного материала для создания суперконденсаторов, газовых и электрохимических сенсоров, литий-ионных аккумуляторов, катализаторов и электрохимических биосенсоров [5–12].

Среди множества методов синтеза наноструктур особое место занимает гидротермальный метод ввиду относительной простоты, энергоэффективности и воспроизводимости, возможности направленного контроля за ростом наноструктур [13, 14], позволяющий получать оксидные наноструктуры с высокой степенью кристалличности и однородности.

В отличие от высокотемпературных методов, таких как газофазный метод, метод лазерной абляции, электротермический и др., гидротермальный синтез осуществляется при относительно низких температурах (100–200 °C), что делает его более экономичным и экологически безопасным. Кроме того, гидротермальный метод синтеза позволяет эффективно формировать наноструктуры непосредственно на проводящих подложках, обеспечивая хорошую адгезию и технологический контакт [15-17]. Управляя параметрами гидротермального синтеза, можно формировать материалы с высокой чистотой и контролируемой стехиометрией, что крайне важно для электрохимических приложений. Одним из ключевых факторов, определяющих характеристики таких материалов, является их морфология и структурные свойства [18, 19].

Стоит отметить, что особую роль при синтезе наноструктур  $ZnCo_2O_4$  играет выбор подложки. Никелевая пена, использованная в данной работе, является одним из наиболее распространенных и удобных оснований для выращивания оксидных структур [20, 21]. Она обладает высокой электропроводностью, механической прочностью и развитой трехмерной пористой структурой, обеспечивающей большую удельную поверхность, а также эффективный перенос носителей заряда.

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных синтезу и изучению свойств  $ZnCo_2O_4$  [22-26], остается ряд нерешенных вопросов. В частности, недостаточно систематизированы данные о влиянии соотношения прекурсоров цинка и кобальта на морфологию и структурные свойства

образцов. В большинстве работ основное внимание уделяется получению отдельных морфологий без детального анализа механизмов формирования структур в зависимости от стехиометрии. Между тем именно соотношение  $Zn:Co$  определяет динамику и кинетику процессов нуклеации, кристаллизации и роста, а, следовательно, и конечные характеристики материала.

Более того, в литературе сравнительно мало исследований, в которых сопоставлялись бы результаты электронно-микроскопического анализа, энергодисперсионной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии в контексте морфологии  $ZnCo_2O_4$ . Контроль элементного состава наноматериалов играет ключевую роль в проявлении их физико-химических свойств. В случае шпинельных оксидов, таких как  $ZnCo_2O_4$ , взаимодействие  $Zn:Co$  напрямую влияет на химическую структуру, проводимость, каталитическую активность и электрохимическую емкость [4, 6-8, 11, 15, 24, 25]. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), совмещенный со сканирующей электронной микроскопией (SEM), позволяет оперативно оценивать элементный состав синтезируемых структур и достоверно сопоставлять реальный состав заданному при синтезе. Представленное исследование направлено на восполнение этих пробелов.

В данной работе исследуется влияние молярного соотношения нитратов цинка и кобальта, а также их общей поверхности на морфологию  $ZnCo_2O_4$ , осажденного на никелевой пене. Особое внимание уделено влиянию состава ростового раствора на морфологию образцов, их фазовую чистоту, структурные параметры и элементный состав. Представленные результаты позволяют получить всестороннее представление о взаимосвязи между условиями синтеза и свойствами получаемых материалов. Показано, что изменение стехиометрии прекурсоров приводит к кардинальному изменению структуры частиц, в частности от наночастиц, нанонитей к нанолентам.

## Методы

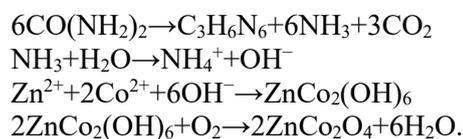
Структуры  $ZnCo_2O_4$  были выращены на никелевой пене гидротермальным методом. Перед синтезом никелевая пена проходила несколько стадий очистки. Никелевую пену сначала обрабатывали 3% раствором соляной кислоты в ультразвуковой ванне в течение 20

минут. Затем ее несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего обрабатывали в ацетоне в течение 10 минут, в этаноле в течение 10 минут, промывали дистиллированной водой и высушивали при 80 °C в сушильном шкафу. Для приготовления

основного раствора роста были использованы нитрат цинка  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich, США), нитрат кобальта (II)  $6$  - водный  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich, США) и мочевины  $CH_4N_2O$  (Sigma Aldrich, США) при различных молярных концентрациях. Молярные соотношения нитрата цинка и нитрата кобальта в водном растворе составляли 1:1, 1:10, 10:1. Концентрация мочевины варьировалась в зависимости от соотношения цинка к кобальту. Гидротермальный синтез проводили в автоклаве: раствор для роста переносили в автоклав с вертикально расположенной подложкой из никелевой пены. Автоклав герметично закрывали и помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до  $140^\circ C$ . В процессе синтеза автоклав выдерживали в муфельной печи при температуре  $140^\circ C$  в течение 4 часов. По истечении времени синтеза автоклав охлаждали до комнатной температуры. Затем подложку из никелевой пены с образцом обрабатывали в ультразвуковой ванне,

несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления материала, сформировавшегося в объеме, и высушивали на воздухе при температуре  $80^\circ C$ .

