

Міністерство освіти і науки України  
Державний вищий навчальний заклад  
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

КАЧМАР АНДРІЙ ІГОРОВИЧ

УДК 621.317.31:544.6.018.2-022.532:661.222

## ДИСЕРТАЦІЯ

### МЕХАНІЗМИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВІ НАНОКОМПОЗИТІВ ВУГЛЕЦЬ/ОКСИДИ І СУЛЬФІДИ МЕТАЛІВ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  
\_\_\_\_\_ Качмар А. І.

**Науковий керівник:**  
доктор фізико-математичних наук,  
професор Будзуляк Іван Михайлович

Івано-Франківськ – 2019

## АНОТАЦІЯ

Качмар А. І. Механізми накопичення заряду електрохімічними системами на основі наноккомпозитів вуглець/оксиди і сульфід металів.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2019.

Проведені комплексні експериментальні дослідження та відповідні теоретичні розрахунки дали можливість встановити природу і закономірності накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих з використанням електродних матеріалів на основі  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  та наноккомпозитів  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$ .

З аналізу впливу на структурно-морфологічні властивості пористого вуглецевого матеріалу, умов синтезу та режимів його модифікації встановлено, що для матеріалу, отриманого за умови хімічної активації ортофосфорною кислотою, величина питомої площі поверхні становить  $950 \text{ м}^2/\text{г}$ , водночас, додаткова обробка ультразвуком викликає колапс частини пор та зменшення величини  $S_{\text{ВЕТ}}$  на 8%. Крім того, додаткова активація азотною кислотою викликає різке збільшення величини питомої площі поверхні до  $1660 \text{ м}^2/\text{г}$ . Також з'ясовано, що питомий об'єм як мікро- так і мезопор у вуглецевих матеріалах, отриманих за умови додаткової хімічної активації азотною кислотою, збільшується на 30%.

Значення питомої площі поверхні напряму пов'язане з ємністю електродних матеріалів. Максимальні значення питомої ємності зафіксовано для випадку вуглецевих матеріалів, отриманих за умови застосування як ультразвукової обробки так і додаткової активації азотною кислотою –  $175\text{-}200 \text{ Ф/г}$  при величинах розрядних струмів  $10\text{-}200 \text{ мА}$ . Матеріали, отримані за умови хімічної активації в ортофосфорній кислоті характеризуються відносно

меншими значеннями питомої ємності, проте є стабільнішими при зростанні струму заряд/розряду.

Для вуглецевих матеріалів, які пройшли лужну активацію гідроксидом натрію встановлено, що збільшення температури активації від 600 до 900°C викликає монотонне зменшення величини питомої площі поверхні від 1056 до 802 м<sup>2</sup>/г, причому основним фактором впливу є зменшення відносного вмісту мікропор.

Показано, що єдиним механізмом накопичення заряду для конденсаторів на основі лужно-активованих матеріалів є процеси перезарядки подвійного електричного шару без участі редокс-реакцій. Питома ємність при гальваностатичних умовах зафіксована для вуглецевого матеріалу, карбонізованого при 900°C та активованого при 600°C, становить близько 140 Ф/г, причому спостерігається її зміна на 7%, при рості струму розряду в діапазоні 10-200 мА. Для матеріалу активованого при температурі 900°C зміна питомої ємності становить 20%, при рості струму розряду в цьому ж діапазоні.

Для вуглецевих матеріалів, які карбонізувалися при температурах 600 та 900°C з одно- та дворазовою активацією гідроксидом натрію при температурі 600°C й різним масовим співвідношенням вихідний матеріал/активаційний агент і з додатковим легуванням азотом на основі побудови Мотта-Шотткі встановлено положення потенціалу плоских зон та концентрації носіїв струму. Зразки, які були отримані при температурі карбонізації 600°C та 900°C і піддавалися двократній активації, за умови відношення мас вугілля та активатора 1:0,75, характеризуються найвищою концентрацією носіїв у поєднанні з відносно високим значенням потенціалу плоских зон, що вказує на їх потенційну придатність до застосувань в електрохімічних пристроях накопичення енергії.

Максимальне значення ємності (розраховане як з циклу гальваностатичного заряду-розряду, так і вольтамперометрії) спостерігалось для зразків з низьким відносним вкладом ємності подвійного шару, що свідчить про наявність псевдоємності. Встановлено, що при збільшенні

масового співвідношення між активатором та матеріалом збільшується внесок фарадеївської ємності для одноразово активованих зразків. Повторення процедури активації призводить до зниження дифузійно-керованої ємності, викликаної сорбованими азотними групами на поверхні частинок вуглецю. Максимальні значення питомої ємності для вуглеців, отриманих карбонізацією сировини при 600°C і 900°C становлять близько 100 і 120 Ф/г, відповідно. Зміна концентрації активаційного агента і кількість процедур активації дозволяють контролювати питому площу поверхні і відносний вміст мікро- та мезопор в структурі та прогнозувати внески ємності подвійного шару і дифузійно-контрольованої окисно-відновної складової до загальної питомої ємності мікропористого вуглецю.

В роботі описано кристалічну структуру, морфологію та електричні властивості оксиду та сульфїду молібдену та комплексів на основі оксид/сульфід молібдену та вуглець/оксид графену, які отримувались низькотемпературним гідротермальним синтезом при різному масовому співвідношенні вихідних матеріалів. З'ясовано, що питома електропровідність композиційних матеріалів, є на порядок вища, в порівнянні з чистим  $\text{MoO}_2$ , та дозволяє ефективно використовувати окисно-відновну складову питомої ємності  $\text{MoO}_2$  при створенні гібридних електрохімічних систем. Значення питомої ємності композиту  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2), розрахована з даних гальваностатичного циклу при густині струму 1 А/г, досягає 395 Ф/г, а за умови потенціодинамічного циклювання – 230 Ф/г при швидкості сканування 0,5 мВ/с. Аналогічні результати спостерігаються для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  з масовим співвідношенням компонентів 1:1. Після ретельного аналізу даних, отриманих для електрохімічних систем на основі композитів  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  та  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  у водному електролітичному середовищі, запропоновано схему можливих механізмів окисно-відновних реакцій для цих зразків. Розраховано значення коефіцієнта дифузії, які становлять  $1,3 \cdot 10^{-12}$  і  $4,1 \cdot 10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  для матеріалів  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  з співвідношенням компонентів 1:1 і 1:2, відповідно.



Для матеріалів систем MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/rGO та MoS<sub>2</sub>/Carbon при аналізі даних гальваностатичного та потенціодинамічного циклювання розрахована максимальна розрядна ємність для випадку композиту MoS<sub>2</sub>/Carbon (порядку 200 Ф/г). Окрім того, саме цей матеріал характеризується порівняно найменшою швидкістю спаду ємності з ростом струму розряду чи ростом швидкості сканування потенціалу.

**Ключові слова:** пористий вуглецевий матеріал, відновлений оксид графену, оксид молібдену, сульфід молібдену, питома ємність, питома площа поверхні, гібридний електрохімічний конденсатор.

## ABSTRACT

Kachmar A. I. Charge storage mechanisms of electrochemical systems based on metal oxides or sulfides and carbon nanocomposite materials.

The dissertation for the Candidate degree in Physics and Mathematics. Specialty 01.04.18 – Physics and Chemistry of a surface. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

The conducted experimental investigations and relevant theoretical calculations made it possible to establish the nature and general patterns of charge accumulation in electrochemical systems that are formed using electrode materials based on  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  nanocomposite materials.

Analyzing the influence of synthesis conditions and modification modes of porous carbon material it has been established that the value of specific surface area for the material, obtained under the condition of chemical activation by orthophosphoric acid is  $950 \text{ m}^2/\text{g}$ . At the same time, additional ultrasound treatment causes part of the pores to collapse and the decrease in SBET by 8%. Moreover, additional activation with nitric acid causes a sharp increase in the value of specific surface area up to  $1660 \text{ m}^2/\text{g}$ . It has been also found that the specific volume of both micro- and mesopores in carbon materials obtained by additional chemical activation with nitric acid increases by 30%.

The value of the specific surface area is directly related to the capacitance of the electrode materials. The maximum values of the specific capacitance were obtained for the case of carbon materials obtained by both ultrasonic treatment and additional activation with nitric acid. It equals to  $175\text{-}200 \text{ F/g}$  at values of discharge current of  $10\text{-}200 \text{ mA}$ . The materials obtained by chemical activation with orthophosphoric acid are characterized by relatively lower values of specific capacitance, but they are more stable with charge/discharge current increasing.

It has been established for alkali-activated with sodium hydroxide carbon materials, that the increase in activation temperature from  $600$  to  $900^\circ\text{C}$  causes a

monotonous decrease in the specific surface area from 1056 to 802 m<sup>2</sup>/g. The main factor of influence is the decrease in the relative micropores content.

It is shown that the only mechanism of charge accumulation for capacitors based on alkali-activated materials is the recharge processes of the electric double layer without the participation of redox reactions. According to galvanostatic data the value of specific capacitance for carbon material, carbonized at 900°C and activated at 600°C is about 140 F/g. There is a change in the value of specific capacitance by 7% with the increase in discharge current in the range of 10-200 mA. There is a change in the specific capacitance by 20% for a material activated at a temperature of 900°C with the increase in the discharge current in the same range.

Based on Mott-Schottky plot for carbon materials that were carbonized at 600 and 900°C with single and double activation with sodium hydroxide at 600°C and different mass ratio precursor/activating agent and with additional nitrogen doping the position of the flat zones potential and concentration of charge carriers have been established. The samples carbonized at the temperature of 600°C and 900°C and double activated at a mass ratio of carbon material and activating agent of 1:0.75 are characterized by the highest concentration of charge carriers in combination with a relatively high value of the flat zones potential, indicating their potential suitability for use in electrochemical energy storage devices.

The maximum value of the capacitance (calculated from both the galvanostatic charge-discharge cycle and the cyclic voltammetry) was observed for samples with a low relative contribution of the double-layer capacitance. This indicates the presence of pseudocapacitance. It has been established that with increasing mass ratio between activating agent and carbon material, the contribution of Faraday capacitance for single activated samples increases. Repeating the activation procedure leads to a decrease in the diffusion-controlled capacitance caused by the adsorbed nitrogen groups on the surface of the carbon particles. The maximum values of the specific capacitance for carbon materials

obtained by carbonization of raw materials at 600°C and 900°C are about 100 and 120 F/g, respectively. Changing the concentration of the activating agent and the number of activation procedures allow controlling the specific surface area and the relative content of micro- and mesopores in the structure and predicting the contributions of the double-layer capacitance and the diffusion-controlled redox component to the total specific capacitance of microporous carbon material.

The crystalline structure, morphology and electrical properties of molybdenum oxide and sulfide and molybdenum oxide/sulfide and carbon/graphene oxide complexes, which were obtained by low-temperature hydrothermal synthesis at different mass ratios of precursors, have been described. It has been found that the specific electrical conductivity of composite materials is an order of magnitude higher than that of pure MoO<sub>2</sub> and allows the efficient use of the redox component of MoO<sub>2</sub> specific capacitance in the composing of hybrid electrochemical systems. The specific capacitance value of MoO<sub>2</sub>/rGO (1:2) composite material calculated from the galvanostatic cycle data is 395 F/g at a current density of 1 A/g and in the case of potentiodynamic cycling – 230 F/g at a scan rate of 0.5 mV/s. Similar results were observed for MoO<sub>2</sub>/Carbon material with a mass components ratio of 1:1. After detailed analysis of the data obtained for electrochemical systems based on MoO<sub>2</sub>/Carbon and MoO<sub>2</sub>/rGO composite materials in aqueous electrolytic medium, a scheme of possible mechanisms of redox reactions for these samples has been proposed. Diffusion coefficient values of  $1.3 \cdot 10^{-12}$  and  $4.1 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s were calculated for MoO<sub>2</sub>/rGO materials with 1:1 and 1:2 ratios, respectively.

When analyzing the galvanostatic and potentiodynamic cycling data for the materials of the MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/rGO and MoS<sub>2</sub>/Carbon systems, the maximum discharge capacitance is observed for the case of MoS<sub>2</sub>/Carbon composite material (200 F/g). Moreover, this material is characterized by the relatively slowest rate of the capacitance decrease with discharge current increasing or scan rate increasing.

**Keywords:** porous carbon material, reduced graphene oxide, molybdenum oxide, molybdenum sulfide, specific capacitance, specific surface area, hybrid electrochemical capacitor.

### Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Hemiy O. M., Yablon L. S., Budzulyak I. M., Budzulyak S. I., Morushko O. V., Kachmar A. I. Electrochemical Properties of Nanocomposite Nanoporous Carbon/Nickel Hydroxide. *Journal of nano- and electronic physics*. 2016. Vol. 8 No 4(2), P. 04074-04079-5.
2. Rachiy B. I., Nykoliuk O. M., Budzulyak I. M., Kachmar A. I. Ultrasonic modification of carbon materials for electrochemical capacitors. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12 P. 79.
3. Yablon L. S., Budzulyak I. M., Morushko O. V., Ilnytsky R. V., Hemiy O. M., Kachmar A. I. Formation and properties of MoS<sub>2</sub>/C composite for Lithium Current Sources. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. Vol. 15, N. 4. P. 741-755.
4. Ostafiychuk B. K., Budzulyak I. M., Kachmar A. I., Tadeush O. H., Rachiy B. I., Lisovsky R. P., Merena R. I., Berkeshchuk M. V. Effect of Thermochemical Modification of Activated Carbon Materials on Specific Capacity of Electrochemical Capacitors *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2018. Vol. 16, N. 2, P. 303.
5. Boychuk V. M., Shyyko L. O., Kotsyubynsky V. O., Kachmar A. I. Structure and Morphology of MoS<sub>2</sub>/Carbon Nanocomposite Materials. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, N. 1, P. 63-68.
6. Nykoliuk M. O., Rachiy B. I., Budzulyak I. M., Kachmar A. I. Ultrasonic modification of carbon materials for nelectrochemical capacitors. *International research and practice conference: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2016): materials of conf.* (Lviv, 24-27 August 2016). Lviv, 2016. P. 203.
7. Ostafiychuk B. K., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Kachmar A. I., Lisovsky R. P., Mandzyuk V. I. Nanoporus carbon as electrode material for elektrochemical capacitors. *The 7<sup>th</sup> conference on functional and nanostructured materials (FNMA'17), The 7th international conference of physics of disordered systems (PDS'17): material of conf.* (Lviv & Yaremche, 25-29 September 2017). Lviv & Yaremche, 2017. P. 116.
8. Kachmar A. I., Nykoliuk M. O., Rachiy B. I., Budzulyak I. M., Ilnitsky R. V. The heating temperature influence of activated carbon on the capacitance of electrochemical capacitor. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI): material of conf.* (Yaremche, 15-20 May 2017). Yaremche, 2017. P. 116.
9. Kachmar A. I., Rachiy B. I., Budzuliak I. M. The influence of isothermal annealing on electrochemical properties of carbon materials. *International research and practice conference: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2018): materials of conf.* (Kyiv, 27-30 August, 2018). Kyiv, 2018. P. 391.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	13
ВСТУП .....	14
РОЗДІЛ I. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ .....	21
Вступ.....	21
1.1. Ємнісні та енергетичні параметри гібридних суперконденсаторів.....	22
1.2. Механізми накопичення заряду в гібридних електрохімічних системах .....	25
1.3. Гібридні електрохімічні конденсатори.....	39
1.4. Вуглецеві матеріали: будова, властивості, особливості отримання.....	45
1.5. Фазовий склад та структура нанодисперсних оксидів і сульфідів металів.....	50
1.5.1. Кристалічна структура оксиду молібдену.....	51
1.5.2. Дисульфід молібдену: кристалічна та електронна структура, електропровідність.....	54
1.5.3. Композити на основі 2H-MoS <sub>2</sub> та вуглецю.....	57
1.5.4. Композити на основі оксиду молібдену та вуглецевих наноматеріалів.....	60
1.6. Тип і склад електроліту для гібридних електрохімічних систем.....	61
РОЗДІЛ II. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	65
2.1. Способи отримання пористого вуглецевого матеріалу .....	65
2.2. Отримання оксиду графену та відновленого оксиду графену .....	67
2.3. Використання методу порометрії для дослідження морфології ультрадисперсних матеріалів.....	69
2.4. Дослідження фазового складу та структури X-променевим методом ..	78
2.5. Імпедансна спектроскопія гібридних електрохімічних систем .....	82
2.6. Окисно-відновні реакції на межі поділу електроліт/приповерхневий шар матеріалу .....	87
2.7. Формування електродів та відповідних гібридних електрохімічних систем.....	91
2.8. Дослідження морфологічних характеристик зразків за допомогою скануючої електронної мікроскопії.....	95

РОЗДІЛ III. СИНТЕЗ, МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЮ, ДОПОВАНОГО НІТРОГЕНОМ .....	102
Вступ.....	102
3.1. Отримання пористого вуглецевого матеріалу методом кислотної активації та його тестування в якості електродного матеріалу ПЕШ конденсаторів .....	103
3.2. Отримання пористого вуглецевого матеріалу методом лужної активації та його тестування в якості електродного матеріалу для ПЕШ конденсаторів .....	111
3.3. Особливості структури азотовмісних нанопористих вуглецевих матеріалів .....	119
РОЗДІЛ IV. УЛЬТРАДИСПЕРСНІ ОКСИДИ ТА СУЛЬФІДИ МОЛБДЕНУ ТА ТАКОЖ ЇХ КОМПОЗИТИ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОМАТЕРІАЛАМИ: ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ЕЛЕКТРОХІМІЯ .....	141
4.1. Композити $\text{MoO}_2$ /мезопористий вуглець та $\text{MoO}_2$ / відновлений оксид графену: отримання, морфологія, електрофізичні властивості .....	141
4.2. Електродні матеріали гідридних суперконденсаторів на основі композитів $\text{MoO}_2$ /мезопористий вуглець та $\text{MoO}_2$ /відновлений оксид графену .....	162
4.3. Композити $\text{MoS}_2$ /мезопористий вуглець та $\text{MoS}_2$ /відновлений оксид графену: отримання, морфологія, електрохімічні властивості .....	172
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	180
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	182
ДОДАТКИ.....	203



## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ПЕШ – подвійний електричний шар;  
ЕЕС – електрична еквівалентна схема;  
ЕІС – електрохімічна імпедансна спектроскопія;  
ЦВА – циклічна вольтамперометрія;  
НВМ – нанопористий вуглецевий матеріал;  
ЕК – електрохімічний конденсатор;  
СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;  
ГЕК – гібридний електрохімічний конденсатор;  
ВЕТ – метод Брунауера-Еммета-Теллера;  
DFT – теорія функціоналу густини;  
ЛІА – літій-йонний акумулятор;  
СФЕ – сталий фазовий елемент;  
ЕПТ – електронно-променева трубка.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Функціонування електрохімічних пристроїв накопичення електричної енергії базується на фізико-хімічних процесах, які відбуваються на межі розділу електрод/електроліт. Зокрема це заряд/розрядні процеси в подвійному електричному шарі (ПЕШ), редокс-реакції, псевдоємнісне накопичення заряду внаслідок наявності певних функціональних груп на розвинутій поверхні. Всі вони в тій чи іншій чи іншій мірі є відповідальними за величини питомих енергетичних і ємнісних характеристик відповідних пристроїв, тому надзвичайно важливим є отримання нових та модифікація наявних електродних матеріалів, які здатні забезпечити високі питомі енергії, потужності та ємності пристроїв генерування і накопичення енергії. Серед таких матеріалів, окрім нанопористого вуглецю, значний інтерес представляють оксиди й сульфідні перехідних металів, оскільки нанокompозити на їх основі дають змогу формувати гібридні суперконденсатори, питомі характеристики яких в декілька разів вищі за питомі характеристики класичних суперконденсаторів, які функціонують лише за рахунок процесів заряд/розряду ПЕШ.

Успішна еволюція гібридної системи визначається функціональними властивостями електродних матеріалів, зокрема, її електрохімічної реактивності (швидкої поверхневої редокс-реакції), електропровідності, площі поверхні, оскільки висока питома поверхня має вирішальне значення для величини питомої енергії, стабільної структури, що дозволяє зберігати високопродуктивні властивості при різних режимах заряд/розряду. Сьогодні найбільш перспективними напрямками для таких систем є використання ультратонких нестехіометричних оксидів та сульфідів перехідних металів або композитних матеріалів на основі різних вуглецевих наноструктур. Крім того, функціоналізований активований вуглець як і раніше є привабливим електродним матеріалом. Легування вуглецю азотом дозволяє покращити продуктивність суперконденсаторів завдяки фарадеївським процесам на азотовмісних функціональних групах та збільшенні поверхневої

гідрофільності. Псевдоємнісні властивості N-допінгованого вуглецю обумовлені утворенням нових валентних зв'язків у приповерхневому шарі матеріалу. Легування системи азотом може призвести до перетворення вуглецевого матеріалу в напівпровідник n-типу в результаті прямої заміни C на N. Найбільш ймовірним механізмом фарадеївських процесів на поверхні вуглецю з легованою домішкою є участь протонів та групи азоту чи піридинових азотних груп в окисно-відновних реакціях.

Легований азотом вуглецевий матеріал може служити вихідною системою для подальшого удосконалення та утворення гібридних енергозберігаючих пристроїв, які базуються на одночасному накопиченні заряду на ПЕШ та фарадеївських процесах, що відбуваються за рахунок осадження на поверхні вуглецевого матеріалу оксидів або сульфідів перехідних металів.

В порівнянні з іншими оксидами металів особливу увагу привертає оксид молібдену, що зумовлено комбінацією високої провідності, а також значною термічною і хімічною стійкістю. Найбільш стійкими оксидами молібдену є  $\text{MoO}_2$  і  $\text{MoO}_3$ , з окисними станами  $\text{Mo}^{+4}$  та  $+6$ , відповідно. Можливість реалізації 4-електронної окисно-відновної реакції передбачає високі значення теоретичної питомої ємності 838 мА/г, яка більш ніж удвічі перевищує теоретичну ємність таких загальноновизнаних анодних матеріалів як графіт (372 мА/г) чи шпінель  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (630 мА/г). Ще однією перевагою є висока питома густина оксиду молібдену ( $6,5 \text{ г/см}^3$ ), що передбачає досягнення вищих значень густин накопиченої енергії, при його застосуванні як вихідного матеріалу для створення суперконденсаторів, в порівнянні з графітовими електродами (густина  $2,3 \text{ г/см}^3$ ). Практичному використанню об'ємного  $\text{MoO}_2$  в якості електродного матеріалу перешкоджає невисока циклювальна здатність через незворотність фазових перетворень  $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{LiMoO}_2$ . Одним зі шляхів розв'язку цієї проблеми є застосування ультрадисперсних та наноструктурованих матеріалів на основі  $\text{MoO}_2$ , що передбачає зменшення

шляхів йонної дифузії, різке збільшення площі контакту електродний матеріал/електроліт та реакційної окисно-відновної активності.

Водночас, збільшення питомої ємності та густини енергії для гібридних суперконденсаторів можна реалізувати через використання наноструктурованих оксидів молібдену у вигляді наночастинок певної морфології. Проте при цьому різко зростає питомий опір матеріалу, що зумовлює спад напруги на електроді та зменшення експлуатаційних характеристик, незважаючи на сильний металічний зв'язок Мо-Мо характерний для  $\text{MoO}_2$ , для якого величина питомого опору при кімнатній температурі складає 0,01 Ом/см. Застосування композитів на основі оксидів молібдену та вуглецевих наноструктур очікувано зменшить довжину дифузійного пробігу йонів та підвищить псевдоємнісні характеристики.