Химические реакции, происходящие при гидротермальном синтезе образцов  $Ni-ZnCo_2O_4$ , можно описать следующими уравнениями [27]:



В данной работе рассмотрена серия из шести типов образцов: #1 -  $NZn40mM - NCo40mM$ ,  $100mM$  мочевины, #2 -  $NZn60mM - NCo60mM$ ,  $150mM$  мочевины, #3 -  $NZn40mM - NCo400mM$ ,  $100mM$  мочевины, #4 -  $NZn60mM - NCo600mM$ , мочевины  $150mM$ , #5 -  $NZn400mM - NCo40mM$ , мочевины  $100mM$ , #6 -  $NZn600mM - NCo60mM$ , мочевины  $150mM$ .

## Результаты и обсуждение

Исследование морфологии всех синтезированных образцов с помощью электронного сканирующего микроскопа (JEOL, JSM-6490 LA) показало, что при эквимольном соотношении компонентов раствора растут тонкие наностержни толщиной в несколько десятков нанометров и длиной в несколько микрометров (рис. 1 а, б).

При увеличении содержания реагентов от  $40:40 mM$  (#1) до  $60:60 mM$  (#2) наблюдается увеличение степени уплотнения структур и их объемности, что свидетельствует о равномерном росте при более высоких концентрациях при сохранении баланса катионов. Замечено, что при преобладании молярной концентрации нитрата кобальта над нитратом цинка в растворе образуются нановолокна  $ZnCo_2O_4$  (рис. 1 с, d). При молярном преобладании в растворе нитрата цинка над нитратом кобальта формируются структуры в виде лент и пластин (рис. 1 е, f). Такая морфология может быть обусловлена продолжительным влиянием  $Zn^{2+}$  на кинетику роста кристаллов, способствуя анизотропному удлинению вдоль определенных кристаллографических граней.

ЭДС-анализ трех типов образцов  $ZnCo_2O_4$ , выращенных гидротермальным методом на никелевой пене при различных соотношениях прекурсоров цинка и кобальта (#2, #4 and #6), представлен на рисунке 2. Все спектры обладают четкими пиками, соответствующими цинку (Zn),

кобальту (Co) и кислороду (O). Отсутствуют дополнительные пики указывает на высокую чистоту синтезированных образцов.

На рисунке 2а (образец #2) наблюдаются интенсивные пики Zn  $K\alpha$  ( $\sim 1.0$  кэВ и  $\sim 8.6$  кэВ), Co  $K\alpha$  ( $\sim 7.0$  кэВ) и O  $K\alpha$  ( $\sim 0.5$  кэВ). Количественный анализ показывает атомное соотношение Zn:Co  $\approx 1:1.05$ , что очень близко к заданному в растворе (1:1), что свидетельствует о высокой точности стехиометрии при сбалансированном контроле прекурсоров. Отношение O к сумме металлов близко к 4:3, что согласуется с формулой  $ZnCo_2O_4$ . Образец #4 (Zn:Co = 1:10 в растворе) характеризуется значительно более интенсивным пиком кобальта по сравнению с цинком (рисунок 2б). Количественный анализ дает атомное соотношение Zn:Co  $\approx 1:9.8$ , что хорошо соответствует исходному соотношению 1:10. Незначительное отклонение может быть связано с кинетикой нуклеации и различной растворимостью гидроксидов  $Zn^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в щелочной среде, образующейся гидролизом мочевины. Тем не менее, сохраняется высокая воспроизводимость соотношения даже при значительном избытке кобальта. Отклонения составляют менее 5%, что обеспечивает хорошую воспроизводимость и контролируемость гидротермального процесса. В спектре образца #6 (Zn:Co = 10:1 в растворе) доминирует пик цинка, интенсивность пика кобальта снижается (рисунок 2с). Атомное соотношение Zn:Co в данном случае

составило приблизительно 9.7:1, что также близко к соотношению основных компонентов раствора (10:1). Во всех трех спектрах отсутствуют выраженные пики углерода, несмотря на использование мочевины в качестве реагента. Это связано с термическим разложением

мочевины, происходящем при гидротермальном синтезе, с образованием  $CO_2$  и  $NH_3$ , которые удаляются из системы. Незначительное присутствие никеля обусловлено использованием никелевой пены в качестве подложек.

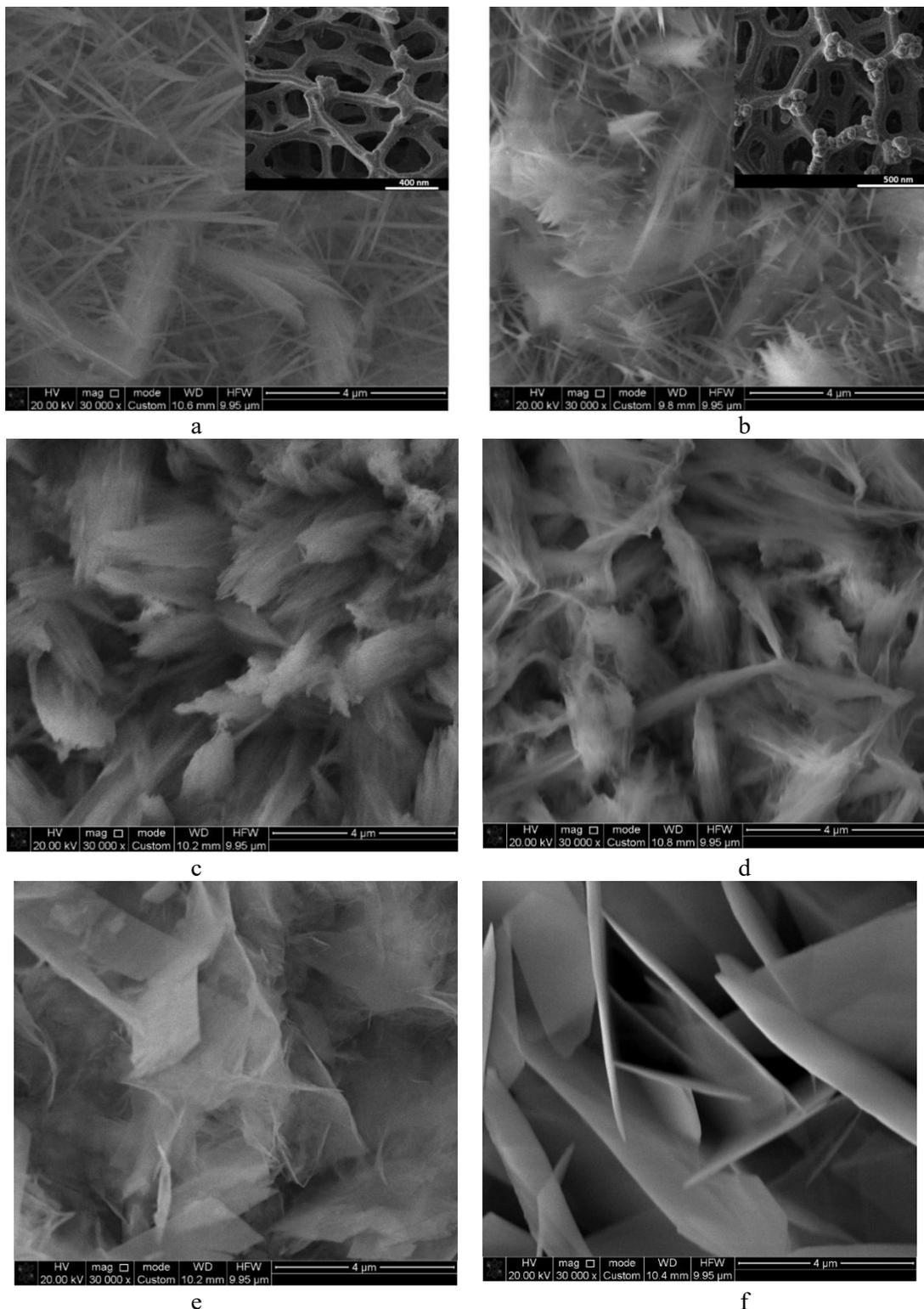


Рисунок 1 – SEM образцов  $ZnCo_2O_4$ : a – #1, b – #2, c – #3, d – #4, e – #5, f – #6

Рентгеноструктурный анализ (XRD) был проведен для образцов  $ZnCo_2O_4$ , выращенных гидротермальным методом на подложке из никелевой пены с различным молярным соотношением прекурсоров  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  на дифрактометре PANalitical X'pert MPD PRO. Для анализа были собраны материалы, образующиеся в объеме ростового раствора при синтезе рассмотренных образцов, чтобы избежать на дифракционных спектрах преобладания рефлексов от никеля. На рисунке 3 представлены дифрактограммы образцов #4

(NZn60mM – NCo600mM, 150 mM мочевины) и #6 (NZn600mM – NCo60mM, 150 mM мочевины). У обоих образцов наблюдаются интенсивные рефлексы, соответствующие кристаллической фазе шпинели  $ZnCo_2O_4$ , хорошо согласующиеся с табличными данными (карта JCPDS № 00-023-1390). Основные пики регистрируются при  $2\theta \approx 31.22^\circ, 36.8^\circ, 38.49^\circ, 44.74^\circ, 59.28^\circ, 65.2^\circ$  и  $68.53^\circ$ , что соответствует плоскостям (220), (311), (222), (400), (511), (440) and (531) соответственно.