Особливий інтерес для наукових досліджень та подальшого використання представляє сульфід молібдену, причому, сфери його застосування розширюються за умови отримання ультрадисперсних систем із наперед заданими морфологічними характеристиками. Завдяки напівпровідниковим властивостям наноструктурований  $\text{MoS}_2$  розглядається як прямий конкурент графену при проектуванні пристроїв наноелектроніки (польові транзистори, мемристори, фотоперетворювачі, мембранні резонатори). Також, функціональні наноматеріали на основі  $\text{MoS}_2$  мають перспективи застосування в якості електродів для електрохімічних і фотоелектрохімічних джерел струму, матеріалів для фотокаталізаторів та систем з наднизькими значеннями теплопровідності, сенсорів газів, сучасних антифрикційних матеріалів, адаптованих для експлуатації в широкому діапазоні температур. При цьому на передній план виступає завдання розробки простих та економічно ефективних методів отримання наноструктурованих систем на основі квазідвомірного  $\text{MoS}_2$ .

Таким чином, актуальним виглядає створення композитів нанопористий вуглецевий матеріал/оксид, сульфід молібдену та формування на їх основі електродів, які забезпечать у відповідних електролітах швидкі оборотні

фарадеївські процеси та формування подвійного електричного шару одночасно. З метою встановлення механізмів, які призводять до збільшення питомої ємності та електропровідності матеріалів, нами проведено синтез, досліджено структуру та фізико-хімічні властивості композитів нанопористий вуглецевий матеріал/оксид, сульфід молібдену.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота є складовою досліджень наукових лабораторій кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» в рамках проекту «Наноматеріали в пристроях накопичення та генерації електричної енергії» CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та наукової тематики Міністерства освіти і науки України (М/130-2009).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є встановлення закономірностей формування нанокompозитів оксид/сульфід молібдену та вуглецевий матеріал шляхом гідротермального синтезу, встановлення структурно-морфологічних та електричних властивостей, і з'ясування характеристик електрохімічних процесів при застосуванні цих матеріалів в якості електродів гібридних суперконденсаторів. Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

– оптимізувати методику отримання та модифікації нанопористого вуглецю з рослинної сировини й оксидів/сульфідів металів з наперед заданими фізико-хімічними властивостями;

– з'ясувати вплив умов отримання на структуру та морфологію композитів оксид/сульфід молібдену та вуглець (отриманий методом термохімічної активації попередньо карбонізованої сировини органічного походження), оксид/сульфід молібдену та оксид графену (отриманий методом Хамерса);

– побудувати моделі електропровідності композитів оксид/сульфід молібдену та вуглецевий матеріал різної морфології;

- дослідити взаємозв'язок структурних, електричних та електрохімічних властивостей нанокompatитів оксид/сульфід молібдену та вуглецевий матеріал в залежності від величини співвідношення між складовими композиту;
- вивчити кінетику електродних процесів в електрохімічній системі оксиди/сульфіди металів – електроліт – вуглецевий матеріал;
- сформуванати гібридні електрохімічні системи на основі отриманих матеріалів для ідеально поляризованого та неполяризованого електродів та дослідити їх властивості;
- виготовити лабораторні зразки ГЕК та визначити їх експлуатаційні параметри.

**Предмет дослідження:** взаємозв'язок між умовами отримання, структурою та морфологією наноструктурованих композитів оксид/сульфід молібдену/вуглецевий матеріал та їх електрохімічними властивостями.

**Методи дослідження:** Для розв'язання поставлених задач застосовувався ряд взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів досліджень: X-променевий структурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, хронопотенціометрія, вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, методи математичної обробки експериментальних результатів.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Запропонована та реалізована термохімічна методика отримання нанопористого вуглецевого матеріалу, допованого азотними групами, з питомою площею поверхні до 600 м<sup>2</sup>/г та розмірами пор 0,8-10 нм та оптимальними фізико-хімічними властивостями як електродного матеріалу для створення електрохімічних конденсаторів.

2. Запропонована схема синтезу вуглецевого матеріалу активованого гідроксидом натрію з подальшим легуванням азотом, яка забезпечує кращу змочуваність поверхні вуглецю електролітом.

3. Вперше застосовано мезопористий вуглець легований азотом в якості темплату при отриманні композитів  $\text{MoO}_2/\text{C}$  та  $\text{MoS}_2/\text{C}$  гідротермальним методом.

4. З'ясований механізм впливу морфологічних особливостей нанокompозитів  $\text{MoO}_2/\text{C}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{C}$ ,  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  та  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  на їх питому електропровідність та питомі ємнісні характеристики.

5. Здійснено порівняння фізико-хімічних характеристик нанокompозитів оксиду та сульфїду молібдену, де в якості темплату для осадження матеріалу використовувалися вуглець та оксид графену.

**Практичне значення одержаних результатів.** В роботі запропоновані нові модифікації наявних матеріалів, що можуть використовуватись як електроди в пристроях генерування та накопичення електричної енергії. Сформовані макети гібридних конденсаторів на основі отриманих матеріалів за своїми енергетичними параметрами та функціональними характеристиками задовольняють потреби вітчизняного ринку та не поступаються відомим світовим аналогам. Встановлено, що формування композитів на основі оксиду/сульфїду молібдену та вуглецевого матеріалу сприяє стабілізації кулонівської ефективності електрохімічних систем.

**Особистий внесок здобувача.** Внесок дисертанта полягає у плануванні методів дослідження та виборі способів для вирішення поставлених завдань [156, 157, 161-163, 167, 196, 198, 199]; отриманні та модифікації вихідних матеріалів [156, 157, 161-163, 167, 196, 198, 199]; дослідженні електропровідності отриманих композитів [157, 163, 167, 198, 199]; проведенні імпедансних досліджень, підборі еквівалентних електричних схем та інтерпретації отриманих результатів [163]; дослідженні експлуатаційних характеристик електрохімічних систем, сформованих на основі вуглецю та оксиду графену, оксиду та сульфїду молібдену [199]; участі в аналізі та інтерпретації отриманих результатів [156, 157, 161-163, 167, 196, 198, 199], написанні та оформленні публікацій [156, 157, 161-163, 167, 196, 198, 199].

**Апробація результатів досліджень.** Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на профільних конференціях: Nanotechnology and nanomaterials NANO-2016, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine; XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI), Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine; Functional and Nanonstructured Materials (FNMA'2017) and Physics of Disordered Systems (PDS'2017); International research and practice conference: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2018), 27-30, August, 2018, Kyiv, Ukraine, P.391.

**Публікації.** Основні результати дисертації викладені у 9 наукових працях, з них 5 статей опубліковано у фахових наукових журналах, 4 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних «Scopus», 4 тези доповідей наукових конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел, який містить 206 найменувань. Робота викладена на 204 сторінках друкованого тексту, ілюстрована 128 рисунками і 7 таблицями.



## РОЗДІЛ I. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ

### Вступ

Потреба в суперконденсаторах виникла в другій половині ХХ століття завдяки розвитку низьковольтної напівпровідникової електроніки і зростання потреби в перезаряджуваних джерелах струму з великою кількістю циклів та з високими значеннями питомої енергії і питомої потужності. До створення конденсаторів з подвійним електричним шаром (ПЕШ) розробники апаратури були змушені використовувати в якості джерел струму з необхідною енергією і потужністю батареї акумуляторів з надлишковою енергією або батареї конденсаторів з надлишковою потужністю, за умови збільшення габаритів і маси обладнання. Дослідження проблематики створення та ефективного пристрою накопичення енергії є актуальним завданням прикладної фізики [1]. Серійні і дослідні зразки конденсаторів з подвійним електричним шаром різних фірм (Maxwell, EPCOS, Elna, NEC іт. д.) здатні практично повністю перекрити діапазон по питомій енергії і питомій потужності між акумуляторами і електролітичними конденсаторами, а в деяких випадках конкурувати з ними. Конкурентоспроможність конденсаторів з подвійним електричним шаром в таких випадках визначається такими факторами: максимально можлива кількість циклів в режимі «заряд-розряд»; надійність і довговічність; широкий інтервал робочих температур; екологічна безпека виробництва і використання.

Активна протидія «експансії» конденсаторів з подвійним електричним шаром відбувається з боку літій-йонних акумуляторів (ЛІА). Розробка мікропористих електродів для ЛІА дозволяють збільшувати питому потужність цих виробів до рівня питомої потужності конденсаторів з подвійним електричним шаром і, завдяки їх високій питомій енергоємності, успішно конкурувати з останніми, коли не потрібна занадто велика кількість

циклів в режимі «заряд-розряд». Конкуренція між конденсаторами з подвійним електричним шаром і оксидно-електричними конденсаторами можлива, за умови зниження робочих напруг в електронній техніці до 1-1,5 В [2]. Унікальне поєднання питомої енергії, питомої потужності і великої кількості циклів в режимі «заряд-розряду» в конденсаторах з ПЕШ ефективно використовується в нових розробках електромобілів [3]. Основне джерело електроенергії в цих виробках, що забезпечує необхідну величину пробігу, – батарея акумуляторів, захищена від перевантажень модулем з послідовно з'єднаних ПЕШ-конденсаторів. Завдяки цьому підходу вдається вирішити відразу кілька проблемних питань: реалізація старту і прискорення протягом перших секунд руху; проблема рекуперації електроенергії при гальмуванні; збільшення терміну служби основного джерела електроенергії. Також реалізуються варіанти застосування конденсаторів з ПЕШ у військовій і аерокосмічній промисловості, що зумовлює висування високих вимог до них [4].

### **1.1. Ємнісні та енергетичні параметри гібридних суперконденсаторів**

Сучасна електронна техніка широко використовує в якості перезаряджуваних джерел струму енергонакопичувальні електричні конденсатори (оксидно-електролітичні, керамічні, з органічними діелектриками і т. д.) і електрохімічні джерела струму (акумулятори) [5, 6]. При використанні в якості джерел струму, енергонакопичувальні електричні конденсатори мають ряд переваг перед акумуляторами: можуть експлуатуватися в широкому інтервалі температур (від  $-60$  до  $+125^{\circ}\text{C}$  і вище) без обслуговування і заміни протягом всього терміну служби (до 20 років і більше); характеризуються великою кількістю циклів в режимі «заряд-розряд» ( $> 10^6$  циклів) без деградації параметрів; володіють питомою потужністю на рівні десятків кВт/кг і, завдяки невеликій постійній часу, заряджаються і розряджаються порівняно швидко (одиниці секунд). Водночас накопичувана конденсаторами питома енергія невелика (близько 1 кДж/кг), тому область їх використання обмежується застосуванням в якості потужних імпульсних

джерел струму. Збільшення питомої енергії енергонакопичуваних конденсаторів – одна з актуальних проблем електронної техніки.

Істотний внесок в вирішення даної задачі зроблено, останнім часом, завдяки створенню і розвитку виробництва нового типу конденсаторів, що працюють на основі перезарядки ПЕШ («суперконденсатори», «гіперконденсатори» (Японія), «ультраконденсатори» (Німеччина, США), «електрохімічні конденсатори» (Франція, Канада)). [7]. Деякі типи таких конденсаторів здатні накопичувати питому енергію понад 10 кДж/кг і розраховані на навантаження з питомою потужністю близько 1-10 кВт/кг. В ПЕШ-конденсаторах енергія накопичується в процесі заряду за рахунок поляризації подвійних електричних шарів на границях розділу «анод-електроліт» і «катод-електроліт». Вперше модель подвійного електричного шару в системах «електрод-електроліт» запропонована в 1879 Гельмгольцем, яким було показано, що ПЕШ є конденсатором, одна з обкладок якого – заряджена поверхня електрода, а інша – шар йонів протилежного знаку в електроліті (йонного провідника). Зусиллями Гуї, Штерна і Фрумкіна була створена класична теорія будови і властивостей ПЕШ у водних електролітах, і, таким чином, закладено фундамент для створення електрохімічних перетворювачів енергії. Питома ємність ПЕШ  $C = d\varphi/dq$  досягаючи одиниць  $\text{Ф/м}^2$  при величині стрибка потенціалу  $\varphi$  на межі розділу фаз на рівні одиниць вольт, визначається величиною накопиченого на міжфазній межі заряду  $q$ . У концентрованих електролітах заряд на міжфазній границі формується надлишковим електронним (дірковим) зарядом поверхні металевого електрода і надлишковим йонним зарядом з боку електроліту. Йони електроліту формують щільний шар біля поверхні електрода, формуючи «дзеркальну» область просторового заряду електронів в електродному матеріалі, причому, відстань між зарядами в сформованому ПЕШ близька до радіусу йона (сольватація йонів в електролітах збільшує їх радіус). Оцінка діелектричної проникності в області подвійного шару в системах «електронний провідник – йонний провідник» за формулою плоского

конденсатора дає величину  $\epsilon = 4,5$ , тоді як для води  $\epsilon = 80$ . Низьку величину  $\epsilon$  пояснюють тим, що молекули води на міжфазній межі сильно поляризовані, при цьому радіус гідратованих йонів прийнятий рівним 2 Å.

**Таблиця 1.1.1.**

Типи суперконденсаторів та їхні характеристики

Тип	Механізм	Матеріал	Переваги	Недоліки
<b>Основна класифікація</b>				
ПЕШ конденсатор	Розділення зарядів на межі електрод-електроліт	Вуглецевий матеріал	Висока густина потужності та хороша циклічна поведінка	Низька густина енергії та низька робоча напруга
Псевдоконденсатори	Оборотні поверхневі фарадеївські окисно-відновні реакції	Оксиди перехідних металів, провідні полімери	Висока ємність і густина енергії	Недостатня циклювальна здатність, низька робоча напруга
Гібридні суперконденсатори	Редокс реакції на одному електроді та формування ПЕШ на іншому	Пористі вуглеці, графен, оксиди, провідні полімери, сполуки інтеркальовані літієм	Відносно висока енергія та потужність, хороша циклічність	Посередні значення питомої енергії та ємності
<b>Додаткова класифікація</b>				
Асиметричні конденсатори	Формування ПЕШ і окисно-відновні реакції	Композити псевдоємнісних матеріалів з вуглецевими матеріалами	Відносно висока енергія та густина енергії	Низька робоча напруга
Батарейного типу	Окисно-відновні процеси реакції на обох електродах.	Сполуки інтеркальовані літієм	Високі густина енергії і робоча напруга	Низька циклічність і густина потужності

Якщо в звичайних конденсаторах заряди розділені діелектриком, то в ПЕШ поділ зарядів на міжфазній межі обумовлений термодинамічною

неможливістю або кінетичною утрудненістю перенесення зарядів в робочому інтервалі електродних потенціалів  $d\phi$ . Опір переносу  $R$  можна в цьому випадку записати як:  $R = \Delta\phi/I_{\text{витоку}}$ . У реальних системах струм витоку ( $I_{\text{витоку}}$ ) відрізняється від нуля через наявність домішок в електроліті або у випадку застосування електродів з більш низьким потенціалом компонент електроліту, а також через наявність в електролітах електронної складової провідності. У різних типах суперконденсаторів з водним електролітом використовуються ПЕШ з інтервалом потенціалів від 0,5 до 1,5 В [8]. В якості електродів ПЕШ суперконденсаторів найчастіше використовують мікропористі електронні провідники з високою питомою поверхнею, наприклад, різні активовані вуглецеві матеріали [4], які характеризуються присутністю пор з розмірами порядку 1 нм і володіють питомою поверхнею  $> 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Електрохімічні конденсатори можна розділити на такі типи (табл. 1.1.) [7, 9].

## **1.2. Механізми накопичення заряду в гібридних електрохімічних системах**

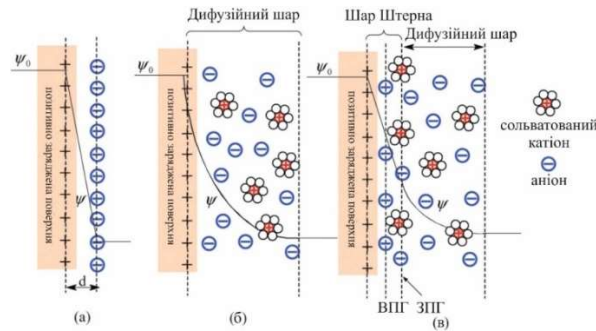
### **Механізми накопичення заряду в ПЕШ**

Розрізняють три можливі механізми утворення ПЕШ. Відповідно до одного з них ПЕШ утворюється в результаті переходу йонів або електронів з однієї фази в іншу. За другим механізмом утворення ПЕШ відбувається в результаті адсорбції на межі розділу йонів електролітів, що не входять до складу речовин, що утворюють фази. Якщо речовини, які формують фази системи, не здатні обмінюватися зарядами, то подвійний електричний шар може утворитися завдяки орієнтуванню полярних молекул контактуючих фаз в результаті їх взаємодії (третій механізм утворення ПЕШ). Якщо в формуванні ПЕШ не беруть участь електроліти, то знак заряду визначається правилом Кьона – з двох дотичних фаз позитивно заряджається та, яка має більшу діелектричну проникність [10]. Утворення ПЕШ відбувається спонтанно в результаті прагнення системи зменшити енергію Гіббса поверхневого шару, що веде до росту потенціальної енергії накопиченого

заряду. Термодинамічне співвідношення між поверхневою і «електричною» енергією гетерогенної системи можна отримати таким же чином, як і адсорбційне рівняння Гіббса, що зв'язує поверхневу і хімічну енергії. Нехай зміна «електричної» рівна  $\varphi dq$  (де  $\varphi$  – потенціал ПЕШ,  $q$  – заряд поверхні). Тоді зміна енергії Гіббса поверхні записується як:  $dG = -SdT + \sigma ds + \varphi dq$ , де  $S$  – ентропія системи;  $T$  – температура;  $\sigma$  – поверхневий натяг;  $s$  – площа міжфазної поверхні,  $\sigma ds$  – зміна поверхневої енергії. При постійній температурі  $dG = \sigma ds + \varphi dq$ , тому повний диференціал енергії Гіббса дорівнює:  $dG = \sigma ds + s d\sigma + \varphi dq + q d\varphi$ . Таким чином  $s d\sigma + q d\varphi = 0$ . Якщо розділити отримане співвідношення на площу поверхневого шару і позначити  $q/s$  через  $q_s$  ( $q_s$  – поверхнева густина заряду), то отримаємо перше рівняння Ліппмана  $d\sigma/d\varphi = -q_s$ . Таким чином, формування ПЕШ при сорбції є енергетично вигідним і збільшення абсолютного значення електричного потенціалу поверхні супроводжується зменшення поверхневої енергії. Диференціальна ємність ПЕШ визначається як  $C = dq/d\varphi$ , або за другим рівнянням Ліппмана:  $d^2\sigma/dq^2 = -dq/d\varphi = -C$ . Якщо ПЕШ і електричний потенціал на міжфазній границі виникають внаслідок перерозподілу йонів, то для опису адсорбції йонів можна скористатися адсорбційним рівнянням Гіббса. За умови, що на поверхні з розчину адсорбується тільки позитивний катіон, маємо:  $-d\sigma = \Gamma_+ d\mu_+$ , де  $\Gamma_+$  – адсорбція Гіббса потенціаловизначаючих катіонів. Поверхнева густина заряду дорівнює  $q_s = Fz\Gamma_+$ , де  $F$  – число Фарадея;  $z$  – заряд катіона. В результаті отримуємо рівнянням електродного потенціалу Нернста:  $-d\sigma = q_s d\varphi = Fz\Gamma_+ d\varphi$ . Тоді  $\Delta\varphi = \frac{\Delta\mu_+}{Fz} = \frac{RT}{Fz} \ln \frac{a_0}{a_p}$ .

Розподіл потенціалу по ПЕШ описується рядом теорій, зокрема Гельмгольца, Гуї-Чапмена та Штерна (рис. 1.2.1.), які загалом базуються на таких модельних припущеннях: подвійний електричний шар є плоским, діелектрична проникність не залежить від відстані  $x$ , йони являють собою точкові заряди, при переході протиіонів з об'єму розчину в ПЕШ виконується робота проти електростатичних сил. Сучасні моделі ПЕШ, зокрема [11]

приймають до уваги морфологічні особливості приповерхневої області та присутність молекул розчинника В полярних розчинниках (зокрема, протонних) необхідно враховувати формування сольватних оболонок йонів та взаємодію між електродом і дипольними молекулами розчинника (рис. 1.2.1.) [12].



**Рис. 1.2.1.** Моделі електричного подвійного шару на позитивно зарядженій поверхні: моделі Гельмгольца (а), Гуї-Чапмена (б) та Штерна (в).

На сьогодні вважається, що розподіл йонів в дифузійній частині ПЕШ визначається співвідношенням потенціальної енергії притягання протиіонів до зарядженої поверхні і кінетичної енергії їх теплового руху. Специфічною взаємодією йонів з поверхнею можна знехтувати, оскільки вона проявляється тільки на близьких відстанях в щільній частині ПЕШ [13]. Виходячи з цього, концентрація йонів в дифузному шарі на відстані  $x$  від границі розділу фаз визначається як:  $c_{xl} = c_{0l} e^{-W_x/(RT)}$ , де  $c_{0l}$  – концентрація йона в об'ємі розчину (за межами дифузного шару);  $W_x = zF\varphi_x$  – відображає роботу, необхідну для переміщення 1 моля йонів з об'єму розчину на відстань  $x$  від границі розділу фаз;  $z$  – заряд йона;  $F$  – постійна Фарадея;  $\varphi_x$  – потенціал на відстані  $x$ , який в граничних умовах змінюється від  $\varphi_x = \varphi_\delta$  (потенціал дифузійного шару) при  $x = \delta$  до  $\varphi_x = 0$  при  $x = \infty$ . Густина заряду в дифузному шарі виражається через концентрацію йонів на відстані  $x$  від границі розділу фаз в присутності електrolітів:

$$\rho_x = \sum_i F z_+ c_+ - \sum_i F z_- c_- \quad (1.2.1)$$

Якщо заряди йонів підставляються в рівняння зі своїми знаками ( $z_+ > 0$  і  $z_- < 0$ ), то в загальному вигляді одержимо:

$$\rho_x = \sum_i F z_i c_{xi} = \sum_i F z_i c_{0i} \exp\left(-\frac{\varphi_x z_i F}{RT}\right) \quad (1.2.2)$$

Співвідношення між потенціалом  $\varphi$  і об'ємною густиною заряду  $\rho$  для сферичного електричного поля визначається рівнянням Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = \partial^2 \varphi / \partial x^2 + \partial^2 \varphi / \partial y^2 + \partial^2 \varphi / \partial z^2 = -\rho / \varepsilon_\sigma \quad (1.2.3)$$

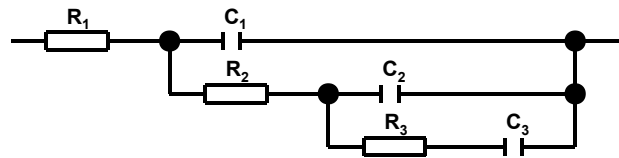
де  $\nabla^2$  – оператор Лапласа;  $x$ ,  $y$  і  $z$  – просторові координати. Для плоского подвійного електричного шару, радіус кривизни поверхні якого значно більше товщини ПЕШ отримуємо:  $\partial^2 \varphi / \partial x^2 = -\rho / \varepsilon_\sigma$ , або

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{F}{\varepsilon_a} \sum_i z_i c_{0i} \exp\left(-\frac{\varphi_x z_i F}{RT}\right).$$

Виходячи з цих модельних припущень, ємність границі розділу вуглецевий електрод/електроліт формується з ємностей області просторового заряду у твердому тілі ( $C_{SC}$ ), щільної частини ПЕШ ( $C_H$ ) і дифузійної частини ПЕШ ( $C_G$ ), послідовно з'єднаними між собою:  $C^{-1} = C_{SC}^{-1} + C_H^{-1} + C_G^{-1}$ . Товщина дифузійної складової може досягати десятків нм в залежності від концентрації електроліту [14].