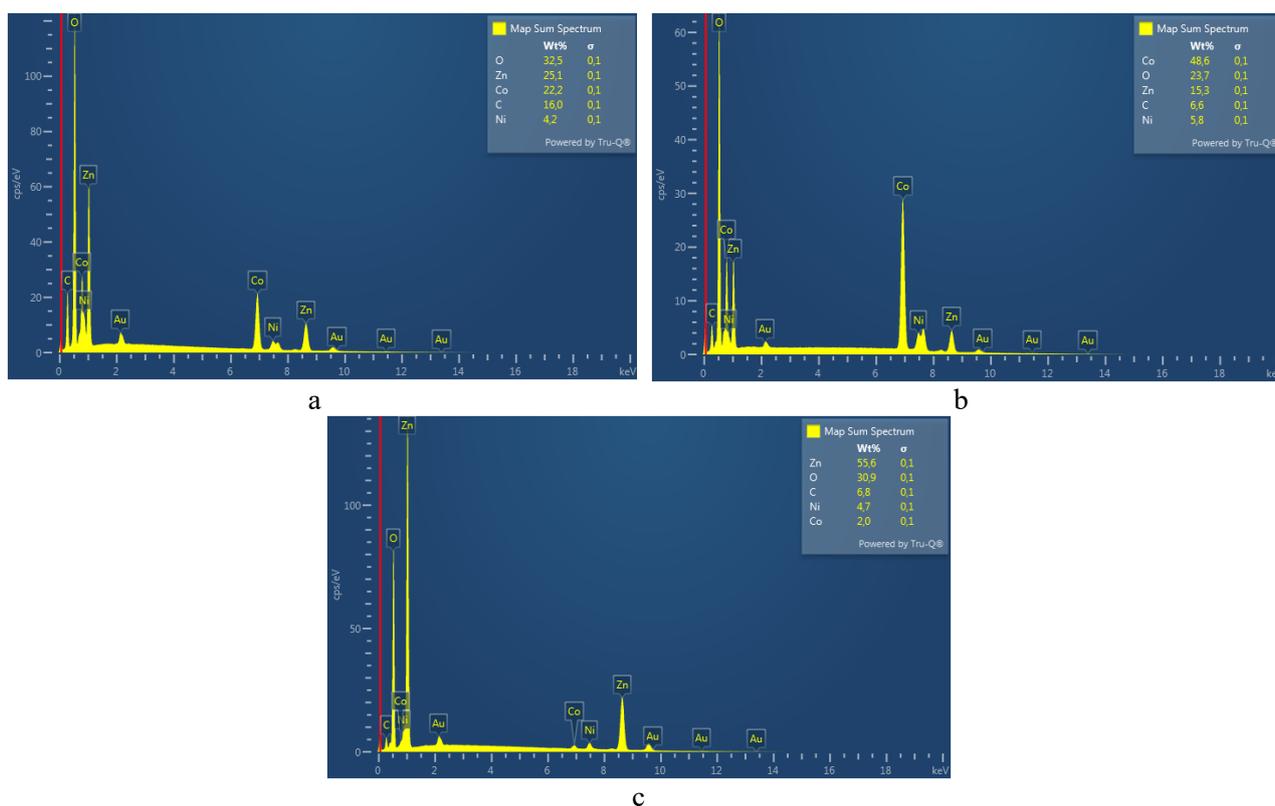


Рисунок 2 – EDS спектры: (а) образец #2, (б) образец #4 и (с) образец #6

Эти пики характеризуются узкой полушириной, что указывает на высокую степень кристалличности полученных наноструктур.

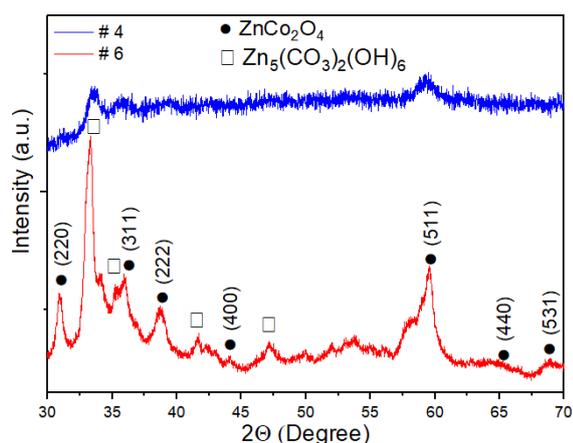
Пики дифракции при углах  $33.28, 36.19, 41.44$  и  $46.69$  указывают на присутствие фазы  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  - гидроцинкит (карта JCPDS 00-019-1458) в качестве побочного продукта гидротермального синтеза в образцах. Сравнительный анализ образцов #4 и #6 выявил, что при высоком содержании цинка (образец #6) интенсивность пиков  $ZnCo_2O_4$  выше, чем в образце с высоким содержанием кобальта (#4). Это может указывать на более развитую кристаллическую структуру или больший объем сформировавшейся шпинельной фазы при избытке цинка в ростовом растворе. В образце #4

наблюдается небольшое уширение пиков, что может свидетельствовать о меньшем размере кристаллитов или большей концентрации дефектов в кристаллической решетке.