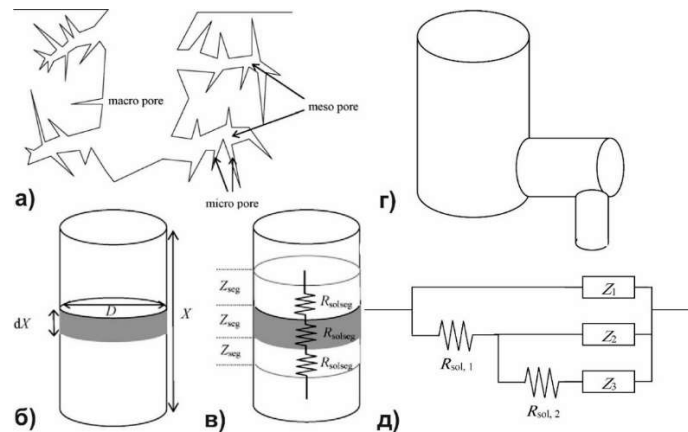
Для пористого вуглецевого електроду з ідеалізованою поляризаційною здатністю накопичення заряду на межі розділу електрод/електроліт передбачає наступні складові, що відбуваються паралельно: нестационарний процес формування ПЕШ на границі розділу фаз у порах, дифузійно-міграційний рух йонів порах заповнених електролітом, формування області просторового заряду в приповерхневому об'ємі електроду. Найпростішою моделлю пористого електроду можна вважати лінійно трансмісійну модель Леві [14], яка передбачає напівнескінченні по довжині пори з набагато меншими діаметрами. Розглядався перерозподіл зарядів по глибині пор з часом при формуванні ПЕШ та будувалася електрична еквівалентна схема (ЕЕС) цього процесу, рис. 1.2.2.





**Рис. 1.2.2.** ЕЕС для пористого електрода згідно з лінійно-трансмiсiйною моделлю Левi.

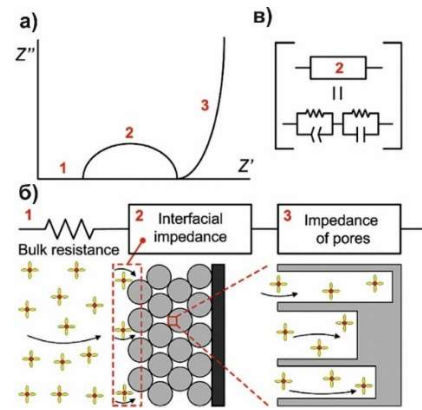
Огляд лінійно-трансмiсiйної моделi, розглянутої, зокрема авторами [15] дозволяє зробити висновки про те, що формування ПЕШ на поверхнi пор відбувається в кілька етапiв – спочатку для макропор ( $d > 50$  нм), потiм для мезопор ( $2 \text{ нм} < d < 50 \text{ нм}$ ), а на останньому етапi для мiкропор,  $d < 2$  нм) [16] (на рис. 1.2.2.  $R_1$  та  $C_1$  – відповідно опiр i ємнiсть макропор,  $R_2$  та  $C_2$  – мезопор,  $R_3$  та  $C_3$  – мiкропор).



**Рис. 1.2.3.** Схема пористої структури активованого вугiлля (а); модель електрода, виготовленого з пористого матеріалу, з повторюваною структурою (б-д) [15]

Таку ЕЕС також можна трактувати, як iмпедансний вiдгук послiдовного формування ПЕШ на поверхнi сферичних пор рiзного дiаметру [17], причому меншi пори знаходяться по краях бiльших пор (рис. 1.2.3).

Таким чином зарядження менших пор розпочинається пiсля повного заряду бiльших пор. Наступним етапом розвитку лінійно-трансмiсiйної моделi є варіанти з врахуванням можливостi процесу iнтеркаляцiї йонiв електроліту в електрод з їх переходом через межу роздiлу фаз. [18].



**Рис. 1.2.4.** Модель еквівалентної схеми для електродів з пористого вуглецю [19]

Комплексний імпеданс макрооднорідного електрода (з порами різного діаметру) відповідно до [20] описується як

$$S \cdot Z = \frac{(\rho_1^2 + \rho_2^2) \cdot l}{\rho_1 + \rho_2} \cdot \frac{\coth Q_2}{Q_2} + \frac{2 \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot l}{(\rho_1 + \rho_2) \cdot Q_2 \cdot \sinh Q_2} + \frac{\rho_1 \cdot \rho_2 \cdot l}{\rho_1 + \rho_2}, \quad (1.2.3)$$

$$Q_1 = \sqrt{\frac{\rho_1 \cdot l \cdot S_1}{S \cdot Z_i}} \quad (1.2.4)$$

$$Q_2 = \sqrt{\frac{(\rho_1 + \rho_2) \cdot l \cdot S_1}{S \cdot Z_i}} \quad (1.2.5)$$

де  $l$  – довжина пори;  $S$  – площа поверхні електроду;  $\rho_1$  та  $\rho_2$  – питомі йонний та електронний опори електроду;  $S_1$  – внутрішня поверхня електроду;  $Z_i = (i \cdot \omega \cdot C_{dl})^{-1}$  – імпеданс ПЕШ.

В загальному випадку ємність ПЕШ є функцією величини електродного потенціалу, оскільки заряд поверхні електроду змінюється в процесі його поляризації, приймаючи протилежні знаки. Як результат, вольт-фарадні залежності вуглецевих електродів в електролітах характеризуються наявністю мінімуму у точці зміни напрямку поляризації внаслідок додатної електростатичної адсорбції додатного або від'ємного йона електроліту [21].

Отримання високої ємності ПЕШ передбачає застосування електродів з максимальними значеннями питомої площі поверхні та з максимально можливою здатністю до поляризації, цим вимогам відповідають електроди на основі вуглецевих матеріалів, що характеризуються значеннями питомої

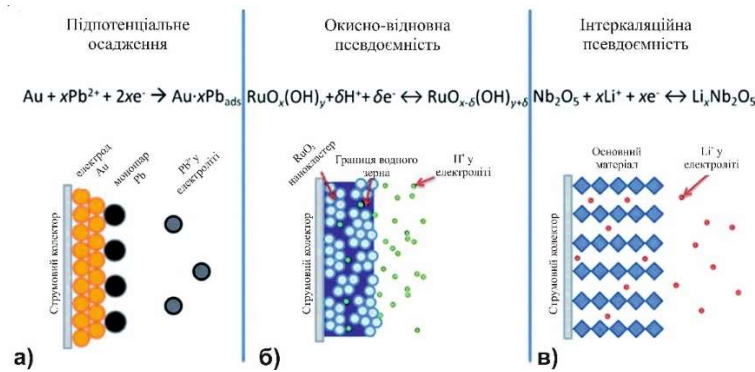
площі поверхні порядку  $1000-3000 \text{ м}^2/\text{г}$  та порівняно високою електропровідністю [22]. Питома електрична ємність вуглецевих матеріалів залежить від умов отримання та постобробки, морфології поверхні, розподілу пор по розмірах, змочуваності поверхні різними електролітами, що і визначає напрямки наукового пошуку в цій сфері.

### **Фарадеївські механізми накопичення заряду**

Виникнення псевдоємності  $C = \frac{dq}{q\Phi}$  спостерігається, коли за

термодинамічних причин заряд  $q$ , необхідний для протікання електродних процесів, змінюється в часі як функція потенціалу. Приставка «псевдо» виникла через те, що ємність ДЕС обумовлена не тільки електростатичними процесами, але і швидкими реакціями перенесенням заряду фарадеївського типу. Тип псевдоємності визначається умовами хімічної взаємодії матеріалу електрода та йонів, що сорбуються на його поверхні. Фарадеївське накопичення заряду передбачає зміни хімічного або окислювального стану електроактивних матеріалів. У формуванні ПЕШ беруть участь делокалізовані електрони зони провідності металу або вуглецевого електрода, тоді фарадеївські процеси відбуваються за участі електронів валентно-електронних станів (орбіталей) окислювального катода або анода реагента. У деяких випадках сам фарадеївськи активний матеріал має електронний тип провідності ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ), або є добре провідним протонним провідником ( $\text{NiOOH}$ ).

Виділяється кілька фарадеївських механізмів, які можуть спричинити ємнісні електрохімічні властивості (рис 1.2.5): [23]: підпотенціальне осадження (наприклад, осадження водню чи свинцю на поверхні Pt або Au [24]), окисно-відновна псевдоємність, інтеркаляційна псевдоємність (рис. 1.2.5).

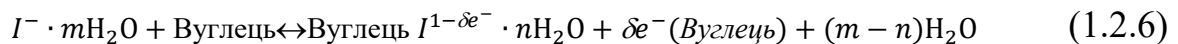


**Рис. 1.2.5.** Різні типи окисно-відновних механізмів, що приводять до псевдоємності: підпотенціальне осадження (а), окисно-відновна псевдоємність (б) і інтеркаляційна псевдоємність (в) [25].

Ці три механізми передбачають, що перебіг різних фізичних процесів та використання матеріалів різного типу; подібність електрохімічних відгуків відбуваються за рахунок зв'язку між потенціалом і ступенем заряду, який накопичується на границі електрод/електроліт або в приповерхневому шарі електродного матеріалу [26].

### Підпотенціальне осадження

Підпотенціальне осадження відбувається, коли йони утворюють адсорбований моношар на поверхні електрода при потенціалах, нижчих за їх окисно-відновний потенціал. Зокрема, авторами [27] показано, що поляризація вуглецевого аноду в 4 М водному розчині KI до значення потенціалу 0,43 В, меншого від потенціалу виділення йоду у вільному стані (0,511 В) веде до формування пари  $3I^-/I_3^-$  з електросорбцією йонів  $I^-$  на поверхні електрода:

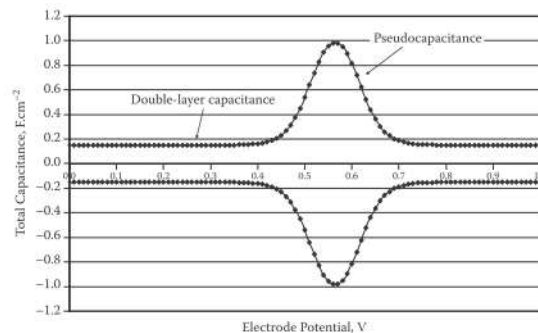


де  $m$  і  $n$  – різні ступені гідратації аніона  $I^-$  у розчині і в адсорбційному стані, відповідно;  $e^-$  – елементарний заряд,  $\delta \leq 1$  – кількість заряду.

В загальному випадку процес електросорбції йонів типу  $A^+$  на границі розділу електрод/електроліт (рис. 1.2.5) може бути описаний ізотермою Ленгмюра [7]:  $\frac{\theta_A}{1-\theta_A} = K \cdot c_{A^+} \cdot \exp\left(-\frac{E \cdot F}{R \cdot T}\right)$ , де  $E$  – електродний потенціал,  $K$  – константа адсорбційної рівноваги,  $c_{A^+}$  – концентрація йонів  $A^+$  у розчині,  $\theta_A$  –

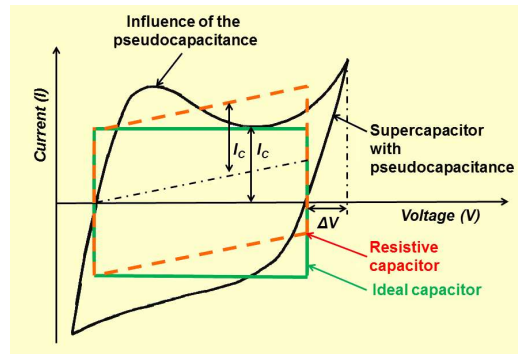
відносно заповнення поверхні атомами адсорбанта,  $T$  – температура системи,  $R$  – універсальна газова стала,  $F$  – стала Фарадея.

Таким чином, накопичення заряду на границі розділу фаз відбувається в певному діапазоні електродних потенціалів, яким відповідає зміна параметра  $\theta_A$  в межах від 0 до 1, що відрізняє цей механізм від класичного окисно-відновного процесу, для якого існує певний рівноважний потенціал електрохімічної реакції. Величина електричної ємності при цьому може бути записана як:  $C_F = q_A \cdot \frac{d\theta_A}{dE}$ , де  $q_A$  – заряд накопичений на поверхні електроду при формуванні моношару адсорбованих частинок ( $\theta_A=1$ ). В остаточному вигляді отримуємо вираз  $C_F = \frac{q_A \cdot F}{R \cdot T} \cdot \theta_A \cdot (1 - \theta_A)$ , що передбачає немототонний характер зміни псевдоємності  $C_F$  як функції зміни ступеня заповнення поверхні (чи електродного потенціалу) з максимумом значенні  $\theta_A = 0,5$  (рис. 1.2.6).



**Рис. 1.2.6.** Типова залежність загальної границі розділу електрод/електроліт за умови можливого перебігу окисно-відновних процесів при певній величині електродного потенціалу [28]

Таким чином, фарадеївські процеси у пористих матеріалах є енергетично-активаційними. Перенесення йонів через межу розділу на поверхню пористого електроду відбувається при певному потенціалі розблокування, досягненні якого викликає різке збільшення заряду накопиченого на електроді [29]. Оптимальним експериментальним методом для фіксації присутності вкладу псевдоємнісних реакцій в ємність границі розділу електрод/електроліт та встановлення їх чисельних характеристик є метод циклічної вольтамперометрії (рис. 1.2.7)



**Рис. 1.2.7.** Типові вольтамперограми для випадку ідеального конденсатора (а), ПЕШ-конденсатора з внутрішнім опором (б) та ПЕШ-конденсатора з присутністю псевдоємнісної складової (в)

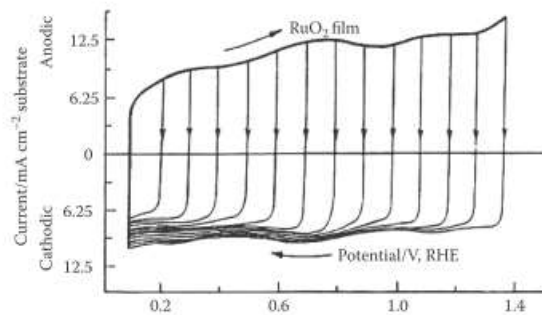
В загальному випадку, сорбційно-індукована ємність пористих електродів є складною функцією температури. З одного боку ріст температури збільшує ймовірність проникнення йонів в пори меншого розміру, що передбачає ріст сорбційної ємності. Водночас ефективність фізичної сорбції при цьому зменшується. В той же час, температура по різному впливатиме на провідні характеристики різних компонент електрохімічної системи.

Окремим типом псевдоємнісного накопичення заряду можна вважати оборотну сорбцію поверхнею електрода (зокрема, на основі активованого вуглецю) водню [30].

### **Окисно-відновна псевдоємність**

Формування окисно-відновної псевдоємності передбачає перебіг редокс-процесів за участі компонент електродного матеріалу. Обов'язковою умовою, що зумовлює даний процес, є здатність йонів на поверхні електрода перебувати в різних окисних станах. Цій вимозі задовольняють йони 3d-перехідних металів, що і визначає вибір електродних складових матеріалу. Типовими матеріалами електродів, здатними утворювати псевдоємність цього типу, є оксиди перехідних металів (оксид марганцю (IV), оксид заліза (III), оксид нікелю (II), оксид ванадію (V), оксид вольфраму (VI)) та провідні полімери (поліанілін, політіофен, поліпірол). Електроактивні матеріали підбираються таким чином, щоб створені на їх основі електроди характеризувалися максимальною оборотністю окисно-відновних реакцій,

стійкістю до багаторазового циклювання та максимально високою питомою енергоємністю. Найкраще вивченим матеріалом для окисно-відновної псевдоємності можна вважати оксид рутенію ( $\text{RuO}_2$ ), вперше протестований авторами [31]. Йони рутенію можуть перебувати у різних окисних станах ( $\text{Ru}^{+2} - \text{Ru}^{+4}$ ), що передбачає можливість перебігу цілого ряду окисно-відновних реакцій на поверхні електроду при контакті з водним електролітом (типово розчинами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (рис. 1.2.8). Зарядно-розрядний процес електроду на основі  $\text{RuO}_2$  передбачає перенесення електронів та протонів, чому сприяє власна електронна провідність оксиду рутенію.



**Рис. 1.2.8.** Циклічна вольтамперограма  $\text{RuO}_2$  електроду  $\text{RuO}_2$  в 1 М водному розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [32]

Саме висока провідність металевого типу і високооборотні окисно-відновні реакції у водному середовищі, не тільки на межі розділу електрод/електроліт, але і в об'ємі електроду, разом з стабільністю структури ( $10^5$  циклів заряду-розряду без помітної деградації) роблять оксид рутенію «еталонним» електродним матеріалом для псевдо конденсаторів з питомою ємністю від 600-1000 Ф/г [33]. Водночас відносно висока вартість  $\text{RuO}_2$  обмежує його широке розповсюдження, тому необхідною умовою прогресу гібридних суперконденсаторів є пошук нових перспективних матеріалів, які б, зберігаючи переваги оксиду рутенію, були технологічно дешевшими та доступнішими. Ведуться активні дослідження можливостей застосування у псевдоконденсаторах інших оксидів металів,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$  [25]. Ці альтернативні варіанти характеризуються нижчою технологічною вартістю і в ряді випадків демонструють багатообіцяючі значення псевдоємності. Одним з

таких перспективних матеріалів є  $\text{MoO}_2$ , що поєднує в собі високу провідність електронного типу та високу редокс-активність у водних електролітах.

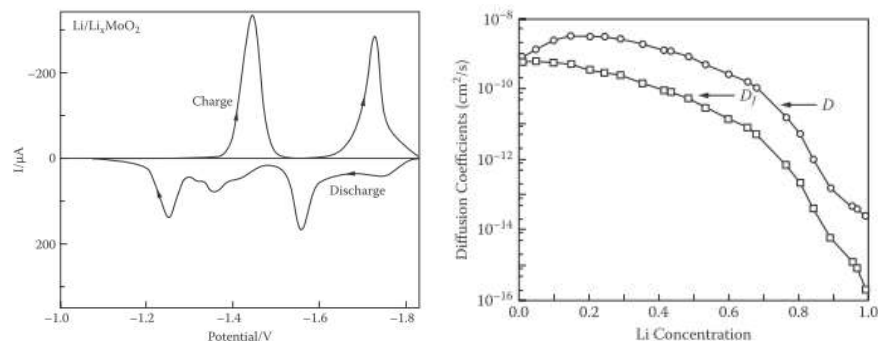
### **Інтеркаляційна псевдоємність**

Інтеркаляційна псевдоємність передбачає впровадження йонів електроліту в міжшаровий простір чи в канали кристалічної структури окисно-активного матеріалу, що супроводжується фарадеївським переносом заряду без зміни фазового складу електродного матеріалу [28]. Якщо електродний матеріал  $\text{MO}_m$ , де  $M$  – метал із змінною ступінню окислення, то катодний процес електрохімічного впровадження літію можна представити як:  $x \text{Li}^+ + \text{MO}_m + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{MO}_m$ . При цьому ймовірною є реалізація окисно-відновних реакцій за схемою  $M^{m+} + ne^- \rightarrow M^{(m-n)+}$ . Таким чином, механізм виникнення інтеркаляційної псевдоємності передбачає перенос заряду між йонами інтеркаланта та йонами матриці, яке супроводжується ростом електронної густини на частково заповнених  $d$ -оболонках йонів перехідного металу, що входить до складу фазових компонент електродного матеріалу. Необхідною умовою ефективного процесу накопичення заряду є електронна провідність катодного матеріалу, що призводить до зарядової компенсації при впровадженні катіонів інтеркаланта в пори на канали його кристалічної структури. Поряд з електронним типом провідності, можливою є реалізація перколяційного механізму електропровідності, який передбачає окислення та відновлення катіонів за схемою  $M^{+n} + e^- \leftrightarrow M^{+(n-1)}$  в результаті стрибків електронів між локалізованими станами. Величина та механізм електричної провідності катодного матеріалу, а також значення та тип рівноважного окисно-відновного потенціалу для пари  $M^{+n} / M^{+(n-1)}$  визначатимуть величину напруги відкритого кола і можливість застосування матеріалу в псевдоконденсаторах.

Загальні вимоги до ефективного інтеркаляційно-псевдоємнісного матеріалу: анізотропний характер міжатомних зв'язків; здатність до обміну зарядами з впровадженими йонами (атомами); хімічна і термодинамічна стійкість в процесі інтеркалювання; топотактичність процесу

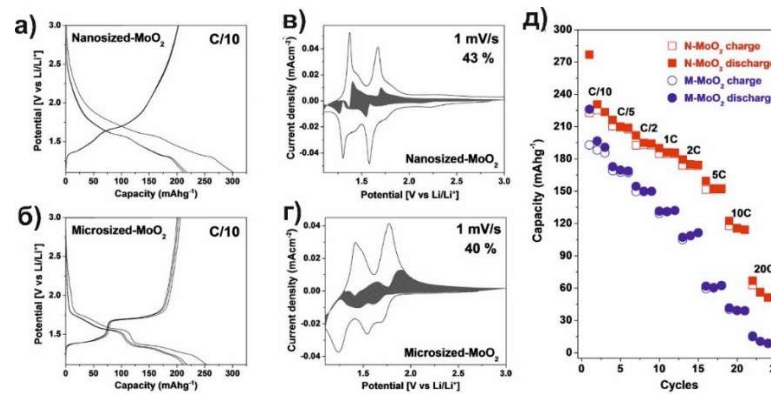


електрохімічного впровадження йонів. Застосування інтеркаляційної псевдоємності в реальних пристроях передбачає дотримання цілого ряду умов. Зокрема інтеркаляція не повинна впливати на фазовий склад електродного матеріалу і на необоротне формування інтеркаляційних фаз впровадження. За цих умов залежність ємності від потенціалу (результати циклічної вольтамперометрії) також має складові пікової функції, причому, положення піків відповідають перебігу процесів окиснення (анодна вітка) та відновлення (катодна вітка) електрично-активних компонент електродного матеріалу. Зокрема, у випадку застосування  $\text{MoO}_2$  на ЦВА-кривих отриманих в широкому діапазоні потенціалів спостерігається пари піків, що відповідають процесам  $\text{Mo}^{+4} + e^- \leftrightarrow \text{Mo}^{+3}$  та  $\text{Mo}^{+3} + e^- \leftrightarrow \text{Mo}^{+2}$  (Рис. 1.2.9) [7]. Варто зауважити, що низькі значення коефіцієнта дифузії інтеркаланта (зокрема літію) в електродному матеріалі можуть стати перешкодою до встановлення рівноважних конфігурацій, що призводить до розмиття і ймовірного зникнення піків на ЦВА-кривих.



**Рис. 1.2.9.** ЦВА-крива для випадку формування інтеркаляційної псевдоємності при електрохімічному впровадженні йонів  $\text{Li}^+$  в  $\text{MoO}_2$  та залежність коефіцієнтів дифузії в структурі  $\text{MoO}_2$

Прогнозування величини ємнісного відгуку передбачає наявність інформації про стабільні положення та механізми дифузії інтеркаланта в структурі електродного матеріалу. Величина коефіцієнта дифузії йонів літію при їх впровадженні в структуру моноклінного  $\text{MoO}_2$  нелінійно змінюється з тенденцією до швидкого спаду з ростом концентрації інтеркаланта в діапазоні  $10^{-8}$ - $10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  [34].



**Рис. 1.2.10.** Формування інтеркаляційної псевдоємності для електродів на основі нанодисперсного та мікродисперсного оксидів молібдену (електроліт – 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропіленкарбонаті) [36]

Залежність електродного потенціалу від концентрації інтеркаланта в структурі електродного матеріалу визначається характеристиками всіх компонент електрохімічної системи та їх зміною в процесі циклів заряд/розряду [35]. В більшості випадків, при аналізі концентрації йонів інтеркаланта  $x$  розуміють число моль йонів, впроваджених в структуру електродного матеріалу в перерахунку на один моль електродного матеріалу. Використовуючи цей формалізм вираз для електродного потенціалу приймає вигляд:  $E(x) = -\frac{\mu_I^{\text{катод}}(x) - \mu_I^0(x)}{e}$ , де  $\mu_I^{\text{катод}}$  та  $\mu_I^0$  – хімічні потенціали металічного інтеркаланта на структурі катода та на аноді. Енергія, отримана в результаті розряду, в розрахунку на молярну одиницю катодного матеріалу, визначається як:  $W = \int_0^{q_{\text{зар}}} V(x) dq = -\int_0^{q_{\text{зар}}} \frac{\mu_I^{\text{катод}}(x) - \mu_I^0(x)}{e} dx$ , де  $q_{\text{зар}} = ex$  – повний заряд, перенесений через електроліт. Важливим фактором, при цьому, є морфологія поверхні електродного матеріалу. Зокрема, при порівнянні ефективності формування інтеркаляційної псевдоємності при застосуванні нанодисперсного та мікродисперсного оксидів молібдену авторами [36] встановлено, що у випадку зменшення розмірів кристалітів за аналогічних умов розряду досягаються відносно вищі значення питомої ємності, яким відповідає площа під кривою залежності електродного потенціалу від часу розряду (ємність електроду) (рис. 1.2.10). Прикметно, що для випадку застосування електродного матеріалу з порівняно розвинутішою питомою

поверхнею спостерігають звуження піків на ЦВА-кривих без зміни їх потенціалів, що відповідає більшій ефективності використання електроактивного матеріалу.

### 1.3. Гібридні електрохімічні конденсатори

Для випадку перебігу інтеркаляційного накопичення зарядів електродний потенціал є функцією хімічних потенціалів інтеркаланта на катоді та аноді, що забезпечує порівняно слабку зміну різниці потенціалів між електродами впродовж циклу розряду з наявністю плато при значеннях потенціалу, що відповідає перебігу підпотенціального осадження з наступною дифузією вглиб частинок електродного матеріалу. Водночас, для ПЕШ-конденсаторів збільшення заряду межі розділу передбачає виконання додаткової роботи на подолання сил кулонівської взаємодії з вже присутніми на межі розділу зарядами. Це визначає порівняно вищу ефективність для зберігання заряду саме псевдоємнісних механізмів. Водночас ПЕШ-конденсатори володіють рядом незаперечних переваг, про які говорилося вище. Необхідність синергетичного поєднання електростатичного та псевдоємнісного механізмів накопичення заряду привело до розробки концепції гібридних електрохімічних систем. В гібридних електрохімічних конденсаторах (ГЕК) водночас працюють як механізми накопичення заряду через формування ПЕШ, так швидкі фарадеївські окисно-відновні процеси. За умови перебігу фарадеївського процесу перенесення електронів відбувається через подвійні шари, з наступною зміною стану окислення електроактивних матеріалів. Можливим є варіант, коли хемосорбція йонів відбувається з частковим переносом заряду:  $M + A^- \rightleftharpoons M/A^{(1-\delta)^-} + \delta e(inM)$ . Реакції такого типу на поверхні електроду  $M$  породжує потенційно-залежну псевдоємність, а величина  $\delta e$  пов'язана з так званою валентністю електроосадження. Нефарадеївське електростатичне накопичення заряду реалізується позитивними та негативними зарядами, що знаходяться на двох поверхнях, розділених діелектриком [37]. Виникнення ПЕШ на міжфазних поверхнях

внаслідок адсорбції є результатом взаємодії фаз за умови наявності та наступної мінімізації надлишкової поверхневої енергії (рис. 1.3.1).



**Рис. 1.3.1.** Розрядний процес електрохімічної системи гібридного типу:  $A^+$ ,  $A^0$  – активний матеріал у відновленій або окисленій формі; СНЗ – стан нульового заряду поляризованого електрода;  $E_R$ ,  $E_A$ ,  $E_C$  – активаційна і концентраційна поляризації

Окисно-відновна реакція в шарі електрода повинна бути електрохімічно оборотною або напівоборотною для забезпечення ефективного процесу заряд/розряду. Якщо електроди суперконденсатора повністю складається з електрохімічно активного матеріалу, електрод буде вести себе як акумуляторна батарея. Однак електроди псевдоємнісного суперконденсатора містять як електрохімічно інертний матеріал, такий як активоване вугілля, так і електрохімічно активну систему, таку як окисно-відновний матеріал, отже заряд/розрядний цикл включає два процеси: заряд/розряд ПЕШ і електрохімічну окисно-відновну реакцію.

Для електрохімічного окисно-відновного процесу кожна електроактивна частинка в об'ємній фазі віддає один або більше зарядів, на відміну від випадку заряд/розряду ПЕШ, де заряди можуть накопичуватися тільки на поверхні матеріалу. В якості систем, що забезпечують псевдоємність можуть використовуватись: електрохімічно активні матеріали, які адсорбуються на електропровідній поверхні підкладки, такий як частинка вуглецю, і твердофазні окисно-відновні матеріали, які можуть комбінуватися або інтеркалюватися в електродну підкладку для формування гібридного електродного шару.

У випадку гібридної системи частинки матеріалу, які беруть участь в окисно-відновних реакціях, рівномірно розподілені в шарі електродів, виступаючи в ролі окислювача ( $O_x$ ), і відновника ( $R_d$ ), та нерозчинні в електроліті. Окисно-відновний процес може бути виражений як:  $O_x + ne^- \leftrightarrow R_d$ , де  $n$  – кількість електронів, що беруть участь у реакції. Оборотної електродний потенціал, викликаний реакцією, може бути виражений у формі Нернста [38]:  $E = E_{O_x/R_d}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_{O_x}}{C_{R_d}} \right)$ , де  $E_{O_x/R_d}^0$  – стандартний електродний потенціал (25°C, 1,0 атм) реакції,  $C_{O_x}$  і  $C_{R_d}$  – концентрації  $O_x$  і  $R_d$  у всьому електродному шарі (мол. см<sup>-3</sup>),  $E$  – потенціал електрода (V),  $R$  – універсальна газова константа (8,314 Дж/К·моль),  $T$  – температура (К). Якщо початковий стан електродного шару містить тільки окислювач з концентрацією  $C_{O_x}$ , то витрата  $O_x$  внаслідок електрохімічної реакції дасть  $R_d$  з концентрацією  $C_{O_x}^0 - C_{O_x}$ . Отже, рівняння можна переписати як  $E = E_{O_x/R_d}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0 - C_{O_x}} \right)$  або  $\frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0 - C_{O_x}} = \exp \left( \frac{nF}{RT} (E - E_{O_x/R_d}^0) \right)$ . Таким чином, отримуємо  $C_{O_x} = C_{O_x}^0 \left( \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{nF}{RT} (E_{O_x/R_d}^0 - E) \right)} \right)$ . Як видно з останнього рівняння, зміна потенціалу електрода  $E$  з часом викликається зміною концентрації окислювача, що передбачає проходження струму через електрод. Густина струму ( $i$ , А/см<sup>2</sup>), що проходить через електрод, може бути виражена як  $i = \frac{nFA d}{A} \frac{dC_{O_x}}{dt} = nFd \frac{dC_{O_x}}{dt}$ , де  $A$  – площа електродного шару (см<sup>2</sup>) і  $d$  – товщина електродного шару (см). Продиференціювавши це рівняння по часу, підставивши результат в рівняння, можна отримати вираз густини струму:

$$i = \frac{n^2 F^2}{RT} dC_{O_x} \frac{\exp \left( \frac{nF}{RT} (E_{O_x/R_d}^0 - E) \right)}{\left[ 1 + \exp \left( \frac{nF}{RT} (E_{O_x/R_d}^0 - E) \right) \right]^2} \frac{dE}{dt} \quad (1.3.1)$$

де  $\frac{dE}{dt}$  – швидкість сканування ( $v$ ), яка є контрольованою сталою в електрохімічних методах, таких як циклічна вольтамперометрія.

Псевдоємність електрода за умови ідеально оборотної окисно-відновної реакції може бути визначена як:

$$C_{pc}(E) = \frac{n^2 F^2}{RT} dC_{O_x} \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E)\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E)\right)\right]^2} \quad (1.3.2)$$

Збільшенню робочого вікна напруги сприяє використання неполяризованого електрода в ГЕК, а також це підвищує напругу одиничного елемента. В порівнянні з симетричними конденсаторами, гібридні суперконденсатори володіють більш високою питомою енергією, що реалізовується внаслідок вищої робочої напруги комірки:  $W = \frac{1}{2}CU^2$ . Відсутність другого, послідовно включеного конденсатора, викликає збільшення сумарної електричної ємності ГЕК [26]. Додатково перевагою ГЕК є низька величина саморозряду внаслідок наявності лише одного вуглецевого електрода.

Загалом можна виділити три основні типи ГЕК:

1) Композитний гібридний конденсатор (працює на основі електрохімічної пари – електрод ПЕШ та псевдоємнісний електрод). Приклади: вуглецевий електрод/ $MnO_2$ ,  $RuO_2$ /графіт.

2) Гібридний конденсатор батарейного типу: використовує два різні види електродів з відмінними інтеркаляційними сполуками). Приклад –  $LiCoO_2/Li_4Ti_5O_{12}$ ,  $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$ .

3) Асиметричний гібридний суперконденсатор: поєднує чисто фарадеївський електрод та ПЕШ-електрод. Приклад: активоване вугілля/ $Li_4Ti_5O_{12}$ .

Основою ефективного функціонування асиметричного ГЕК в будь-якому режимі є необхідність забезпечити оптимальне співвідношення ємностей неполяризованого і поляризованого електродів. Авторами [39] узгодження електродів досягнуто шляхом регулювання мас електродів (конденсаторного і акумуляторного типу) та проаналізовано питомі енергетичні характеристики

ГЕК. Електрод акумуляторного типу позначимо  $aa$ , тоді електрод конденсаторного типу –  $ca$ . Свідношення між масами електродів  $x$  представимо в наступному вигляді:

$$C = m_{aa}c_{aa} = m_{aa}c_{ca}; J = m_{aa}j_{aa} = m_{ca}j_{ca};$$

$$x = \frac{m_{aa}}{m_{ca}} = \frac{c_{aa}}{c_{ca}} = \frac{j_{aa}}{j_{ca}}, \quad (1.3.3)$$

де  $C$  (мА·год) – ємність конденсатора,  $J$  (мА) – струм конденсатора;  $m_{aa}$  і  $m_{ca}$  – маси,  $c_{aa}$  і  $c_{ca}$  – ємності,  $j_{aa}$  і  $j_{ca}$  – струми електродів відповідного типу.

Співвідношення питомих ємностей  $x_{re}$  можна представити як:  $x_{re} = \frac{c_{ca,re}}{c_{aa,re}}$ , де

$c_{ca,re}$  і  $c_{aa,re}$  – відповідні розрахункові питомі ємності матеріалу. Коли співвідношення мас  $x$  електродів акумуляторного і конденсаторного типу дорівнює або більше відношенню питомих ємностей  $x_{re}$  ГЕК робоча напруга та густина енергії володіють максимальними значеннями. У випадку збільшення маси електрода конденсаторного типу  $x < x_{re}$  відповідно зменшується густина енергії суперконденсатора, в протележному випадку  $x > x_{re}$  – спостерігається зворотній процес. При низьких запірних напругах розряду густина енергії ГЕК характеризується вищими показниками. Якщо

співвідношення між масами для ГЕК рівне:  $\frac{m_{aa}}{m_{ca}} = \sqrt{\frac{c_{ca}}{c_{ba}}}$ , то питома ємність для

даного гібридного суперконденсатора досягає максимального значення:

$$C_{max} = \frac{1}{(1/\sqrt{c_{ca}} + 1/\sqrt{c_{aa}})^2}. \text{ Таким чином, електрохімічні характеристики цього}$$

типу конденсатора залежать від питомої ємності акумуляторного електрода.

Основними перевагами ГЕК можна вважати [7]: високу ступінь оборотності та високу густину потужності ПЕШ-електроду; компенсацію низької густини енергії ПЕШ-електроду високою густиною енергії фарадеївського електрода; швидкість зміни різниці потенціалів зменшується за рахунок перебігу фарадеївських процесів з одночасним ростом густини енергії; низький саморозряд асиметричного ГЕК внаслідок наявності одного ПЕШ-електроду. Порівняльна характеристика наведена в таб. 1.3.1.

Таблиця 1.3.1.

Загальне порівняння електрохімічного конденсатора та акумулятора

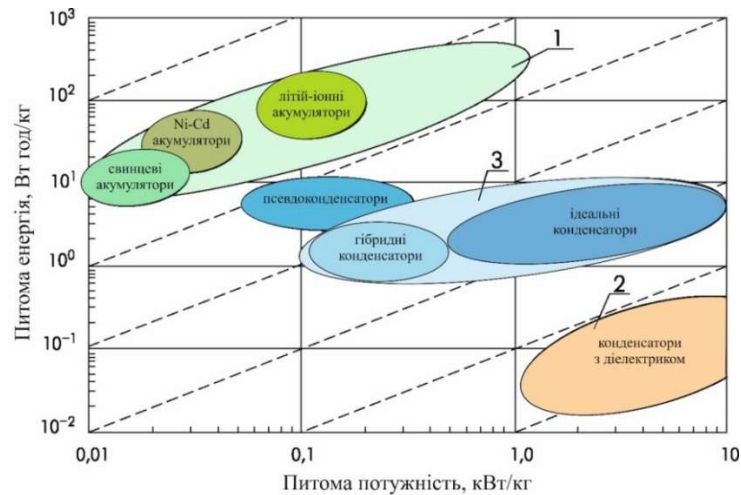
Конденсатор	Акумулятор
Характеризується нахилом кривих заряд/розряду	Характеризується наявністю певного значення потенціалу розряду
Володіє певною величиною ступеня заряду	Основним індикатором заряду є ступінь інтеркаляції
Має відносно низьку густину енергії	Володіє хорошими значеннями густини енергії, залежно від молярної маси і електродного потенціалу активних матеріалів в електроліті певного типу
Характеризується високою густиною потужності.	Густина потужності різко залежить від кінетики фарадеївських процесів
Дуже добра циклювальна здатність	Робочий стан зберігається на протязі 100-1000 циклів через незворотність структурно-фазових перетворень при окисно-відновних процесах
Внутрішній опір залежить від площі контакту електрод/електроліт	Внутрішній опір залежить від характеристик інтерфейсу електрод/електроліт і особливостей редокс-процесів на ньому
Характеризується низькою енергією поляризації, ємність мало залежить від температури	Характеризується температурною залежністю поляризації (фарадаївським опором)
Має тривалий термін експлуатації	Короткий термін служби внаслідок деградації активних речовин
Провідність електроліту може зменшуватися при зарядженні через адсорбцію йонів	Електролітна провідність може зменшуватися або зростати при зарядженні залежно від особливостей редокс-реакцій

Порівняльні характеристики накопичувачів електричної енергії можна розглядати в координатах «питома енергія  $E$  (кДж/кг або Вт·год/кг) – питома потужність  $P$  (кВт/кг)». На рис.1.3.2 наведено такі залежності та області перспективного розвитку деяких типів акумуляторів, ПЕШ-конденсаторів та гібридних систем.

Акумулятори характеризуються величинами питомої енергії  $10^1$ - $10^2$  Вт·год/кг і питомої потужності по  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  кВт/кг; окисно-електролітичні конденсатори –  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  Вт·год/кг та  $10^1$ - $10^2$  кВт·год/кг, характеристики електролітичних конденсаторів розташовані між ними. За кількістю циклів «заряд-розряд» (близько  $10^4$ - $10^6$ ), а також за величиною діапазону робочих



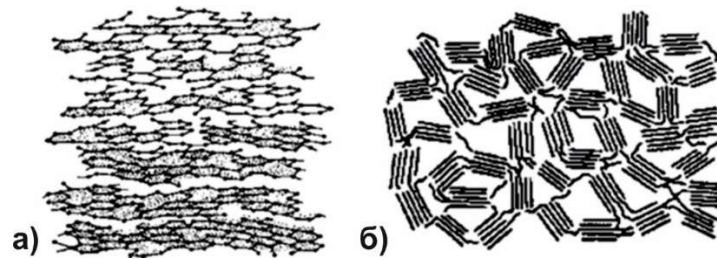
температур (від  $-50$  до  $+85$  °C) конденсатори з ПЕШ також займають проміжне положення між акумуляторами і окисдно-електролітичними конденсаторами. Істотний недолік конденсаторів з ПЕШ і акумуляторів – низька робоча напруга. Для збільшення робочих напруг або ємності конденсатори, так само, як і акумулятори, з'єднуються послідовно або паралельно в пакети (батареї, модулі).



**Рис. 1.3.2.** Порівняльні характеристики електрохімічних накопичувачів електричної енергії та відповідні області перспективного розвитку

#### 1.4. Вуглецеві матеріали: будова, властивості, особливості отримання

Пористі вуглецеві матеріали завдяки своїм унікальним фізичним і хімічним властивостям знайшли широке застосування в різних технологічних галузях промисловості. Рентгеноаморфні активовані вугільні матеріали в більшості випадків представляють собою турбостратно організовані пакети графенових шарів (рис. 1.4.1а). Розміри окремих пакетів 5-20 нм. Орієнтація окремих площин у мікрокристалітах вуглецю досить часто порушена і окремі пакети безладно орієнтовані один відносно одного (рис. 1.4.1б). В ряді робіт висувуються різні моделі будови активованого вуглецю, зокрема припускається присутність ковалентних зв'язків між окремими пакетами, і формування неорганічного полімерного каркасу.

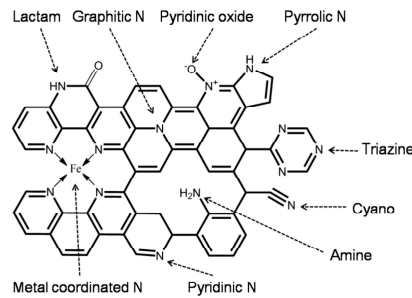


**Рис. 1.4.1.** Типові схема структурного впорядкування для пористого вуглецевого матеріалу.

На границях окремих площин можуть знаходитися функціональні групи [40]. В залежності від природи вуглецевого матеріалу і температури його обробки ймовірним є формування поверхневих кисень-вмісних груп трьох типів – кислотних, основних і нейтральних. Кислотні (карбоксільні, складноєфірні і фенольні) групи характеризують мінімальною стійкістю і формуються при нагріванні вуглецю в атмосфері кисню в інтервалі температур 200-700°C або при реакціях окислення в рідкій фазі. Основні і нейтральні поверхневі групи є порівняно більш стійкими, вони утворюються при кімнатній температурі після очистки вуглецевого матеріалу методом термічної обробки. Функціональні групи електрохімічно інертні в робочому діапазоні напруг і підвищують змочуваність вуглецевих електродів, при цьому забезпечуючи доступ електроліту в пори. Присутність функціональних груп викликає тенденцію до зростання відстані між графеновими площинами у пакетах, яка варіюється в діапазоні 0,33 -0,37 нм. Тип та концентрацію функціональних груп та гетероатомів (кисню, азоту, сірки, водню) можна регулювати змінюючи умови отримання та постобробки вуглецевого матеріалу, що по різному впливає на кількість у структурі активованого вуглецю.

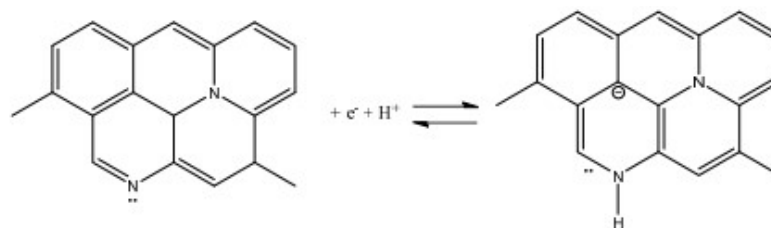
Електрохімічна активність поверхневих функціональних груп може різко змінювати редокс вуглецевих матеріалів внаслідок зміни умов проходження редокс-реакцій. Контрольована генерація поверхневих функціональних груп є перспективним методом формування псевдоємнісних властивостей. Іншим шляхом є модифікація електропровідних властивостей внаслідок присутності гетероатомів. Присутність домішкових атомів та йонів

між графеновими шарами в турбостратних пакетах різко впливатиме на донорно-акцепторні властивості матеріалу, що, в свою чергу, впливатиме як на ємнісні, так і псевдоємнісні властивості вуглецевого матеріалу [41]. Особливу привертають властивості пористих вуглецевих матеріалів допованих азотом (рис. 1.4.2).



**Рис. 1.4.2.** Типи функціональних азотних включень, а також впроваджених атомів металу (Fe) що спостерігаються в вуглецевих матеріалах

В першу чергу, азотовмісні функціональні групи забезпечують кращу змочуваність поверхні вуглецю електролітом, що дуже важливе для заповнення пор малого діаметру. Поряд з цим, азотгрупи підвищують електроактивність поверхні вуглецевого матеріалу. Зокрема, псевдоємнісний механізм накопичення заряду може бути реалізований за участі піридійних груп, вільних електронів та протонів електроліту за схемою, представленою на рис. 1.4.3 [42].

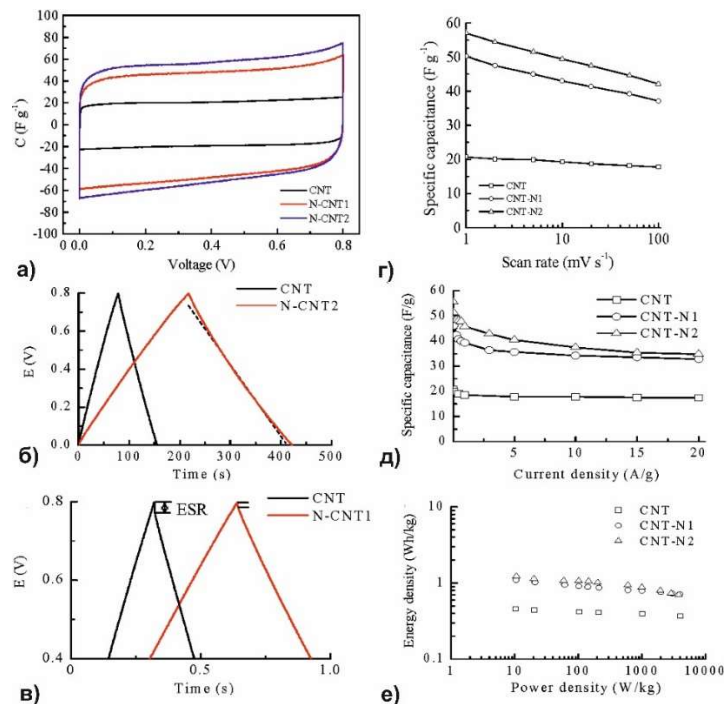


**Рис. 1.4.3.** Схема формування псевдоємнісного відгуку електроду на основі вуглецю, допованого азотом [42]

Дослідження авторів [43] показали, що допування азотом вуглецевих нанотрубок веде до зростання питомої ємності електродів ГЕК навіть за умови зменшення величини питомої поверхні матеріалу (рис. 1.4.4)

Існує два варіанти легування вуглецю азотом: 1) застосування термічної обробки пористих вуглецевих матеріалів в азотвмісній атмосфері; 2) прямий

синтез з азотовмісної вихідної сировини або суміші вуглецевих і азотовмісних прекурсорів. Перший спосіб може включати ряд додаткових технологічних етапів. Зокрема, в ряді випадків застосовуються темплати (мезопористий діоксид кремнію або інші впорядковані і невпорядковані оксиди металів) які просочуються вуглець вмісними прекурсорами з наступною карбонізацією і подальшим видаленням темплату [44]. Пропонується варіант застосування органічних темплатів [45], а також синтези з використанням техніки сублімаційного сушіння.