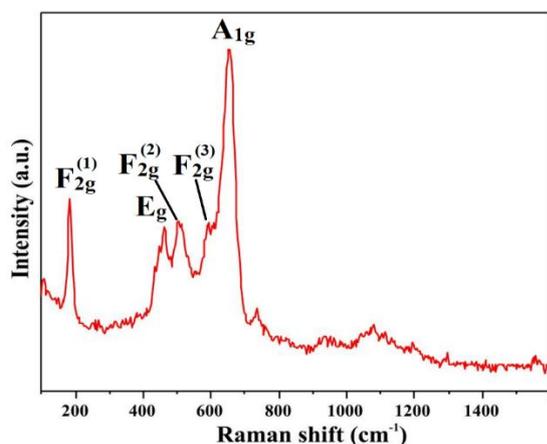
Для детального исследования структуры и фазового состава синтезированных образцов  $ZnCo_2O_4$ , выращенных гидротермальным методом на подложке из никелевой пены, был проведен анализ методом рамановской спектроскопии. В качестве примера на рисунке 4 представлен спектр образца #2 (NZn60mM – NCo60mM, 150mM мочевины).

В спектре четко идентифицируются характерные пики шпинельной фазы  $ZnCo_2O_4$ , согласующиеся с литературными данными:  $F_{2g}^{(1)}$ ,

$F_{2g}^{(2)}$ ,  $E_g$ ,  $F_{2g}^{(3)}$  и  $A_{1g}$  [28]. В низкочастотной области пик при  $188.3 \text{ см}^{-1}$  обусловлен колебательной модой кислорода  $F_{2g}^{(1)}$  в октаэдрических узлах. Полосы на спектрах комбинационного рассеянного (КР) при 476.6, 516.4 и  $614.4 \text{ см}^{-1}$  относятся к симметричным фоннным модам  $E_g$ ,  $F_{2g}^{(2)}$  и  $F_{2g}^{(3)}$ , связанным с Co-O и валентными колебаниям кислорода Zn-O в тетраэдрических и октаэдрических позициях соответственно, что указывает на наличие упорядоченной кристаллической структуры.



**Рисунок 3** – XRD анализ образцов  $ZnCo_2O_4$  #4 и #6



**Рисунок 4** – Рамановский спектр  $ZnCo_2O_4$  образца #2

Основной интенсивный пик при  $\sim 694 \text{ см}^{-1}$  соответствует моде колебания of Zn-O-Co симметричного растяжения  $A_{1g}$  в тетраэдрических позициях, которое является диагностическим для шпинелей типа  $AB_2O_4$ . Наличие этих мод подтверждает формирование хорошо кристаллизованной фазы  $ZnCo_2O_4$ . Незначительное уширение пиков в спектре может

быть связано с нанокристаллической природой материала и наличием структурных дефектов, что согласуется с условиями гидротермального роста. Кроме того, отсутствие дополнительных пиков, характерных для оксидов кобальта ( $Co_3O_4$ ) или оксида цинка ( $ZnO$ ), свидетельствует о высокой фазовой чистоте образца.

Рамановская спектроскопия подтвердила образование однофазной шпинельной структуры  $ZnCo_2O_4$  в образце #2. Высокая интенсивность и отчетливость пиков указывают на хорошую кристалличность материала, а отсутствие примесных фаз согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты демонстрируют, что предложенный гидротермальный метод синтеза обеспечивает формирование чистой и хорошо упорядоченной фазы  $ZnCo_2O_4$  на подложке из никелевой пены.

### Заключение

Простым и экономичным гидротермальным методом синтезирована серия образцов  $ZnCo_2O_4$  различной морфологии: наностержни, нановолокна и пластины с использованием в качестве подложки никелевой пены. Исследовано влияние концентрации компонентов ростового раствора на морфологию, структурные и электрохимические свойства синтезированных образцов. Результаты рентгеноструктурного анализа показали наличие в исследуемых образцах рефлексов, характерных для кубической структуры шпинели  $ZnCo_2O_4$  ( $a = 8.0946 \text{ \AA}$ ; номер карты JCPDS 00-023-1390). Соотношение прекурсоров цинка и кобальта в ростовом растворе оказывает существенное влияние на степень кристалличности и относительную интенсивность дифракционных пиков. Отмечено, что избыток цинка (образец #6) способствует формированию более упорядоченной кристаллической структуры, тогда как избыток кобальта (образец #4) приводит к незначительному ухудшению кристалличности. Результаты ЭДС-анализа трех образцов  $ZnCo_2O_4$ , синтезированных с использованием различных молярных соединений Zn:Co, показали, что элементный состав полученных наноструктур с высокой точностью соответствует составу исходного ростового раствора. Во всех образцах отсутствуют примесные атомы, включая углерод и никель, что указывает на эффективность очистки и отсутствие примесей. Высокая чистота и контролируемость состава делают данный метод синтеза перспективным для применения в разработке электродных материалов, катализаторов и сенсоров. Таким образом, ЭДС-

анализ подтвердил, что гидротермальный синтез на никелевой пене позволяет получать чистые, стехиометрически контролируемые наноструктуры  $ZnCo_2O_4$  с заданными соотношениями компонентов.