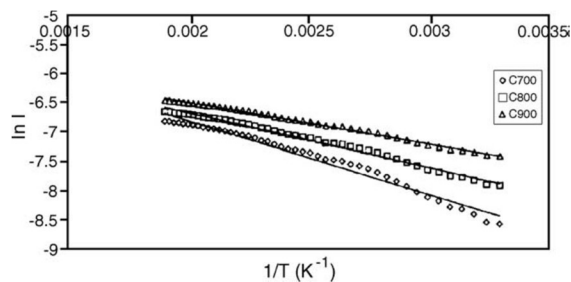


**Рис. 1.4.4.** Порівняння ємнісних та енергетичних характеристик електродів на основі вуглецевих нанотрубок до (CNT) та після (CNT1 та CNT2) допування азотом

В роботі [46] продемонстровано температурну залежність (діапазон температур 30-250°C) провідності вуглецевого матеріалу синтезованого з органічної вихідної системи (рисове лущиння). Встановлено, що зразки вуглеців, отриманих карбонізацією вихідної сировини при 700, 800 та 900°C демонстрували збільшення провідності зі збільшенням температури, а енергії активації провідності становили 0,1023, 0,0745 і 0,0552 eV відповідно. Низькі значення  $E_g$  в порівнянні з  $E_0$  дозволяють припустити, що електронний транспортний процес обумовлений переходом між локалізованими

дефектними зонами ( $\pi-\pi^*$ ) станів поблизу рівня Фермі [47].

Відносно малі значення ширини забороненої зони  $E_g$  свідчить про перекриття зони ( $\pi-\pi^*$ ) смуг поблизу рівня Фермі внаслідок росту висоти дефектних електронних станів. Зменшення ширини забороненої зони при збільшенні температури термічної обробки свідчить про ріст перекриття локалізованої  $\pi$ -зони в області  $E_F$ , оскільки відсотковий вміст  $sp^2$ -гібридизованих зв'язків позицій зростає з температурою [48].

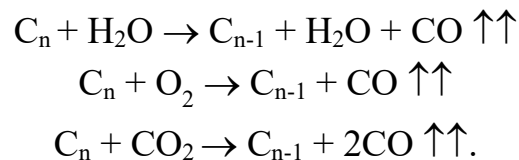


**Рис. 1.4.5.** Типова температурна залежність електричної провідності вуглецевих пористих матеріалів, отриманих при різних температурах активації

Основним фактором, що визначатиме величину питомого опору вуглецевих матеріалів є контактний опір, який різко залежить від морфології частинок (розміру, форми, ступеня агрегації) і щільності упаковки. Щільна упаковка дозволяє отримати постійний контакт між частинками і зменшує довжину переносу заряду через приповерхневий шар. Питомий опір типowo зростає зі зменшенням розміру частинок. Питомий опір електродних матеріалів на струмопровідних колекторах в електроліті включає складові, пов'язані як з йонним, так і електронним транспортом. Використання електропровідних добавок (ацитиленової сажі) дозволяє отримати електродні композиції з високою провідністю. Проблемаю залишається використання поверхні пор, діаметр яких близький до розмірів сольватованих йонів електроліту, проте цей недолік більше стосується саме систем на основі органічних розчинників.

Отримання пористого вуглецю передбачає застосування активаційної карбонізації сировини, в якості якої можуть виступати органічні системи

природного (продукти рослинного походження, зокрема деревина) чи штучного (синтетичні смоли) походження [49, 50]. Процес активації, в більшості випадків, передбачає застосування активаційного газового середовища (водяна пара, вуглекислий газ, кисень, продукти згоряння). При цьому, формування розвиненої поверхні передбачає перебіг локальних реакцій окислення вуглецю:



Температура процесу активації варіюється в межах 600-1000 °С. Перевагами володіє метод активаційної карбонізації матеріалу, який дозволяє отримувати контрольований розподіл пор за їх розмірами. Можливим є застосування каталітичних реагентів, що регулюють процес активації. Процеси карбонізації і активації можуть бути рознесені в часі, в цьому випадку причому етап активації відбувається у вакуумі або інертному газі при температурах 500-600 °С [51].

### **1.5. Фазовий склад та структура нанодисперсних оксидів і сульфідів металів**

Необхідність підвищення питомих ємнісних характеристик ГЕК стимулює вивчення оксидів перехідних металів, які дозволяють забезпечити більш високу питому ємність і більшу густину енергії, в порівнянні з вуглецевими матеріалами з ПЕШ ємністю. Зокрема, перспективними вважаються змішані оксиди перехідних металів, завдяки широким можливостям перебігу окислювально-відновних реакцій та поліпшену електронну провідність, що є необхідними умовами для ефективного практичного використання в технології ГЕК. Іншим перспективним напрямком є створення наноструктур певної морфології, що має велике значення для оптимізації електрохімічної ефективності ГЕК. Ієрархічні наноструктури, зібрані з низькорозмірних структурних одиниць (наприклад, впорядковані 2D нанорешітки або масиви 1D нанотрубок), розглядаються як перспективні електродні матеріали [52].

Особливе місце займають нанокompозитні та наноструктуровані системи, використання яких дозволяє синергетичну інтеграцію двох різнотипних матеріалів з різним типом провідності. При цьому можна досягнути зменшення внутрішнього опору через забезпечення ефективних механізмів перенесення заряду (як електронного транспорту так і дифузії йонів) та з одночасним збільшенням питомої площі поверхні, що є вирішальним фактором для реалізації високих значень електрохімічної ПЕШ-ємності і псевдоємності.

### 1.5.1. Кристалічна структура оксиду молібдену

Молібден утворює ряд оксидів, діаграма стану системи  $\text{MoO}_2\text{-MoO}_3$  показана на рис. 1.5.1.1.

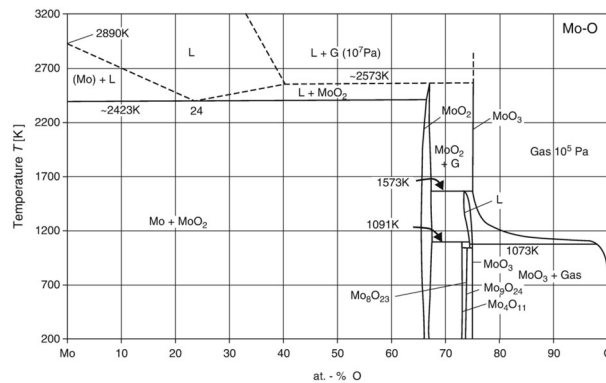


Рис. 1.5.1.1. Фазова діаграма Mo-O [53]

Триоксид  $\text{MoO}_3$  ( $\alpha$ -оксид) характеризується шаруватою кристалічною структурою (орторомбічна ґратка, просторова група симетрії  $Pbnm$ ) побудованою з октаєдрів  $\text{MoO}_6$  і тетраєдрів  $\text{MoO}_4$  (рис. 1.5.1.2) і характеризується напівпровідниковими властивостями при ширині забороненої зони 2,4-2,9 еВ. Матеріал проявляє високу фотокаталітичну активність та ефективність в оборотній інтеркаляції йонів літію, що дозволяє проектувати катоди літій-йонних джерел струму.

Триоксид молібдену відносно добре вивчений в порівнянні з нижчим оксидом  $\text{MoO}_2$ , який кристалізується в моноклінній решітці з просторовою групою  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$ ) (сталі ґратки та моноклінний кут дорівнюють  $a = 5.6109 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.8562 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.6285 \text{ \AA}$ , і  $\beta = 120.95^\circ$  відповідно) [54]. Елементарна комірка

діоксиду молібдену формується чотирма формульними одиницями  $\text{MoO}_2$  (рис. 1.5.1.3).

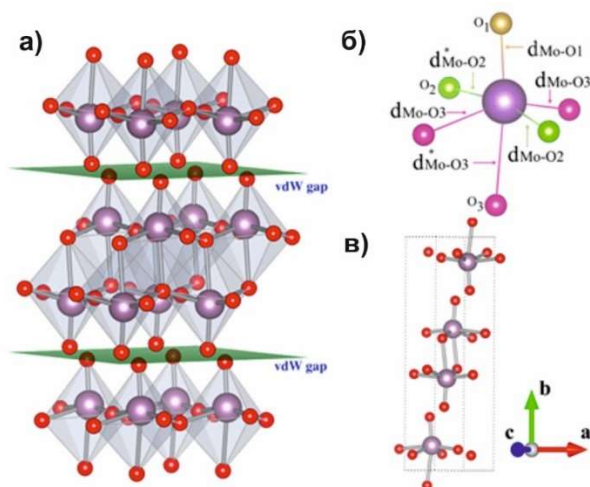


Рис 1.5.1.2. Кристалічна структура  $\text{MoO}_3$

Атоми молібдену та два нееквівалентні атоми кисню характеризуються кристалографічними позиціями ( $4e$ ):  $\pm(x, y, z)$ ,  $\pm(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$  з параметрами, наведеними в Табл 1.5.1.1.

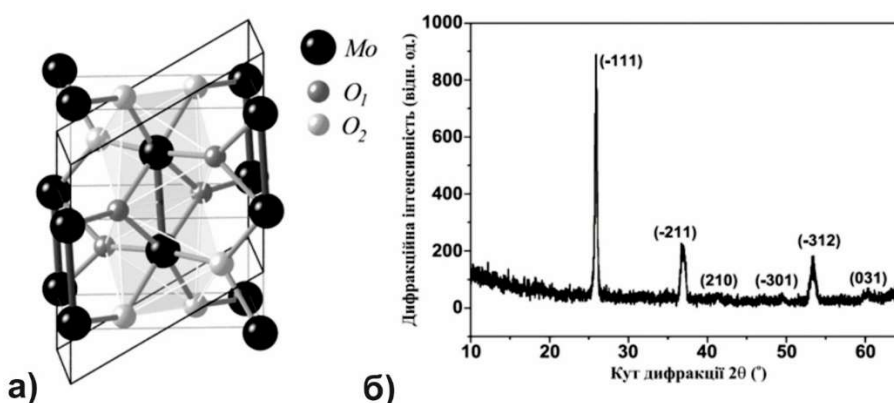


Рис. 1.5.1.3. Кристалічна структура (а) та типова дифракційна картина моноклінного  $\text{MoO}_2$  (б)

Атоми в моноклінній структурі  $\text{MoO}_2$  формують дві вкладені одна в одну тетрагональні ґратки рутильного типу з просторовою симетрією типу  $P4_2/mnm$  ( $D_{4h}^{15}$ ). Можна виділити дві різні відстані між  $\text{Mo-O}$  в координаційних октаедрах – апікальна відстань, між  $\text{Mo-O}$ , при однакових значеннях величини  $z$ , і екваторіальну відстань між  $\text{Mo}$  та чотирма сусідніми кисневими лігандами з  $z = z_{\text{metal}} \pm 1/2$  [55, 56]. Типова дифрактограма моноклінного  $\text{MoO}_2$  демонструє чіткі рефлекси  $(\bar{1}11)$ ,  $(\bar{2}11)$ ,  $(\bar{3}10)$  [57].



Табл. 1.5.1.1.

Параметри кристалічної структури моноклінної  $\text{MoO}_2$

Атом	Положення Вікоффа	Параметри		
		$x$	$y$	$z$
Mo	(4e)	0,2316	-0,0084	0,0164
O <sub>1</sub>	(4e)	0,1123	0,2171	0,2335
O <sub>2</sub>	(4e)	0,3908	-0,3031	0,2987

Координація атомів молібдену в елементарній ґратці не є строго октаедричною, і є дві різні довжини зв'язків Mo-Mo з локальною симетрією  $D_{2h}$ . [58]. У спотвореній рутильній структурі  $\text{MoO}_2$  відстані Mo-Mo уздовж рутилової осі  $c$  чергуються, утворюючи два зв'язки з довжинами 0,251 і 0,302 нм, що передбачає два типи координації атомів кисню (рис. 1.5.1.3а). Електронна структура діоксидів металів з структурним типом рутилу було детально вивчено авторами [59]. Октаедрична складова кристалічного поля кисневих ліганді, в якому знаходяться катіони  $\text{Mo}^{4+}$ , розбиває  $4d$ -електронні рівні на  $t_{2g}$  і  $e_g$  компоненти. Особливості структурного впорядкування визначають домінування  $t_{2g}$ -орбіталі в площині, яка визначається спільними октаедричними ребрами ( $t_{||}$ -орбіталі), та інші дві орбіталі  $t_{2g}$ , перпендикулярні цій площині ( $t_{\perp}$ -орбіталі).  $t_{||}$ -орбіталі орієнтуються вздовж кристалографічної осі  $c$ , причому в спотворених октаедрах  $t_{||}$ -орбіталі сусідніх металевих йонів можуть формувати  $\sigma$ -зв'язки з утворенням зв'язуючих і антизв'язуючих станів [60]. Смуга в зоні Брільюена, отримана при перекритті  $t_{||}$ -станів відокремлюється від смуг, сформованих з менш збуреними рівнями  $t_{2g}$ . В оксиді  $\text{MoO}_2$  один додатковий електрон через катіон металу частково возаповнює  $t_{\perp}$ -смуги, що є передумовою виникнення металевого типу провідності та появи зв'язків типу метал-метал. Уточнення такої моделі, здійснене авторами [61] враховує можливість формування  $\pi$ -зв'язків між парами  $t_{\perp}$ -орбіталей. Як результат, при кімнатній температурі діоксид молібдену  $\text{MoO}_2$  є слабким парамагнітним провідником [62]. Асиметрична кристалічна структура  $\text{MoO}_2$  з каналами уздовж кристалографічної осі  $c$  є причиною до анізотропної провідності електронного типу [63]. Значення

питомої опору для об'ємних зразків  $\text{MoO}_2$  становить близько  $8,8 \cdot 10^{-5}$  Ом·см при кімнатній температурі [64]).

Підсумовуючи, можна стверджувати, що перевагами  $\text{MoO}_2$  є низький електричний опір та здатність приймати декілька окисних станів за умови високої хімічної стабільності.

### 1.5.2. Дисульфід молібдену: кристалічна та електронна структура, електропровідність

Кристалічна гратка дисульфиду молібдену формується з октаедричних чи тригонально-призматичних структурних одиниць, сформованих атомами сірки за умови перекриття хвильових функцій Mo та S. Кристалографічна вісь  $c$  орієнтована нормально до базальних площин, сформованої пакетами S-Mo-S. Для  $\text{MoS}_2$  загалом характерні три типи структурного впорядкування: 1T, 2H і 3R (рис. 1.5.2.1) [65].

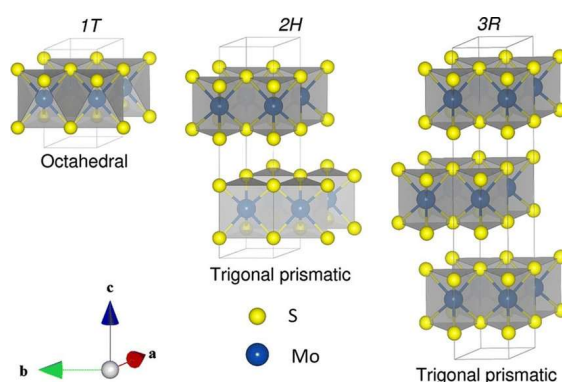
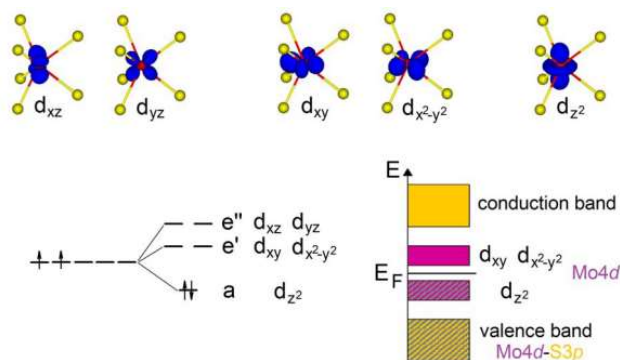


Рис. 1.5.2.1. Кристалічна структура дисульфиду молібдену [65]

1T- $\text{MoS}_2$  володіє потвореною октаедричною граткою, просторова група симетрії  $P3$  і характеризується електронним типом провідності [66]. Для 2H- $\text{MoS}_2$  характерним є гексагональний тип кристалічної гратки, просторова група симетрії  $P63/mmc$  [67], при цьому шари атомів молібдену локалізуються між двома шарами атомів сірки, утворюючи пакети S-Mo-S. 3R- $\text{MoS}_2$  тип структурного впорядкування володіє ромбоедричною граткою, просторова група симетрії  $R3m$  [68]. В ряді робіт, зокрема [69] фіксується перехід 1T структури в 2H як наслідок ковзання однієї з внутрішніх площин зі зміщенням площини, зайнятої атомами.

Сполука  $2\text{H-MoS}_2$  є термодинамічно стабільною, ентальпія її формування становить складає  $(65,8 \pm 1,2)$  ккал/моль (температура 298,15 К). Схема електронної структури  $2\text{H-MoS}_2$  представлена на рис. 1.5.2.2. Нижня частина валентної зони формується  $\text{Mo-d}$  та  $\text{S-p}$  зв'язуючими станами, вище знаходяться майже незв'язуючі  $d_z^2$ ,  $d_{xy}$  та  $d_{x^2-y^2}$  стани Мо. Саме  $d^4 sp$ -гібридизацією хвильових функцій Мо та S визначає симетрію ґратки, при якій шість атомів сірки, навколо атому молібдену, розміщуються у вершинах тригональної призми при величині кутів S-Mo-S  $82^\circ$  та  $136^\circ$ . Смуга сформована антизв'язуючими  $\text{Mo-d}$  та  $\text{S-p}$  локалізована вище.  $d_z^2$ -смуга повністю зайнята, що визначає напівпровідникові властивості  $\text{MoS}_2$ .

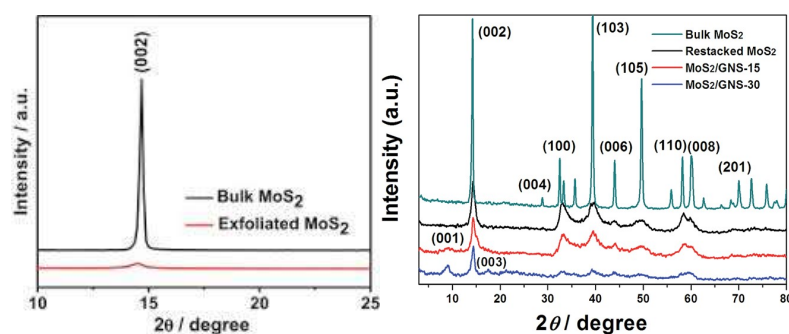


**Рис. 1.5.2.2.** Схема електронної структури  $2\text{H-MoS}_2$  [70]

Рядом авторів, зокрема [71] та [72] фіксувалася присутність в  $2\text{H-MoS}_2$  як прямих, так і непрямих міжзонних переходів, енергії яких рівні, відповідно, 1,91 та 1,29 еВ. Наявність  $\text{Mo-d}$  та  $\text{S-p}$  зв'язуючих станів сприяє електронному типу провідності  $2\text{H-MoS}_2$  з одночасним поєднанням таких характеристик, як стабільність та гнучкість -S-Mo-S- ланцюгів. Ці фактори мають визначальне значення при формування структур  $2\text{H-MoS}_2$  різноманітної морфології (графеноподібні, фулереноподібні, ламелярні). Низькі енергії зв'язку в ланках S-S та здатність атомів Мо набувати цілого ряду ступенів окиснення, що відкриває широкі можливості до структурної ізомеризації та прояву розмірочувливих властивостей. Зокрема, перехід від об'ємного  $2\text{H-MoS}_2$  до матеріалу з графеноподібним впорядкуванням характеризується збільшенням відносного вкладу прямих міжзонних переходів та розщепленням станів, що формують *ππ* валентну зону з наступним збільшення ефективної маси носіїв

струму та зменшенням їх рухливості в порівнянні з об'ємним матеріалом [73]. 2H-MoS<sub>2</sub>. Одношаровий графеноподібний 2H-MoS<sub>2</sub> має властивості прямозонного напівпровідника з шириною забороненої зони 1,79 еВ [74]. Ріст ширини забороненої зони при зменшенні кількості шарів у пакеті атомних площин, сформованих структурними одиницями -S-Mo-S- з 1,2 еВ для об'ємного матеріалу до 1,9 еВ для моношару зафіксовано авторами [75]. Особливості кристалічної та електронної структур 2H-MoS<sub>2</sub> визначають анізотропію фізичних властивостей, зокрема електрична провідність матеріалу в напрямку перпендикулярному до базальних площин на три порядки нижча за провідність в паралельному напрямку. Як результат величина електричної провідності дисульфиду молібдену різко залежить від морфології частинок матеріалу та концентрації, а також концентрації і типу дефектів [76].

Зміни симетрії при переході від об'ємного до двомірного матеріалу чітко спостерігаються на рентгенівських дифрактограмах (рис. 1.5.2.3). Типовим свідчення наявності квазідвумірних кристалітів є зменшення інтенсивності та зникнення рефлексу (002) [77]. Одночасно фіксується ріст відносної інтенсивності рефлексів, що відповідають кристалографічним площинам (100) та (101) [78].



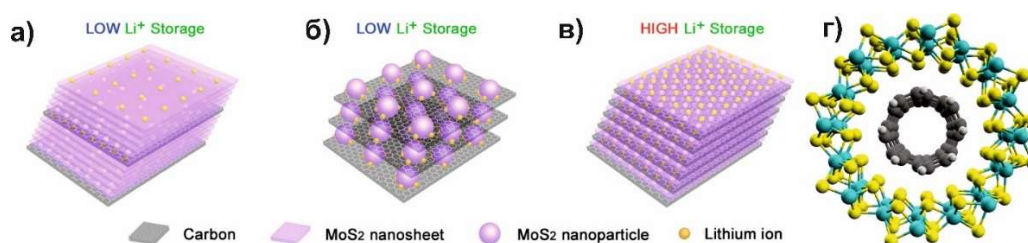
**Рис. 1.5.2.3.** Трансформація рентгенодифрактограм 2H-MoS<sub>2</sub> при переході від об'ємного до квазідвумірного кристалу [77, 78].

Базальні (00n) площини 2H-MoS<sub>2</sub> є порівняно хімічно-інертними, тоді як активні редокс-центри (атоми Mo), локалізуються на кристалографічних площинах (h00) і (0k0). Саме ці властивості є критично важливими при

використанні матеріалу в якості фарадеївського електрода (як для літійєвих джерел струму, так і для ГЕК) [80].

### 1.5.3. Композити на основі 2H-MoS<sub>2</sub> та вуглецю

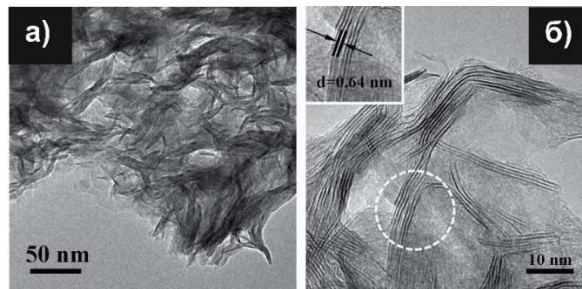
Формування композитних матеріалів дозволяє створення принципово нових функціональних систем, що, в ряді випадків, дає можливість використати переваги кожної з компонент, згладивши при цьому вплив їх недоліків. Прикладом такої взаємодії є матеріали на основі комбінації сполук перехідних металів, зокрема оксидів та халькогенідів. Наприклад, окислення йонів молібдену на поверхні MoS<sub>2</sub> з формуванням наночастинок MoO<sub>3</sub> в результаті термообробки дозволяє простим та відтворюваним методом отримати гібридний матеріал з типом впорядкування «ядро-оболонка», перспективний в технологіях електрокаталітичного отримання водню [80]. Ключове місце в літературі займають гібридні матеріали на основі 2H-MoS<sub>2</sub> та вуглецю, які на думку цілого ряду дослідників, зокрема [81], володіють щонайкращими перспективами як матеріали для катодів електрохімічних літійєвих та натрієвих джерел струму (рис. 1.5.3.1).



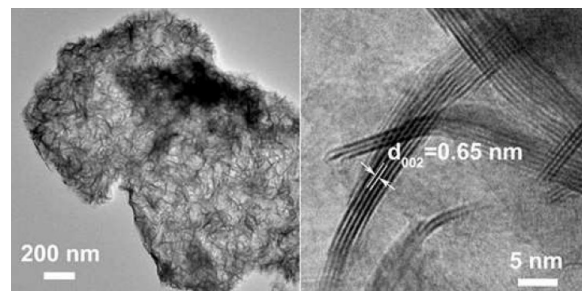
**Рис. 1.5.3.1.** Механізм формування площинних [81] та трубчастих [82] наноструктур на основі шарів 2H-MoS<sub>2</sub> та вуглецю, як високопродуктивного матеріалу для накопичення електрохімічно впроваджених йонів лужних металів.

Формування дво- та тримірних структур, що складаються з шарів 2H-MoS<sub>2</sub> та вуглецю завдяки синергетичними ефектам дозволяє мінімізацію шляхів електронного та йонного переносу та досягнення стабільних значень питомої ємності на рівні 400 мА·год/г за умови високої (> 90%) циклювальної здатності [82]. Це значення є досить близьким до теоретичної ємності (670 мА·год/г) реалізація якої передбачає впровадження 4 моль йонів Li<sup>+</sup> на

1 моль дисульфіду молібдену. В цьому випадку використовувалися коаксіальні багатошарові системи сформовані шарами дисульфіду молібдену та графену, які отримувалися гідротермальною обробкою розчину амонію молібдату та сечовини в присутності вуглецевих нанотрубок. Дуже перспективними вважаються матеріали на основі 2H-MoS<sub>2</sub> та графену. Зокрема, авторами роботи [83] такий гібридний матеріал отримувався гідротермальним методом за участі катіонних поверхнево-активних речовин (цетилтриметиламонію бромід). Як результат, було отримано високоефективний електродний матеріал на основі аморфного вуглецю та двомірних пакетів 2H-MoS<sub>2</sub> (рис. 1.5.3.1) для інтеркаляції йонів літію при величині питомої ємності близько 940-1020 мА·год/г.



**Рис. 1.5.3.2.** Зображення частинок композиту 2H-MoS<sub>2</sub>/графен [83]



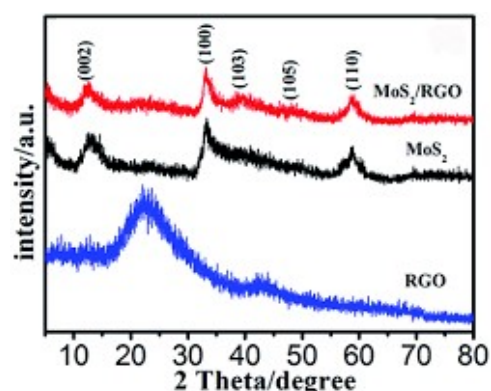
**Рис. 1.5.3.3.** Зображення частинок композиту 2H-MoS<sub>2</sub>/відновлений оксид графену [84]

Технологічно простішими та рівноцінними за характеристиками можна вважати композитні матеріали на основі 2H-MoS<sub>2</sub> та відновленого оксиду графену. Зокрема, авторами [84] гідротермальною обробкою отримано гібридні матеріали на основі 2H-MoS<sub>2</sub> та rGO з контрольованим відносним вмістом вуглецевої компоненти. Важливо, що вихідні матеріали для композиту отримувалися окремо (для отримання оксиду графену



застосовувався метод Хамерса), що передбачає можливість масштабування технологічного процесу і отримання таких матеріалів в промислових масштабах. Авторами відзначено значну електрокаталітичну активність отриманого матеріалу.

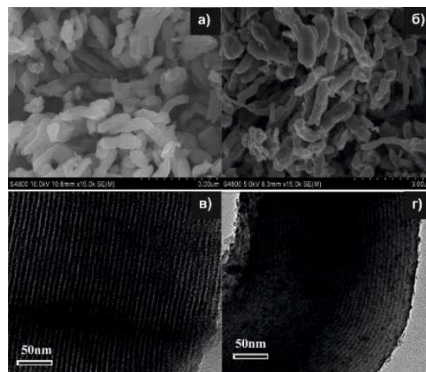
Завдяки структурній подібності 2H-MoS<sub>2</sub> з графеном, за умови високої електричної провідності та хімічної інертності графену та електрохімічній активності молібдену, використання гібридних матеріалів такого типу дозволяє оптимізувати етап переносу заряду в системах, що використовують псевдоємнісні механізми накопичення енергії. Зокрема, авторами [85] при використанні в якості електрода гібридного електрохімічного конденсатора 2H-MoS<sub>2</sub>/відновлений оксид графену при застосуванні в якості водного електроліту 1 М HClO<sub>4</sub> досягнуто 128, 265 і 148 Ф/г для випадку малої, середньої та високої концентрації MoS<sub>2</sub> з досягненням густини енергії до 63 Вт·год/кг при циклювальній ефективності матеріалу 92% після 100 циклів. Як свідчать дослідження, застосування графенової компоненти забезпечує електричний контакт між електроактивними частинками, покращує перенос заряду та полегшує дифузію йонів електроліту в структуру функціонального матеріалу, перешкоджаючи об'ємному руйнуванню та агломерації MoS<sub>2</sub>. Критично важливою при цьому є морфологія частинок матеріалу та кількість шарів дисульфиду молібдену в пакетах. Цікавими є варіанти застосування електродних матеріалів на основі систем 2H-MoS<sub>2</sub>/відновлений оксид графену/провідні полімери, зокрема авторами [86] при застосуванні електродів на основі 2H-MoS<sub>2</sub>/rGO та поліаніліну досягнуто значення питомої ємності 1224 Ф/г при струмі 1 А/г та 721 Ф/г при 20 А/г за умови циклювальної здатності на рівні 82.5% при 300 циклах заряд/розряду.



**Рис. 1.5.3.4.** Рентгенограма чистого відновленого оксиду графену та сульфиду молібдену, а також композиту на їх основі

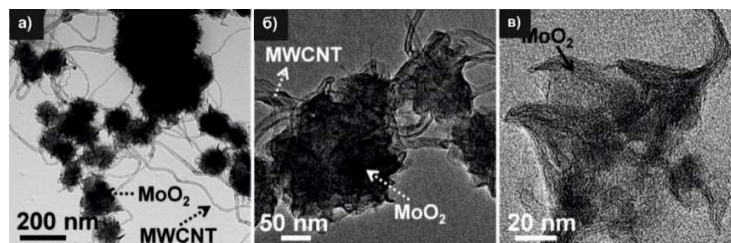
### 1.5.4. Композити на основі оксиду молібдену та вуглецевих наноматеріалів

Композити на основі  $\text{MoO}_2$  та вуглецю такою тестуються в першу чергу як високоперспективний електродний матеріал для інтеркаляції йонів лужних металів. Зокрема, авторами [87] отримано матеріал на основі мезопористого вуглецю та  $\text{MoO}_2$  (рис. 1.5.4.1), який продемонстрував питому ємність 401  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  при струмі 2  $\text{A}/\text{г}$  за умови величини циклової ефективності  $> 90\%$ .



**Рис. 1.5.4.1.** Зображення мезопористого вуглецю (а, в) та композиту, отриманого на його основі з нанодисперсним  $\text{MoO}_2$  (б, г) [87]

Значна кількість робіт присвячена формуванню композитів на основі  $\text{MoO}_2$  та вуглецевих нанотрубок. Зокрема, автори [88] отримали композит на основі  $\text{MoO}_2$  та багатошарових вуглецевих нанотрубок (рис. 1.5.4.2), який для випадку інтеркаляції йонів літію дозволив отримати значення питомої ємності 1143  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  при густині струму 0,1  $\text{A}/\text{г}$  після 200 циклів заряду-розряду.

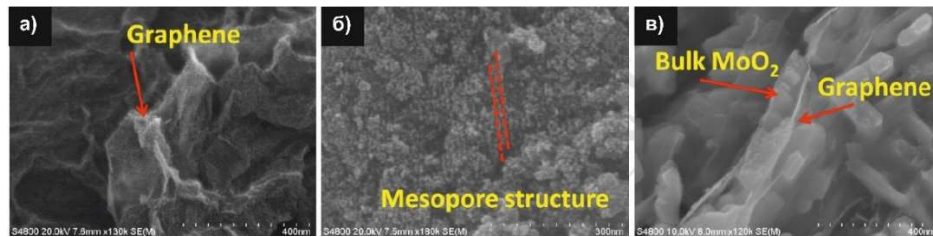


**Рис. 1.5.4.2.** Зображення нанодисперсного  $\text{MoO}_2$  та композиту отриманого на його основі та вуглецю [88]

Тестуються композити на основі  $\text{MoO}_2$  та відновленого оксиду графену. Наприклад, авторами [89] для випадку впорядкованої мезопористої системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (рис. 1.5.4.3) досягнуто розрядної ємності 1160  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  при

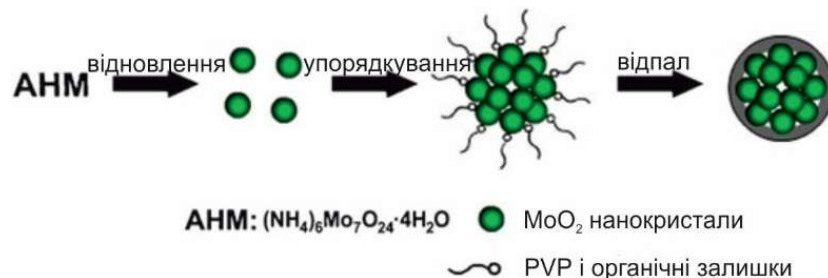


густині струму 0,1 А/г. Перевагами такого матеріалу автори вважають стабільність характеристик та високу електропровідність.



**Рис. 1.5.4.3.** Зображення нанодисперсного  $\text{MoO}_2$  та композиту отриманого на його основі та оксиду графену [89]

В ряді випадків при отриманні композитів, окрім класичних гідротермального чи золь-гель, використовують технологічно цікаві методи. Зокрема авторами [90] на першому етапі нанонитки  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отримувались з суміші гептамолібдату амонію  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  та аніліну з наступний відпалом в атмосфері аргону для формування нанонитки  $\text{MoO}_2/\text{C}$ . Інший метод отримання матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{C}$  описаний в роботі [91]. Де попередньо отримані наночастинки  $\text{MoO}_3$  диспергували в олеїновій кислоті та піддавали суміш термообробці при  $500^\circ\text{C}$  в атмосфері аргону.



**Рис. 1.5.4.4.** Схема утворення нанокристалів  $\text{MoO}_2$  і наносфер  $\text{MoO}_2/\text{C}$

Формування наносфер  $\text{MoO}_2$ -  $\text{MoO}_2/\text{C}$  авторами [92] здійснювалося рідкофазним відновленням тетрагідрату амонію гептамолібдату етиленгліколем з наступним відпалом, що веде до деструкції органічної складової (рис. 1.5.4.4).

## 1.6. Тип і склад електроліту для гібридних електрохімічних систем

Енергетика та кінетика електродних процесів на межі розділу електрод/електроліт є визначальними для роботи пристроїв, що працюють за принципом заряд/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). Їх оцінка

здійснюється, головним чином, за величиною густини струму через активну площу електроду та ємнісною поведінкою ПЕШ на його поверхні як функції електродного потенціалу [93]. Саме тому вибір електроліту є таким же важливим як і вибір електродного матеріалу. Розчини для електролітичних конденсаторів повинні мати наступні властивості: висока електропровідність, широкий діапазон робочих температур, висока здатність до відновлення оксидної плівки [94]. Виділяють 3 групи електролітів: водні, органічні (неводні) та тверді полімерні.

Конденсаторам з водним електролітом характерна більша рухливість йонів і висока діелектрична стала, це сприяє малому внутрішньому опору. Крім того, такі електроліти є стійкими до умов зовнішнього середовища, але, через властивості води, володіють відносно низькою напругою розрядки (близько 1 В) і обмеженістю діапазону робочої температури. Виготовлені на основі протонного електроліту комірки є відносно дешевими завдяки простоті технологічного процесу. Водночас застосування корозійно активних водних розчинів передбачає застосування певних конструктивних змін, зокрема мінімізацію використання металу.

При виготовленні електролітичних конденсаторів застосовують органічні електроліти, що дозволяє збільшити робочу напругу до 2-2,5 В, причому за умови надвисокої очистки електроліту при запобіганню окиснення вуглецевих електродів за рахунок захисного покриття, діапазон напруг можливо збільшити до 3-3,2 В [95]. В якості органічних електролітів для електрохімічних конденсаторів використовуються перхлорати, тетрафторборати, гексафторфосфати літію [96] та натрію [97] в органічних розчинниках, таких як пропіленкарбонат, тетрагідрофуран,  $\gamma$ -бутиролактон, ацетонітрил [98].

Перевагами електролітів з органічними розчинниками є використання порівняно високих робочих напруг, що дозволяє, не дивлячись на відносно менші значення питомої ємності отримати відносно високі значення питомих енергій. Особливо великий даний ефект при малих струмах розряду, коли

низька електропровідність електроліту з органічним розчинником не викликає значних омичних втрат в електродах і сепараторі. [29]. Водночас, органічні електроліти володіють цілим рядом недоліків, зокрема відносно більшим розміром молекул, що не дозволяє ефективно використовувати весь об'єм пор електродного матеріалу [99]. Внаслідок взаємозв'язку між питомою ємністю і величиною пор для активованого вугілля, для матеріалів з площею розвиненої поверхні  $< 1500 \text{ м}^2/\text{г}$  (значний вміст мікропор з розмірами  $< 2 \text{ нм}$ ) використання органічного електроліту є недоцільним. [100]. Іншим недоліком можна вважати високу технологічну вартість виготовлення пристроїв з неводними електролітами та відносно високим значенням питомого опору (20-50 раз більший в порівнянні з водними електролітами).

Перевагами водного розчину електроліту, є порівняно більша рухливість йонів, висока діелектрична стала, дуже малий внутрішній опір. Додатково можна відзначити пожежобезпечність та стійкість до умов середовища разом з низькою технологічною вартістю. В якості водних електролітів типово використовуються розчини KOH та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Розмір гідратованих йонів K<sup>+</sup> та SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> складає 0,45 нм та 0,54 Å, відповідно, тому теоретична ємність ПЕШ для них складає 25 мкФ/см<sup>2</sup> та 19 мкФ/см<sup>2</sup>, відповідно.

Здійснено детальний аналіз сучасного стану наукових розробок в сфері електрохімічних конденсаторів. Розглянуто основні типи електрохімічних конденсаторів, з точки зору операційних принципів роботи. Проаналізовано механізми накопичення заряду як при формуванні подвійного електричного шару на міжфазній границі, так і в процесі швидких поверхневих окисно-відновних реакцій. Озвучено основні вимоги до фарадеївського електрода суперконденсатора та окреслено шляхи підвищення псевдоємнісної складової. Обговорено проблемні моменти технології гібридних електрохімічних конденсаторів, викладено основні експлуатаційні вимоги до електродних матеріалів конденсаторів різного типу.

Розглянуто будову, властивості та особливості отримання пористих вуглецевих матеріалів як основи електродної композиції для електродів електрохімічних конденсаторів. Проведено аналіз впливу поверхневих функціональних груп, зокрема азотовмісних, на властивості вуглецевих матеріалів, в тому числі на змочуваність їх поверхні електролітом та електрофізичні характеристики. Здійснено порівняльний аналіз впливу поверхневих функціональних груп на ємнісні та енергетичні характеристик вуглецевих матеріалів та окреслено шляхи їх підвищення. Проблемні питання, виокремлені в цій частині роботи, лягли в основу наукових завдань, що вирішувалися в 3 розділі дисертаційної роботи.

Проаналізовано різні методики синтезу оксидів та сульфідів молібдену, зокрема гідротермальний, золь-гель, метод хімічного осадження. Зроблено короткий огляд кристалічної та електронної структури оксидів і сульфідів молібдену та їх електрофізичних властивостей. Проведено аналіз наявних літературних даних про методи отримання композитів на основі оксидів і сульфідів молібдену та вуглецевих матеріалів, зокрема відновленого оксиду графену.

На основі критичного аналізу наявних даних сформульовано висновок про те, що практичне застосування електродних матеріалів на основі оксидів та сульфідів молібдену передбачає збільшення густини ємності та густини енергії, що можливо за умови диспергації матеріалу та використання наноструктурованих оксидів молібдену у вигляді наночастинок певної морфології, що, однак, викликає різкий спад провідності матеріалу і, відповідно, втрату його експлуатаційних характеристик. Застосування композитів на основі оксидів молібдену та вуглецевих наноструктур очікувано зменшить довжини дифузійних шляхів йонів та підвищить псевдоємнісні характеристики. Експериментальні дослідження в цьому напрямку і лягли в основі 4 розділу роботи.

#### **Література до розділу**

1-100.

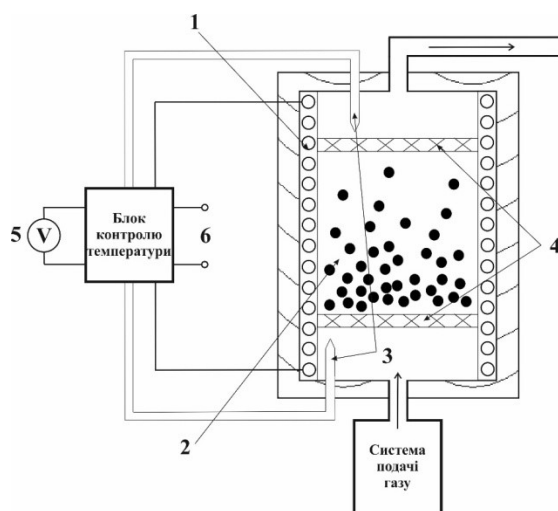
## РОЗДІЛ II. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1. Способи отримання пористого вуглецевого матеріалу

Пористі вуглецеві матеріали знайшли широке застосування в різних галузях промисловості, в першу чергу як сорбенти при сепарації газових та рідинних середовищ; в якості каталізаторів та електродних матеріалів. Для отримання активованого вугілля використовують матеріали як штучного так природнього походження: антрацит, гідрат целюлоза, фенол-формальдегідні смоли, сахароза, дерево.

Отримання активованого вугілля можна розділити на два етапи: карбонізація та активація. Температури карбонізації типово варіюються в інтервалі (400-950)°C, причому питомий опір вуглецю визначається саме цим параметром, різко зменшуючись при температурі 700°C. Причиною такої поведінки є термоіндукований розрив  $\pi$ -зв'язків та зростання концентрації носіїв заряду. Водночас, термообробка веде до росту відносного вмісту  $sp^2$ -зв'язків, що призводить, при карбонізації за високих (850-950°C) температур, до зміни ступеня структурного впорядкування від аморфного до турбостратного з ростом частки графітових фрагментів. Важливим є факт втрати, при температурах відпаду 600-700°C, кислотних поверхневих функціональних груп з виділенням вуглекислого газу та води.

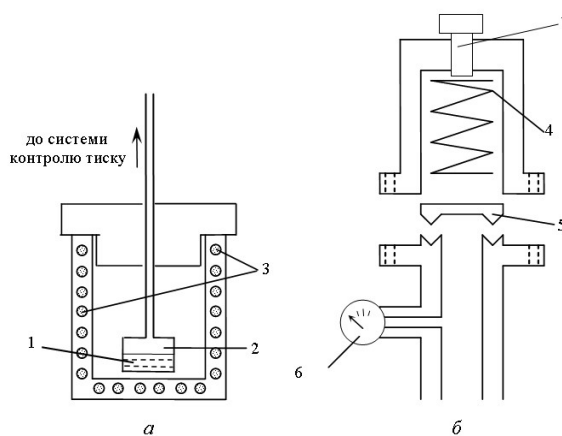
Температура активації знаходиться в діапазоні від 600 до 900°C. Активація передбачає обробку карбонізованого матеріалу паром, діоксидом вуглецю, повітрям або сумішами газів (рис.2.1.1). Активація веде до росту питомої площі поверхні за рахунок локального випалювання вуглецю та основочного виділення летких компонент сировини. Ступінь активації є визначальною характеристикою, яка визначає міцності вуглецевого каркасу, густину отриманого матеріалу та характеристики утвореної пористої структури.



**Рис. 2.1.1.** Установа для процесу активації вуглецевого матеріалу фізичним методом: 1 – піч; 2 – камера в яку поміщається матеріал для карбонізації; 3 – термопара; 4 – сітка; 5 – цифровий вольтметр; 6 – джерело живлення нагрівача

При хімічній активації сировина просочується активаційним агентом, з наступною термічною обробкою в інертній атмосфері. Природа вихідної сировини, метод активації та її умови визначають морфологію вугілля, розподіл за розмірами та форму пор, провідність та наявність поверхневих груп.

У дисертаційній роботі в якості вихідної сировини було застосовано оболонку абрикосових кісточок. Карбонізація здійснювалася без посереднього доступу повітря, що сприяло утворенню пористої структури та видаленню летючих компонентів (схему реактора наведено на рис. 2.1.2). Процес хімічної активації включав в себе декілька етапів: спочатку карбонізований матеріал просочувався при механічному змішуванні з активаційним агентом, отриману суміш нагрівали до температури активації (600-900°C) при швидкості 2-10°C/хв та ізотермічно витримували (30-300 хв). на наступному етапі суміш охолоджували до кімнатної температури, промивали до заданого рівня рН та висушували при температурі 90-110°C.



**Рис.2.1.2.** Установа для процесу активації вуглецевого матеріалу фізичним методом: а – загальний вигляд; б – зображення системи контролю тиску. 1 – вуглець; 2 – камера для поміщення вихідного матеріалу; 3 – піч з нагрівником; 4 – пружина; 5 – прокладка; 6 – манометр; 7 – регулятор тиску

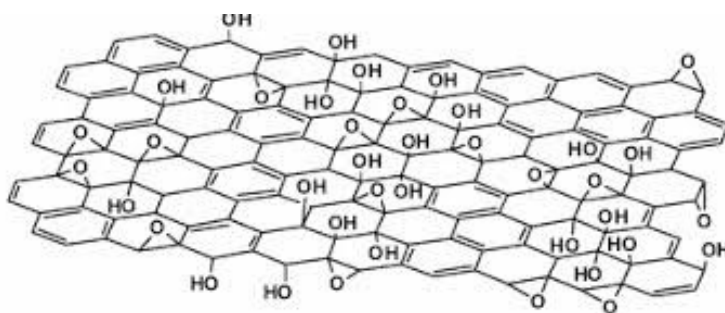
## 2.2. Отримання оксиду графену та відновленого оксиду графену

Графеноподібні матеріали володіють значними перспективами ефективного застосування в пристроях накопичення енергії [101], володіючи цікавими електрохімічними та каталітичними властивостями, особливо у системах з оксидами перехідних металів [102], шпінелями [103] чи шаруватими дихалькогенідами металів [104].