Проведенное исследование показало, что морфология наноструктур  $ZnCo_2O_4$ , синтезированных гидротермальным методом на никелевой пене, сильно зависит от молярного соотношения Zn:Co и общей структуры прекурсоров. Полученные данные открывают возможности для

направленного контролируемого роста наноструктур  $ZnCo_2O_4$  под конкретные приложения в наносенсорике и катализе.

### Финансирование

Данное исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан, грант № AP26103537.

### Вклад авторов

**Ж.К. Калкозова:** концептуализация, курирование данных, формальный анализ, исследование, методология, валидация, визуализация, написание – первоначальный вариант. **Л.В. Гриценко:** курирование данных, формальный анализ, привлечение финансирования, исследование, администрирование проекта, ресурсы, научное руководство, валидация, написание – первоначальный вариант, написание – проверка и редактирование. **Х.А. Абдуллин:** концептуализация, курирование данных, формальный анализ, исследование, методология, администрирование проекта, научное руководство, написание – проверка и редактирование. **Д.Т. Тастайбек:** формальный анализ, исследование, методология, валидация, визуализация, написание – первоначальный вариант, написание – проверка и редактирование. **С.Ю. Сарвадий:** курирование данных, методология, научное руководство, валидация, визуализация, написание – проверка и редактирование. **Ж.У. Палтушева:** формальный анализ, исследование, методология, написание – первоначальный вариант. **М.Б. Айтжанов:** курирование данных, формальный анализ, исследование, методология, валидация, визуализация, написание – первоначальный вариант.

### Литература References

- 1 Z. Zhao, Z. Deng, R. Zhang, A. Klamchuen, Y. He, M. Horprathum, J. Chang, L. Mi, M. Li, S. Wang, X. Fang, G. Meng, Sensitive and selective ozone sensor based on  $CuCo_2O_4$  synthesized by a facile solution combustion method, *Sensors and Actuators B: Chemical* **375**, 132912 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132912>
- 2 B. Palas, Catalytic performance of  $FeCo_2O_4$  spinel cobaltite for degradation of ethylparaben in a peroxymonosulfate activation process: Response surface optimization, reaction kinetics and cost estimation, *Journal of Molecular Structure* **1322**, 140340 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140340>
- 3 C. Wang, Z. Liu, Y. Sun, X. Liu, Y. Wang, J. Liu, Honeycomb-like  $MgCo_2O_4@ZnCo$  layered double hydroxide as novel electrode material for high-performance all-solid-state supercapacitors, *Applied Surface Science* **612**, 155661 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155661>
- 4 K. Divyarani, S. Sreenivasa, S. Kumar, A. Vinod, F. Alharethy, B.-H. Jeon, V.S. Anusuya Devi, P. Martis, L. Parashuram, Fabrication of a novel MOF template-derived  $ZnCo_2O_4$  composite for the non-enzymatic electrochemical detection of glucose, *Results in Chemistry* **8**, 101604 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101604>
- 5 X. Chu, L. Lv, L. Yin, B. Liu, W. Ren, H. Chen, P. Zhang, L. Du, G. Cui, Ultrasensitive room temperature sensor for exhaled ammonia based on bimetallic MOF derived  $ZnCo_2O_4/Co_3O_4$  nanocomposite, *Chemical Engineering Journal* **515**, 163488 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.163488>
- 6 T. Jothilakshmi, N. Sivakumar,  $ZnCo_2O_4$ -decorated porous activated carbon derived from kaffir lime peel as an electrode for asymmetric supercapacitor applications, *Diamond and Related Materials* **157**, 112594 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112594>
- 7 N. Tiwari, S. Kadam, S. Kulkarni, Synthesis and characterization of  $ZnCo_2O_4$  electrode for high-performance supercapacitor application, *Materials Letters* **298**, 130039 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130039>
- 8 S. Vadivel, Electrochemical enhancement via  $ZnCo_2O_4/MoS_2/rGO$  heterostructures for sustainable energy storage, *Diamond and Related Materials* **159**, 112733 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112733>
- 9 H. Long, A. Harley-Trochimczyk, S. Cheng, H. Hu, W. S. Chi, A. Rao, C. Carraro, T. Shi, Z. Tang, R. Maboudian, Nanowire-Assembled Hierarchical  $ZnCo_2O_4$  Microstructure Integrated with a Low-Power Microheater for Highly Sensitive Formaldehyde Detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 31764–31771 (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11054>
- 10 Y. Shuai, W. Peng, Q. Tang, W. Shen, High-performance formaldehyde gas sensor based on flower-like  $ZnCo_2O_4/In_2O_3$  heterostructures, *Sensors and Actuators B: Chemical* **442**, 138112 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.138112>

- 11 T. Shen, Y. Zhou, D. Wu, H. He, A. Xie, S. Luo, MOF derived ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@nitrogen-doped carbon as an electrochemical sensor for simultaneous detection of acetaminophen and p-aminophenol, *Diamond and Related Materials* **149**, 111593 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111593>
- 12 X. Zhou, Z. Ying, X. Ma, W. Sheng, X. Zheng, A formaldehyde gas sensor based on Ag-decorated ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FF composite, *Chemical Physics Letters* **842**, 141211 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2024.141211>
- 13 M.A. Yewale, S.V. Desarada, A.M. Teli, K.B. Chavan, P.J. Morankar, D. Kil Shin, S.T. Choi, Synthesis of the ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Positive Electrode Using a Urea-Assisted Hydrothermal Approach for Supercapacitor Applications, *Energy & Fuels* **39**(4), 2281-2293 (2025). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04412>
- 14 D.B. Tolubayeva, L.V. Gritsenko, Effect of the morphology of zinc oxide layers on the electrochemical properties of biosensors, *Recent Contributions to Physics* **4** (83), 29-37 (2022). <https://bph.kaznu.kz/index.php/zhuzhu/article/view/1605/1603>
- 15 N. Alomayrah, M. Ikram, S. Zulfiqar, S. Alomairy, M.S. Al-Buriahi, I. Shakir, M.F. Warsi, E.W. Cochran, Fabrication of a highly efficient CuO/ ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs ternary composite for photocatalytic degradation of hazardous pollutants, *RSC Advances* **14**, 24874-24897 (2024). <https://doi.org/10.1039/d4ra04395b>
- 16 L.V. Podrezova, V. Cauda, S. Stassi, G. Cicero, Kh. A. Abdullin, B. E. Alpysbaeva, Properties of ZnO nanorods grown by hydrothermal synthesis on conductive layers, *Crystal Research and Technology* **49**, 599-605 (2014). <https://doi.org/10.1002/crat.201300372>
- 17 C. Ottone, V.F. Rivera, M. Fontana, K. Bejtka, B. Onida, V. Cauda, Ultralong and Mesoporous ZnO and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oriented Nanowires Obtained by Template-assisted Hydrothermal Approach, *Journal of Materials Science & Technology* **30**, 1167-1173 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.11.005>
- 18 Zh.U. Paltusheva, Y.Y. Kedruk, L.V. Gritsenko, M.A. Tulegenova, V. Syritski, Kh.A. Abdullin, The influence of synthesis parameters and thermal treatment on the optical and structural properties of zinc oxide-based nanomaterials, *Physical Sciences and Technology* **11**, 49-57 (2024). <https://doi.org/10.26577/phst2024v11i1a6>
- 19 Y.Y. Kedruk, A. Contestabile, J. Zeng, M. Fontana, M. Laurenti, L.V. Gritsenko, G. Cicero., C.F. Pirri, K.A. Abdullin, Morphology Effects on Electro- and Photo-Catalytic Properties of Zinc Oxide Nanostructures, *Nanomaterials* **13**, 2527 (2023). <https://doi.org/10.3390/nano13182527>
- 20 P.B. Reddy, D.P. Pabba, F.M.A. Alzahrani, M.S. Al-Buriahi, N.S. Alsaiari, K.S. Kumar, B. Sondezi, S.-H. Park, In-situ synthesis of binder-free hexagonal plate-like micro-structured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vertically grown on Ni foam with superior intercalation pseudocapacitance for high-performance supercapacitors, *Materials Science in Semiconductor Processing* **199**, 109884 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109884>
- 21 T. Wu, K. He, Z.-Y. Zhang, J.-M. Wu, Electrochemical performance of molten salt derived Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Ni foam in supercapacitors: The effect of water content in salt, *Journal of Alloys and Compounds* **1038**, 182851 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182851>
- 22 M. Ebrahimi, V. Soleimani, M. Ghasemi, M. Nekoeinia, A. Mokhtari, Effects of graphene quantum dots on microstructure, optical and gas sensing properties of coral-like ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Physica B: Condensed Matter* **650**, 414439 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414439>
- 23 B. Maji, P. Dash, Investigation into the enhanced gas sensing performance for CH<sub>4</sub>: Comparative study of MOF-derived and traditionally synthesized ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> flower based composite, *Sensors and Actuators B: Chemical* **403**, 135182 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.135182>
- 24 M. Ebrahimir, I. Kazeminezhad, A. Rahimi, Atefeh Rahimi, In situ hydrothermal synthesis of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite: Structural, optical, electrochemical properties and photocatalytic performance under visible light, *Optik* **312**, 171976 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2024.171976>
- 25 E.T. Bekele, Y.D. Sintayehu, B.A. Gonfa, F.K. Sabir, M.K. Shumete, C.R. Ravikumar, N. Kumar, H.C.A. Murthy, Green synthesis of ternary ZnO/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites using Ricinus communis leaf extract for the electrochemical sensing of sulfamethoxazole, *Inorganic Chemistry Communications* **160**, 111964 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111964>
- 26 P. Rani, S. Rohilla, A.S. Verma, Facile synthesis of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts for the water-gas shift reaction of waste-derived syngas: Critical role of the yolk-shell structure, *Materials Today: Proceedings*, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.11.153>
- 27 D. Xinxin, L. Kaili, X. Yan, Y. Mengting, G. Ting, W. Jun, Nonenzymatic electrochemical glucose biosensor constructed by NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ppy nanowires on nickel foam substrate, *Sensors & Actuators B Chemical* **292**, 121-128 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.107>
- 28 X. Wang, J. Xu, X. Yu, K. Xue, J. Yu, X. Zhao, Structural evidence of secondary phase segregation from the Raman vibrational modes in Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O (<math>x < 0.6</math>), *Applied Physics Letters* **91**, 031908 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2759272>