Технологія отримання оксиду графену передбачає окислення графіту з одночасними процесами розшарування і диспергацією у воді або іншому полярному розчиннику [105] за умови застосування хімічно активних окиснювачів ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_2$ ). Найбільш широковживаним можна вважати отримання оксиду графену за методом Хамерса та Оффемана [106], з подальшими модифікаціями [107]. Перевагами модифікованих методів Хамерса є використання  $\text{KMnO}_4$  замість  $\text{KClO}_3$  та  $\text{NaNO}_3$  замість  $\text{HNO}_3$  (або без використання  $\text{NaNO}_3$ ), що дозволяє уникнути випаровування вибухонебезпечних та токсичних продуктів [108].

Хімічний склад та структура оксиду графену продовжує залишатися предметом вивчення. Хоффман і Холст запропонував структуру, що передбачає присутність епоксидних груп  $\text{C}_2\text{O}$ -, розміщених по базисних

площинах графіту [109]. Руес включав гідроксильні групи у базисі карбону з вмістом водню [110]. Шольц та Боем пропонують модель, де епоксидні та ефірні групи заміщені регулярними хінонами, прикріпленими до графенової площини [111]. Найвідомішою моделлю оксиду графену є структура Лерфа та Кліновські (рис.2.2.1) [112], яка ґрунтується на результатах ядерної магнітної резонансної (ЯМР) спектроскопії, та дослідженнях методом рентгенівської спектроскопії. Ці результати підтверджуються й результатами авторів [113]).



**Рис. 2.2.1.** Структура Лерфа та Кліновські для моделі формування оксиду графену

В даній дисертаційній роботі оксид графену отримувався методом Хамерса згідно з методикою описаною в [114]. Графітовий порошок (5 г) та  $\text{NaNO}_3$  (2.5 г) помішувалися з концентрованою сірчаною кислотою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (110 мл, 98 %) у льодяній ванні при  $0^\circ\text{C}$  на магнітній мішалці. Потім  $\text{KMnO}_4$  (15 г) повільно додавали протягом 30 хв при температурі, нижчій ніж  $20^\circ\text{C}$ . Вимивання з GO йонів Mn проводилося додаванням розчину  $\text{NaOH}$  з доведенням рН середовища до 10 з виділенням осаду, який пізніше фільтрували, потім помішували 1 год при температурі  $95^\circ\text{C}$  з додаванням  $\text{H}_2\text{O}$  (360 мл) і  $\text{H}_2\text{O}_2$  (40 мл, 30 %). Після охолодження суміш обробляли ультразвуком (4 год, 150 Вт), центрифугували (протягом 30 хв для виділення графітових відшарованих пластинок), фільтрували, промивали  $\text{HCl}$  (125 мл, 10 % розчин), дистильованою водою та етанолом для видалення сульфату. Осад висушували на повітрі при  $60^\circ\text{C}$  до отримання темно-жовтого продукту синтезу.

З метою наближення властивостей оксиду графену до графену його відновлюють. Існує декілька найбільш типових підходів для отримання



відновленого оксиду графену (rGO) – хімічним способом [115], термічним [116], мікрохвильовим [117].

Для отримання композитів rGO-MoO<sub>2</sub> та rGO-MoS<sub>2</sub> оксид графену GO відновлювали до rGO термічним способом в процесі синтезу. Швидке підвищення температури створює умови, при яких функціональні групи, імобілізовані на площинах карбону розкладаються на гази, та створюють тиск між шарами. Автори [119] стверджують, що тиск 40 МПа генерується при 300 °С, а при 1000 °С – 130 МПа. Згідно розрахунку константи Хамакера, тиск всього 2,5 МПа є достатнім, щоб розшарувати оксид графену.

### 2.3. Використання методу порометрії для дослідження морфології ультрадисперсних матеріалів

Метод адсорбції азоту при температурі його кипіння було реалізовано на основі аналізу ізотерм адсорбції-десорбції з застосуванням сорбметра NOVA Quantachrome 2200e (рис 2.3.1)



**Рис. 2.3.1.** Сорбтометр NOVA Quantachrome 2200e

Аналіз експериментальних ізотерм адсорбції ґрунтувався на опублікуваній в 1985 році класифікації IUPAC шести ізотерм сорбції [119]. Відповідна класифікація IUPAC показана на рисунку 2.3.2.

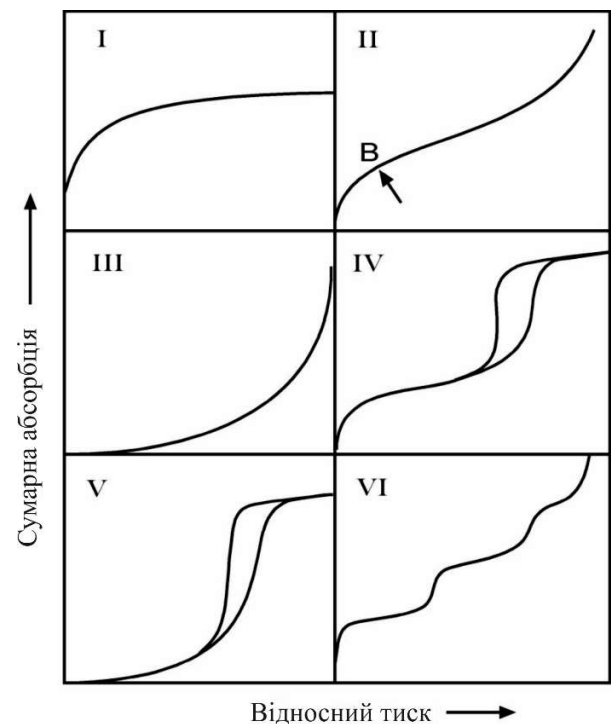
Оборотна ізотерма I типу вігнута до осі  $P/P_0$ , а адсорбована кількість наближається до граничного значення  $P/P_0 \rightarrow 1$ . Ізотерми типу I отримуються, коли адсорбція обмежена, як мінімум, лише кількома

молекулярними шарами. Цей стан виникає при хемосорбції, де асимптотичний підхід до граничної кількості вказує на те, що всі ділянки поверхні зайняті. У випадку фізичної адсорбції, ізотерми сорбції, отримані на мікропористих матеріалах, часто мають тип I. Мікропори заповнюються, тому високий підйом спостерігається при відносно низькому тиску, внаслідок незначної ширини пори та високого потенціалу адсорбції. Обмежувальне поглинання регулюється наявним об'ємом мікропори, а не внутрішньою поверхнею.

Ізотерми сорбції типу II, як правило, одержують у випадку непористого або макропористого адсорбенту, де може існувати необмежена моно-багатошарова адсорбція. Точка перегину або коліно ізотерми називається точкою В. Ця точка вказує на етап, при якому покриття моношару завершено, і починається багатошарова адсорбція.

Ізотерма оборотного типу III випукла по осі  $P/P_0$  по всьому її діапазону, і тому не проявляється точка В. Це вказує на те, що адсорбат-адсорбент взаємодія є відносно слабкою і що взаємодії адсорбат-адсорбат відіграють важливу роль. Ізотерми цього типу не є загальними, але прикладом може бути адсорбція азоту на поліетилен або адсорбція водяної пари на чистій базальній площині графіту.

Ізотерми типу IV характерні для мезопористих матеріалів. Найбільш характерною особливістю ізотерми типу IV є петля гістерезису, яка пов'язана з виникненням конденсації пор. Обмежене поглинання в діапазоні високих  $P/P_0$  призводить до появи плато ізотерми, що свідчить про повне заповнення



**Рис. 2.3.2.** Класифікація ізотерм сорбції IUPAC

пор. Початкову частину типу IV можна віднести до моно-багатошарової адсорбції, як у випадку з ізотермою типу II.

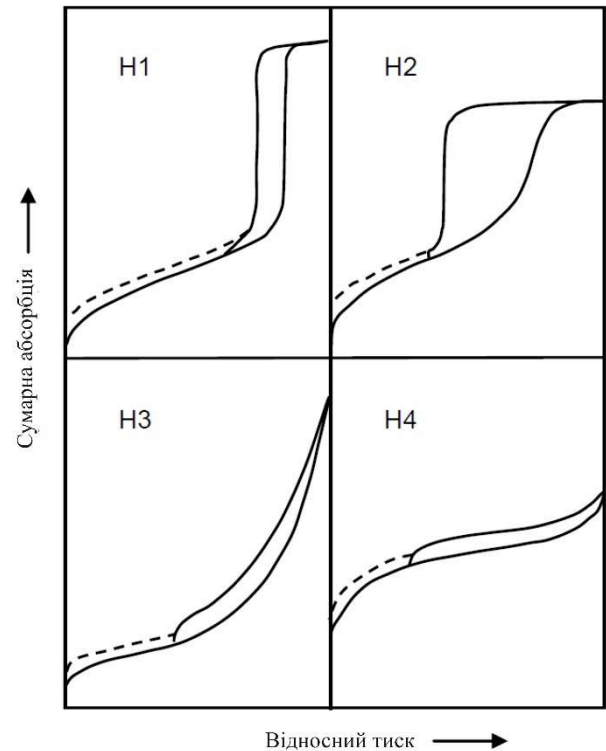
Ізотерми типу V показують конденсацію пор і гістерезис. Проте, на відміну від типу IV, початкова частина цієї ізотерми сорбції пов'язана з ізотермами адсорбції типу III, що вказує на відносно слабкі взаємодії між адсорбентом і адсорбатом.

Ізотерма типу VI – це особливий випадок, який являє собою ступінчасту багатошарову адсорбцію на рівномірній, непористій поверхні [120]. Різкість кроків залежить від однорідності поверхні адсорбента, адсорбції та температури.

Широко визнається, що існує кореляція між формою петлі гістерезису та текстурою (наприклад, розподілом розмірів пор, геометрією пор, в'язкістю) мезопористого адсорбенту.

Класифікація IUPAC [121] показана на рис. 2.3.3.

Відповідно до класифікації IUPAC, тип H1 часто асоціюється з пористими матеріалами, що складаються з чітко визначених циліндричноподібних каналів пор або агломератів з однорідними сферами. Було виявлено, що матеріали, які породжують гістерезис H2, часто неупорядковані, а розподіл розмірів пор недостатньо визначений. Ізотерми, що виявляють гістерезис типу H3, не демонструють жодної граничної адсорбції при високому  $P/P_0$ , що спостерігається з нетвердими агрегатами пластинчастих частинок, що приводить до утворення щілиноподібних пор. Вітка десорбції для гістерезису типу H3 містить також крутий регіон,



**Рис. 2.3.3.** Класифікація IUPAC петлі гістерезису

пов'язаний з (примусовим) замиканням петлі гістерезису, через так званий ефект міцності на розрив. Це явище відбувається для азоту при 77 К при відносному тиску в діапазоні від 0,4 до 0,45. Аналогічно, петлі типу H4 також часто асоціюються з вузькими порами, але також включають область мікропор.

Штрихові криві в петлях гістерезису, показані на рис. 2.3.3, відображають гістерезис низького тиску. Гістерезис низького тиску може бути пов'язаний із зміною об'єму адсорбента, тобто з набряком пор або з незворотнім поглинанням молекул у порах приблизно такої ж ширини, як і в адсорбційна молекула. Крім того, хемосорбція також призведе до таких «відкритих» петль гістерезису. Інтерпретація ізотерм сорбції, що показує гістерезис низького тиску, складна, і точний аналіз розмірів пор неможливий.

Метод розроблений Брунауером, Емметом та Теллером (ВЕТ) [122] дозволяє визначити питому площу поверхні з аналізу ізотерм адсорбції при застосуванні рівняння:

$$\frac{1}{W((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.3.1)$$

де  $W$  – маса газу, адсорбованого при відносному тиску,  $P/P_0$ , а  $W_m$  – маса адсорбату, що утворює моношар поверхневого покриття.  $C$  – константа ВЕТ, пов'язана з енергією адсорбції в першому адсорбованому шарі, значення якої визначається величиною взаємодії адсорбент/адсорбат. Аналіз передбачає лінеаризацію залежності  $1/W((P_0/P) - 1)$  як функції  $P/P_0$ . Обчислення площі поверхні базується на тому, що площа перерізу  $A_{CS}$  молекули адсорбату, в цьому випадку – загальна площа поверхні зразка  $S_t$  може бути виражена як:  $S_t = \frac{W_m N A_{CS}}{M}$ , де  $N$  – число Авогадро, а  $M$  – молярна маса адсорбату. Азот є найбільш широко використовуваним газом-адсорбатом, оскільки він характеризується проміжними значеннями для константи  $C$  (50-250) для більшості твердих поверхонь, що виключає локальну адсорбцію [123].  $A_{CS}$  становить 16,2 Å.

### Класифікація пор за розмірами:

- а) пори діаметром більше 500 Å називаються «макропорами»;
- б) термін «мікропори» описує пори діаметром не більше 2 нм;
- в) пори з розмірами 2-50 нм називаються «мезопорами».

### Об'єм та середній радіус пор

Загальний об'єм пор виводиться з кількості пор, адсорбованих при відносному тиску, близькому до одиниці, припускаючи, що пори потім заповнюють рідким адсорбатом. Якщо тверде тіло не містить макропори, то ізотерма залишатиметься майже горизонтальною в діапазоні, що наближається до одиниці  $P/P_0$ , а об'єм пор добре визначається. Проте в присутності макропор ізотерма швидко піднімається поблизу  $\frac{P}{P_0} = 1$ , і в межах великих макропор може виявлятися істотно вертикальний підйом. У цьому випадку гранична адсорбція може бути надійно ідентифікована із загальним об'ємом пор, що передбачає ретельний контроль температури зразка. Об'єм адсорбованого азоту ( $V_{ads}$ ) можна перетворити в об'єм рідкого азоту ( $V_{liq}$ ), що міститься в порах за допомогою рівняння (2.3.2).

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (2.3.2)$$

в якому  $P_a$  та  $T$  – навколишній тиск і температура відповідно,  $V_m$  – молярний об'єм рідкої адсорбату (34,7 см<sup>3</sup>/моль для азоту).

Оскільки пори, які не будуть заповнені нижче відносного тиску 1, дають незначний внесок у загальний об'єм пор і площу поверхні зразка, середній розмір пор може бути оцінений з об'єму пор. Наприклад, якщо взяти циліндричну геометрію пори (гістерезис типу H1), середній радіус пори  $r_p$  можна виразити як:

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S} \quad (2.3.3)$$

де  $V_{liq}$  отримано з рівняння (2.3.3), а  $S$  – площа поверхні BET. Для пор іншої геометрії потрібне знання форми гістерезису в ізотермії адсорбції/десорбції.

### Розподіл пор за розміром (мезопор)

Розподіл об'єму пор по відношенню до розміру пор називається розподілом пор за розміром. Загально визнано, що ізотерма десорбції є більш доцільною, ніж ізотерма адсорбції для оцінки розподілу розмірів пор адсорбенту. Десорбційна гілка ізотерми за такий же об'єм газу демонструє нижчий відносний тиск, що призводить до зниження вільної енергії. Таким чином, ізотерма десорбції наближається до справжньої термодинамічної стійкості. У деяких випадках, наприклад, для зразків, що містять гістерезис типу H<sub>2</sub>, рекомендується ізотерма адсорбції для визначення розмірів пор.

Розрахунки розмірів мезопор виконуються при припущенні циліндричної геометрії пор за допомогою рівняння Кельвіна (2.3.16) у вигляді

$$r_K = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad (2.3.4)$$

де:  $\gamma$  – поверхневий натяг азоту при його температурі кипіння (8,85 ерг/см<sup>2</sup> при 77 К);  $V_m$  – молярний об'єм рідкого азоту (34,7 см<sup>3</sup>/моль);  $R$  – газова константа (8,314·10<sup>7</sup> ерг/град/моль);  $T$  – температура кипіння азоту (77 К);  $P/P_0$  – відносний тиск азоту;  $r_K$  – радіус Кельвіна пори.

Використовуючи відповідні константи для азоту, рівняння (2.3.4) можна записати:

$$r_K(\text{Å}) = \frac{4,15}{\log(P_0/P)} \quad (2.3.5)$$

Радіус Келвіна  $r_K$  – радіус пори, в якому конденсація відбувається при відносному тиску  $P/P_0$ . Оскільки, до конденсації, на стінках була певна адсорбція,  $r_K$  не відображає фактичний радіус пари. І навпаки, під час десорбції адсорбований шар залишається на стінах, коли відбувається випаровування. Фактичний радіус пори  $r_p$  визначається за допомогою:

$$r_p = r_K + t \quad (2.3.6)$$

де  $t$  – товщина адсорбованого шару. Цей статистичний  $t$  можна розглядати як 3,54 ( $V_{ads}/V_m$ ), в якому 3,54 Å – товщина одного молекулярного шару азоту, а  $V_{ads}/V_m$  – співвідношення об'єму азоту, адсорбованого при заданому

відносному тиску, до об'єму, адсорбованого при заповненні моношару для непористого твердого тіла такого ж складу, що й пористий зразок. Більш зручний метод оцінки  $t$  запропонований де Буром у формі рівняння (2.3.7)

$$t(\text{Å}) = \left[ \frac{13,99}{\log(P/P_0) + 0,034} \right]^{1/2} \quad (2.3.7)$$

### Метод ВЈН

Якщо припустити, що початковий відносний тиск ( $P/P_0$ ) близький до одиниці, всі пори заповнюються рідиною. Найбільша пора радіуса  $r_{p1}$  має фізично адсорбований шар молекул азоту товщиною  $t_1$ . В середині такої товщини знаходиться внутрішній капіляр з радіусом  $r_K$ , з якого відбувається випаровування, коли  $P/P_0$  опускається. Відношення між об'ємом пор  $V_{p1}$  і внутрішнім капіляром об'ємом  $V_K$  визначається:

$$V_{p1} = V_{K1} r_{p1}^2 / r_{K1}^2 \quad (2.3.8)$$

Коли відносний тиск знижується від  $(P/P_0)_1$  до  $(P/P_0)_2$ , то об'єм  $V_1$  буде десорбувати з поверхні. Цей об'єм рідини  $V_1$  являє собою не тільки спорожнення найбільшої пори від конденсату, але також зменшення товщини його фізично адсорбованого шару на кількість  $\Delta t_1$ . За цим відносним зменшенням тиску середня зміна товщини становить  $\Delta t_1/2$ . Об'єм пор тепер може бути виражений як:

$$V_{p1} = V_1 \left( \frac{r_{p1}}{r_{K1} + \Delta t_1/2} \right)^2 \quad (2.3.9)$$

Коли відносний тиск знову знижується до  $(P/P_0)_3$ , об'єм десорбованої рідини включає в себе не тільки конденсат з наступних пор великих розмірів, а також об'єм від другого розрідження фізично адсорбованого шару, залишеного в порах найбільшого розміру. Об'єм  $V_{p2}$ , десорбований з пори меншого розміру:

$$V_{p2} = \left( \frac{r_{p2}}{r_{K2} + \Delta t_1/2} \right)^2 (V_2 - V_{\Delta t_2}) \quad (2.3.10)$$

Вираз для  $V_{\Delta t_2}$ :

$$V_{\Delta t_2} = \Delta t_2 A_{C1} \quad (2.3.11)$$

де  $A_{C1}$  – площа, попередньо відпрацьованих пор, з яких десорбується фізично адсорбований газ. Рівняння (2.3.11) можна узагальнити, щоб представляти будь-який крок поступової десорбції, написавши його у формі:

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{Cj} \quad (2.3.11)$$

Сумація в рівнянні (2.3.11) – це сума середньої площі незаповнених пор, але не включаючи пори, які були спорожнені при десорбції. Підставляючи загальну величину для  $V_{\Delta t_2}$  у рівняння (2.3.11), отримуємо точний вираз для обчислення об'єму пор при різних відносних тисках.

$$V_{pn} = \left( \frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \Delta t_n/2} \right)^2 \left( \Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{Cj} \right) \quad (2.3.12)$$

Оскільки площа ( $A_C$ ) для будь-яких розмірів порожньої пори не є постійною, але змінюється з кожним декрементом  $P/P_0$ , цей крок повинен бути оцінений.

Площа кожної пори  $A_P$  являє собою константу і може бути розрахована з об'єму пор, якщо взяти до уваги циліндричну геометрію пори.

$$A_P = \frac{2V_P}{r_P} \quad (2.3.13)$$

Потім площі пор можна підсумувати так, що для будь-якого етапу процесу десорбції відомий  $A_P$ . Метод ВІН пропонує метод обчислення  $\sum A_{Cj}$  від  $A_P$  для кожного відносного декременту тиску.

Передбачається, що всі пори, очищені від конденсату при відносному зменшенні тиску, мають середній радіус  $\bar{r}_P$ , розрахований за радіусами рівняння Келвіна (2.3.5) на верхньому та нижньому значеннях  $P/P_0$  на стадії десорбції. Середній радіус капіляра виражається як:

$$\bar{r}_c = \bar{r}_P - \bar{t}_r \quad (2.3.14)$$

$\bar{t}_r$  – товщина адсорбованого шару при середньому радіусі та зменшенні поточного тиску.



Терм «с» можна визначити з рівняння:

$$c = \frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p} = \frac{\bar{r}_p - \bar{t}_r}{\bar{r}_p} \quad (2.3.15)$$

Рівняння (2.3.13) тепер можна використовувати разом з рівнянням (2.3.15) як точне вираження для обчислення розподілів пор за розміром.

### Процес сорбування газу

Перш ніж проводити експерименти з сорбції газу, тверді поверхні повинні бути звільнені від забруднюючих речовин, таких як вода та масло. Очищення поверхні (дегазація) найчастіше здійснюється шляхом розміщення зразка твердої речовини у скляній комірці та нагріванні її під вакуумом або потоком газу. На рис. 2.3.4а показано, як тверді частинки, що містять тріщини та отвори (пори) різного розміру і форми, можуть виглядати після попередньої обробки [124].

Після очищення зразок доводиться до постійної температури за допомогою зовнішньої ванни. Потім невелику кількість газу (адсорбату) пускають поетапно в камеру з евакуацією. Вважається, що молекули газу, що кріпляться до поверхні твердого тіла (адсорбент), адсорбуються і схильні утворювати тонкий шар, який охоплює всю поверхню адсорбенту (рис. 2.3.1б). Помноживши  $N_m$  на площу поперечного перерізу молекули адсорбату отимаємо площу поверхні зразка.

Знаючи густину адсорбату, можна обчислити об'єм, який він займає, і, отже, загальний об'єм пор зразка.

Отриманий гістерезис призводить до форм ізотерми, які можуть бути пов'язані з тими, що очікуються від певних форм пори.

Тривале додавання молекул газу за межі моношарового формування призводить до поступового укладання декількох шарів. Формування відбувається паралельно капілярній конденсації (рис. 2.3.4в). Останній процес описується рівнянням Кельвіна, який кількісно визначає пропорційність між залишковим (або рівноважним) тиском газу та розміром капілярів, здатних конденсувати газ.

Методи, такі як класичні моделі Барретта, Джойнера та Галенди (ВЈН.) або більш точні моделі теорії функціональної щільності (DFT), дозволяють розрахувати розміри пор від рівноважного газу. Експериментальні ізотерми об'єму адсорбованого газу відносно тиску (при рівновазі) перетворюються на кумулятивні або диференціальні розподіли пор.

Оскільки рівноважні адсорбатні тиски наближаються до насичення, пори повністю заповнюються адсорбатом (рис. 2.3.4г).