**История статьи:** поступила: 20 августа 2025; принята: 20 января 2026.

**Мақала тарихы:** түсті: 20 тамыз 2025; қабылданды: 20 қаңтар 2026.

**Article history:** received: 20 August 2026; accepted: 20 January 2026.

**Информация об авторах:**

1. **Калкозова Жанар Каниевна** – к.ф.-м.н., ассоц. профессор, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, e-mail: [zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz](mailto:zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz)
2. **Гриценко Леся Владимировна** (автор-корреспондент) – PhD, ассоц. проф., Satbayev University, Алматы, Казахстан, e-mail: [l.gritsenko@satbayev.university](mailto:l.gritsenko@satbayev.university)
3. **Абдуллин Хабибулла Абдуллаевич** – д.ф.-м.н., проф., Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, e-mail: [kh.abdullin@physics.kz](mailto:kh.abdullin@physics.kz)
4. **Тастайбек Динара Темирхановна** – докторант PhD, Satbayev University, Алматы, Казахстан, e-mail: [dinaratastaibek@yandex.ru](mailto:dinaratastaibek@yandex.ru)
5. **Сарвадий Сергей Юрьевич** – Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия, e-mail: [sarvadiy15@mail.ru](mailto:sarvadiy15@mail.ru)
6. **Палтушева Жания Уразгалиевна** - PhD, Satbayev University, Алматы, Казахстан, e-mail: [zhaniya.paltusheva@gmail.com](mailto:zhaniya.paltusheva@gmail.com)
7. **Айтжанов Мәди Бауыржанович** - ст. преп., Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, e-mail: [madi.aitzhanov@mail.ru](mailto:madi.aitzhanov@mail.ru)

**Авторлар туралы ақпарат:**

1. **Жанар Қалқозова** – ф.-м.ғ.к., доцент. ҚазҰУ профессоры. әл-Фараби, Алматы, Қазақстан, e-mail: [zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz](mailto:zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz)
2. **Леся Гриценко** (автор-корреспондент) – PhD, доц. проф., Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан, e-mail: [l.gritsenko@satbayev.university](mailto:l.gritsenko@satbayev.university)
3. **Хабиболла Абдуллаұлы** – физика-математика ғылымдарының докторы, ҚазҰУ профессоры. Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан, e-mail: [kh.abdullin@physics.kz](mailto:kh.abdullin@physics.kz)
4. **Динара Тастайбек** – PhD докторы, Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан, e-mail: [dinaratastaibek@yandex.ru](mailto:dinaratastaibek@yandex.ru)
5. **Сергей Сарвадий** – Н.Н. Семенов атындағы Ресей ғылым академиясының Химиялық физика федералды ғылыми орталығы, Мәскеу, Ресей, e-mail: [sarvadiy15@mail.ru](mailto:sarvadiy15@mail.ru)
6. **Жания Палтушева** – PhD, Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан, e-mail: [zhaniya.paltusheva@gmail.com](mailto:zhaniya.paltusheva@gmail.com)
7. **Мәди Айтжанов** – әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің аға оқытушысы, Алматы, Қазақстан, e-mail: [madi.aitzhanov@mail.ru](mailto:madi.aitzhanov@mail.ru)

**Information about authors:**

1. **Zhanar Kalkozova** – Ph.D., assoc. Prof., Kazakh National University, al-Farabi, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz](mailto:zhanar.kalkozova@kaznu.edu.kz)
2. **Lesya Gritsenko** (corresponding author) – PhD, assoc. Prof., Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [l.gritsenko@satbayev.university](mailto:l.gritsenko@satbayev.university)
3. **Khabibulla Abdullin** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Kazakh National University, al-Farabi, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [kh.abdullin@physics.kz](mailto:kh.abdullin@physics.kz)
4. **Dinara Tastaibek** – PhD student, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [dinaratastaibek@yandex.ru](mailto:dinaratastaibek@yandex.ru)
5. **Sergey Sarvadii** – N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: [sarvadiy15@mail.ru](mailto:sarvadiy15@mail.ru)
6. **Zhaniya Paltusheva** - PhD, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [zhaniya.paltusheva@gmail.com](mailto:zhaniya.paltusheva@gmail.com)
7. **Madi Aitzhanov** – senior lecturer, Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [madi.aitzhanov@mail.ru](mailto:madi.aitzhanov@mail.ru)