#### 2.4. Дослідження фазового складу та структури X-променевим методом

У методі рентгенівського фазового аналізу, що використовує явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній решітці, застосовується випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda$  порядку величини міжатомних відстаней в кристалі. Якщо будь-яка точка (вузол) кристалічної решітки здатна розсіювати падаюче рентгенівське випромінювання, то за певних умов між

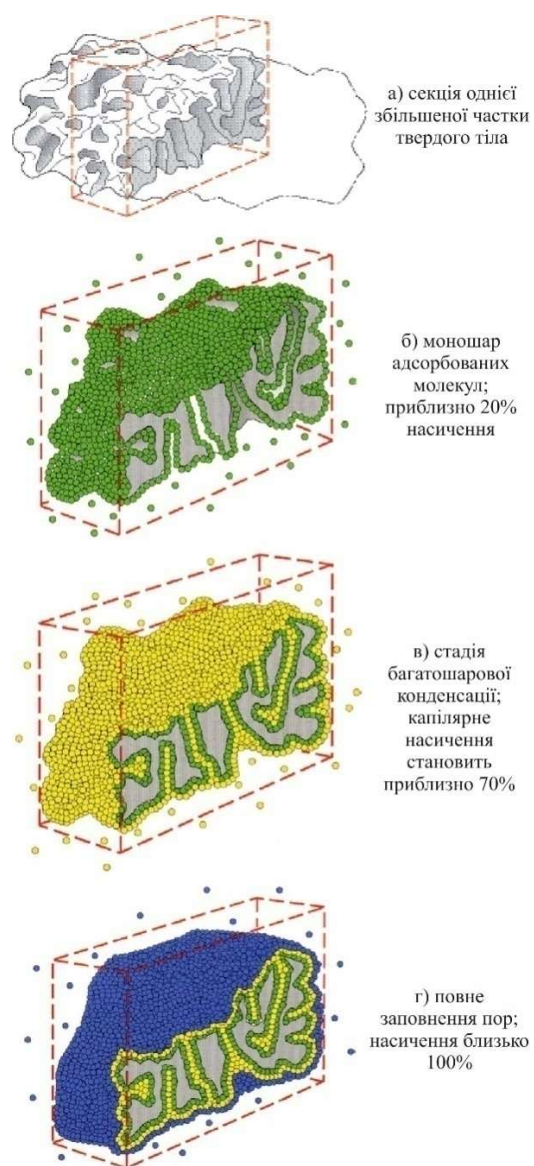


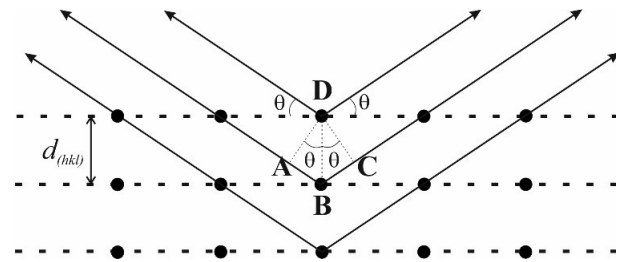
Рис. 2.3.4. Процес сорбування газу

хвилями, розсіяними окремими електронами за рахунок різниці фаз, виникає сумарна амплітуда розсіювання атомами [125, 126, 127].

Для знаходження умов виникнення дифракційних максимумів кристал можна уявити сукупністю

паралельних, рівновіддалених один від одного атомних площин, орієнтація яких в кристалі задається індексами  $(hkl)$ . У кристалічній решітці систему паралельних площин можна проводити по-різному. Системам таких площин будуть відповідати певні відстані між сусідніми площинами  $d_{(hkl)}$  – міжплощинній відстані. Нехай на одну з таких систем падає під кутом  $\theta$  рентгенівський промінь. Він буде вільно проходити через одноатомний шар і частково відіб'ється під тим же кутом  $\theta$ . Хвилі, «відбиті» різними площинами (рис. 2.4.1), взаємодіють між собою – інтерферують. Результуюча інтерференції когерентних хвиль визначається їх амплітудами і відносними фазами. Амплітуди хвиль, «відбитих» площинами однієї серії, можна вважати однаковими, якщо знехтувати ослабленням рентгенівського випромінювання при його проникненні вглиб кристала. Відносні фази хвиль залежать від величини міжплощинної відстані  $d_{(hkl)}$  і кута падіння- «відображення» променя  $\theta$ . Так різниця ходу променів 1 і 2  $\Delta = AB + BC = 2d\sin\theta$ , а їх відносна фаза  $\varphi = \Delta/\lambda$  періодична з періодом  $\lambda$ .

У загальному випадку сусідні площини «відбивають» в різних фазах. Для променів 1 і 3 різниця ходу подвоюється, для 1 і 4 – потроюється і т. д. У випадку множини «відбиваючих» площин можна підібрати таку віддалену від поверхні площину  $k$ , для якої  $\Delta = \lambda/2$ , тобто вона «відбиває» в протилежній фазі щодо першої площини: промені 1 і  $k$  гасять один одного. Аналогічно гасяться промені 2 і  $k+1$ , 3 і  $k-2$  і т. д., тобто інтенсивність результуючої хвилі дорівнює нулю. І лише коли всі площини «відбивають» в одній фазі, тобто різниця ходу складає ціле число довжин хвиль  $\Delta = n\lambda$ , відбиті промені



**Рис. 2.4.1** Схема «відбиття» рентгенівських променів від атомних площин

будуть підсилювати один одного максимальним чином. Розкривши величину  $\Delta$ , отримаємо рівняння Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \quad (2.4.1)$$

При «відбитті» рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda$  від площин з міжплощинною відстанню  $d_{(hkl)}$  дифракційні промені виникають лише під кутами  $\theta = \arcsin(n\lambda/2d_{(hkl)})$ . Цілі числа  $n = 1, 2, 3..$ , що показують, скільки довжин хвиль вкладається в різниці ходу променів, «відбитих» сусідніми площинами, називають порядком відображення. З експерименту визначити порядок відображення  $n$  не завжди можливо. Тому зазвичай розраховується відношення  $d_{(hkl)}/n$ . У цьому випадку символ рентгенівського відображення  $hkl$  включатиме і порядок відображення, тобто  $n(hkl) = nhnkn$ , то  $d_{(hkl)}/n = d_{hkl}$  рівняння Вульфа-Брегга набирає вигляду  $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$  [128].

Наведений висновок умов дифракції не строгий. Передбачається, що рентгенівські промені:

- «відбиваються» площинами з атомів, хоча реально вони розсіюються кожним електроном кристала незалежно;
- не переломлюються при переході з повітря в кристал і з кристала в повітря;
- не послаблюються в міру проникнення в глиб кристала і т. д.

Крім того, вважається, що:

- електрони атома розсіюють як вільні електрони, тобто зв'язок з ядром слабкий;
- період руху електрона по орбіті набагато більше періоду коливань падаючого випромінювання, тобто розсіювання відбувається на нерухомому електроні.

Якщо в якості об'єкта використовувати порошок або дрібнокристалічний матеріал з різним чином орієнтованими кристалами, то при взаємодії з ним монохроматичних рентгенівських променів завжди знайдеться, для кожного

виду площин, певне число кристалів, які потрапили в «відбиваюче» положення. В цьому випадку під кутом  $\theta$  буде спостерігатися дифракційний максимум для даного виду площин. Кутове положення максимуму буде визначатися значенням  $d_{(hkl)}$ , а останнє – геометрією кристалічної решітки [129].

Інтегральна інтенсивність рефлексу  $I_{HKL}$ , отриманого від площин з індексами  $(hkl)$  в  $n$ -му порядку «відбиття», причому  $H = nh$ ,  $K = nk$ ,  $L = nl$ , визначається виразом:

$$I_{HKL} = C \cdot L(\theta) |F_{HKL}|^2 \cdot P_{HKL} \cdot e^{-2M} \cdot A(\theta) \quad (2.4.2)$$

де  $C$  – загальний для всіх ліній дифрактограми множник, що залежить від довжини хвилі випромінювання;  $|F_{HKL}|^2$  – структурний фактор, який можна визначити з формули:

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} \quad (2.4.3)$$

де  $f_j$  – атомна амплітуда розсіювання, що залежить від порядкового номера елемента;  $x, y, z$  – координати базисних атомів;  $P_{HKL}$  – фактор повторюваності, що враховує число еквівалентних площин, що дають одну і ту ж дифракційну лінію, та залежить від типу кристалічної решітки і сорту площин;  $e^{-2M}$  – температурний фактор;  $A(\theta)$  – фактор поглинання, що залежить від досліджуваної речовини, довжини хвилі випромінювання і методу зйомки.

Інтенсивність рефлексу залежить, крім зазначених вище факторів, від режиму роботи рентгенівського апарата: струму, що протікає через трубку; напруги на трубці; розміру щілин, режиму роботи лічильника квантів рентгенівського випромінювання, швидкості обертання зразка і лічильника. Нарешті, інтенсивність рефлексу визначається кількістю даної фази [128].

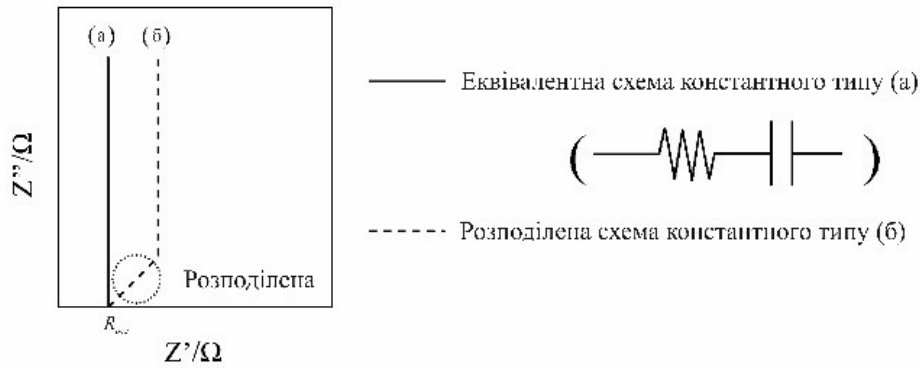
Експериментально рентгенограми досліджуваних об'єктів можуть бути отримані із застосуванням різних рентгенівських камер на рентгенівських установках з фотографічною реєстрацією і з застосуванням реєстрації дифракційної картини за допомогою детекторів рентгенівського

випромінювання (дифрактометри рентгенівські загального призначення ДРОН-2; ДРОН-3 і т.д.).

В результаті проведення досліджень на дифрактометрі виходить дифрактограма (рентгенодифракційний спектр) у вигляді заданої по точкам спектральної функції. Сучасні дифрактометри дозволяють отримати дифракційну спектр в діапазоні кутів  $2\theta$  від 6-8 до 140-160 градусів з кроком  $\Delta(2\theta) = 0,01 \pm 0,05^\circ$ . Якщо вважати, що половина діапазону отриманого спектра відноситься до областей фону, то інформативні області спектра (області ліній) будуть містити близько  $7,5 \cdot 10^3$ - $15 \cdot 10^3$  точок. Таким чином, для точного уявлення дифракційного спектра, що містить інформацію про форму рентгенівських ліній, необхідно зберігати масиви, що містять тисячі чисел (значень інтенсивності). Однак для вирішення конкретних аналітичних задач, як правило, немає необхідності в зберіганні всього спектра або його частини в повному поданні. Проводиться попередня обробка спектра – відділення фону, визначення положень піків, обчислення інтегральних інтенсивностей, результатом якої є стиснення спектральної інформації приблизно на два порядки. Такий стислий дифракційний спектр представляється у вигляді сукупності пар значень  $\{2\theta_i, I_i\}$  або  $\{d_i, I_i\}$ , де  $2\theta_i$ , або  $d_i$ , визначає положення  $i$ -ї лінії в шкалі кутів  $2\theta$  або міжплощинних відстаней  $d_i$ , а  $I_i$ , є інтегральна інтенсивність  $i$ -ї лінії.

## **2.5. Імпедансна спектроскопія гібридних електрохімічних систем**

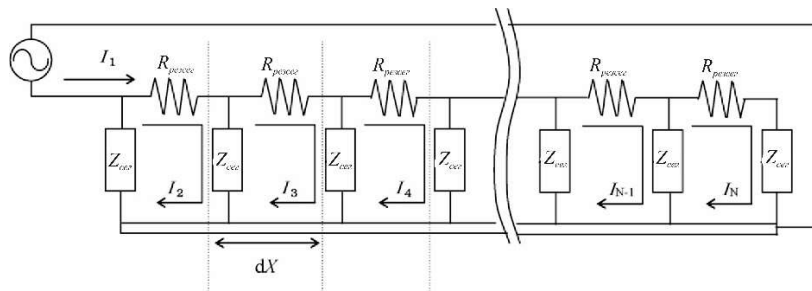
Імпедансний метод оснований на класичному методі передаточних функцій, які видозмінені відповідно до специфіки електрохімічних систем як об'єктів досліджень. Суть методу полягає в тому, що стан системи збуджується синусоїдальним сигналом і при цьому вимірюється викликаний ним сигнал відклику на виході.



**Рис. 2.5.1.** Схеми електрохімічного імпедансу: еквівалентна схема константного типу (а) і розподілена схема постійного типу (б)

Якщо система лінійна, то сигнал на виході має таку ж частоту, що і на вході, але відрізняється по амплітуді й по фазі. Відношення між сигналами на вході й виході визначає комплексний коефіцієнт передачі системи для відповідної частоти [130].

Схеми блокування електрохімічного імпедансу, що виключає процес Фарадея, наведено на рис. 2.5.1, зокрема (а) еквівалентна схема константного типу та (б) розподілена схема постійного типу. Схема еквівалентного типу може бути виражена як серія опорів і ємності (рис. 2.5.2). Імпеданс еквівалентної схеми (а) описується кривою, паралельною до уявної осі складної площини. Реальною частиною є опір  $R_{рез}$ , а уявна частина збігається до нуля зі збільшенням частоти.



**Рис. 2.5.2.** Розподілена схема постійного типу

Імпеданс розподіленої схеми (б) має майже схожу форму з еквівалентною схемою (а) у низькочастотному діапазоні. І описується траєкторією під кутом  $45^\circ$  до реальної осі у високочастотному діапазоні.

Причиною є те, що струм розподілу на електроді неоднорідний у високочастотному діапазоні [15].

Електричний подвійний шар утворюється на границі між електродом і електролітом при заданому потенціалі. За відсутності фарадеївських процесів поверхні демонструють ідеальну ємнісну поведінку:

$$Z(\omega) = 1/(j\omega C_d) \quad (2.5.1)$$

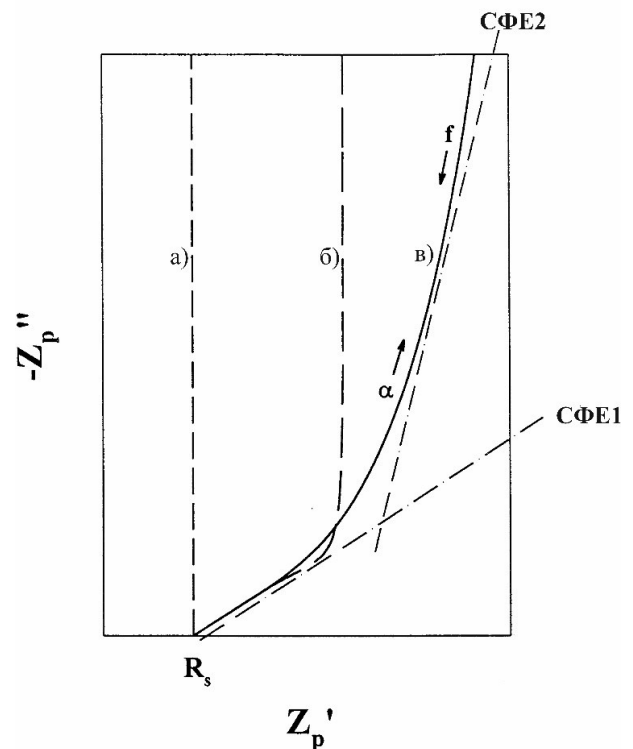
де ємність подвійного електричного шару  $C_d$  не залежить від частоти. Ідеальна поведінка представлена у вигляді вертикальної лінії імпедансу Найквіста (крива (а) на рис. 2.5.3).

Однак це справедливо лише для рідкого ртутного електроду, а імпеданс більшості твердих електродів відхиляється від чистої ємнісної поведінки [16].

Неідеальність чи частотна дисперсія широко описані сталим фазовим елементом (СФЕ), який є емпірично розподілений. Імпеданс СФЕ:

$$Z(\omega) = M_0(j\omega)^{-\varphi} \quad (2.5.2)$$

де експонента СФЕ  $\varphi$  асоціюється з ступенем неідеальності. Коли  $\varphi = 1$  і  $M_0 = 1/C_d$ , рівняння (2.5.1) представляє ідеальну ємнісну поведінку. Частота дисперсії призводить до похилої лінії, фазовий кут якої до імпіденсу Найквіста –  $(\pi/2)\varphi$ . Елемент СФЕ є результатом різних видів дисперсії частоти, дифузії в дифузійно-обмеженій системі, геометричних факторів [131, 132], млявих процесів, таких як адсорбція аніонів, реконструкція поверхні та перетворення



**Рис. 2.5.3.** Імпеданси Найквіста з урахуванням різних частотних дисперсій: для ідеально-ємнісної поведінки звичайних електродів (а); для розсіювання однорозмірних порах (б); для розсіювання в різнорозмірних порах (в)



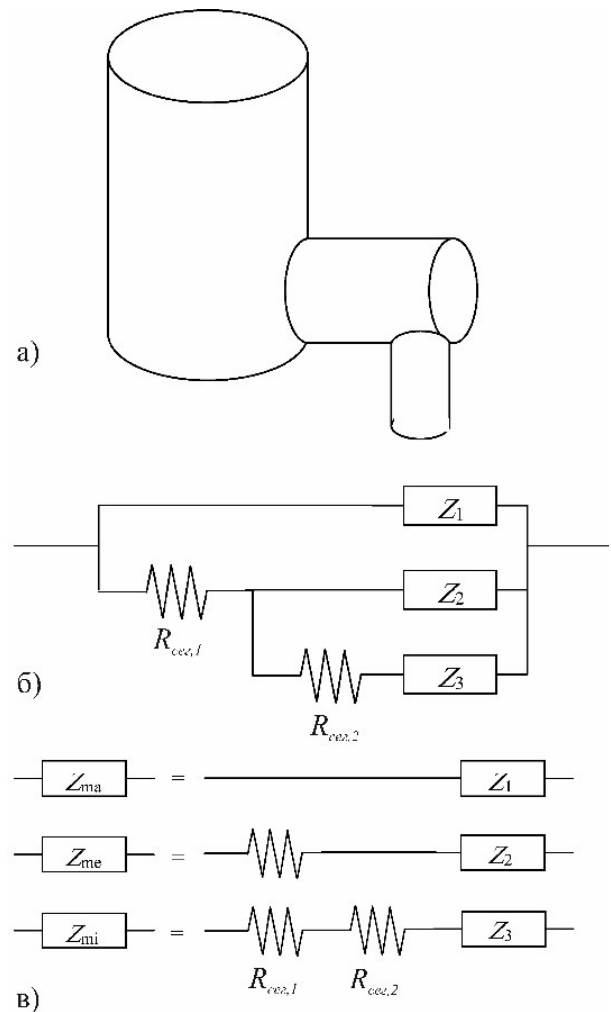
в шарі [133], кристалографічна неоднорідність [134, 135]. На рис. 2.5.3 крива «б» описана з СФЕ1 на високих частотах і має ідеальну ємність на низьких частотах, тоді як крива «в» може бути апроксимована СФЕ1 на високих частотах і збігається з СФЕ2 на низьких частотах.

Для вираження фрактальної структури пористого матеріалу запропонована модель електроду з повторюваною структурою. Одина пора імітується циліндричною структурою, а фрактальна – виражається моделлю електродів з повторною структурою, як показано на рис.2.5.4а. Друга пора розташована в нижній частині первинної пори, а третя – розташована знизу:

$$R_{ceg,m} = \sum_{n=1}^N R_{резceg,m} \quad (2.5.3)$$

де  $R_{резceg,m}$  виражає резистентність до розчину на один сегмент  $m$ -ї пори. Сумарний імпеданс порового електроду з повторюваною структурою  $Z_{сум}$  виражається як:

$$\frac{1}{Z_{сум}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{R_{ceg,1} + 1/\left(\frac{1}{Z_2} + \left(\frac{1}{R_{ceg,2}} + Z_3\right)\right)} \quad (2.5.4)$$



**Рис. 2.5.4** Концептуальна модель електроду (а), еквівалентна схема для електроду (б) і спрощена еквівалентна схема електроду з повторюваною пористою структурою (в)

Еквівалентні схеми трьох пор показані на рис. 2.5.4в. Імпеданс макропори  $Z_{ma}$  ідентичний  $Z_1$  первинної пори.

$$Z_{ma} = Z_1 \quad (2.5.5)$$

Імпеданс мезопори  $Z_{me}$  являє

$$Z_{me} = Z_2 + R_{ceg,1} \quad (2.5.6)$$

собою суму  $R_{ceg,1}$  і  $Z_2$ .

Крім того, імпеданс мікропори  $Z_{mi}$  являє собою суму  $R_{ceg,1}$ ,  $R_{ceg,2}$  і  $Z_3$ .

$$Z_{mi} = Z_3 + R_{ceg,1} + R_{ceg,2} \quad (2.5.7)$$

Номер мезопори відносно макропор позначається як  $b_1$ , а мікропор відносно мезопори –  $b_2$ . У випадку, якщо  $b_1$  або  $b_2$  більший за одиницю,  $Z_{сум}$  виражається рівнянням:

$$\frac{1}{Z_{сум}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{R_{ceg,1} + 1/\left(b_1/\left(\left(1/Z_2\right) + \left(1/\left(R_{ceg,2} + b_2 Z_3\right)\right)\right)\right)} \quad (2.5.8)$$

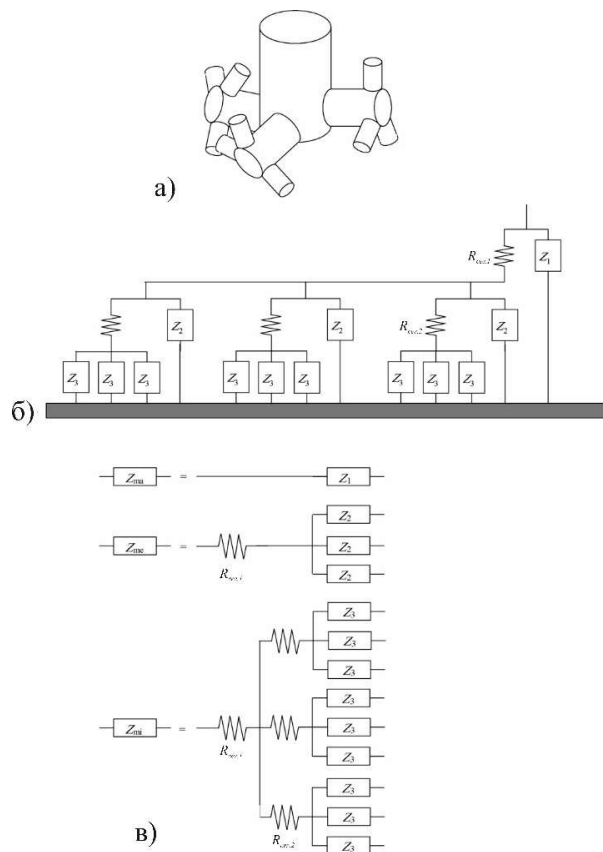
Та

$$Z_{ma} = Z_1 \quad (2.5.9)$$

$$Z_{me} = R_{ceg,1} + \frac{Z_2}{b_1} \quad (2.5.10)$$

$$Z_{mi} = R_{ceg,1} + \frac{R_{ceg,2} + Z_3/b_2}{b_1} \quad (2.5.11)$$

Наприклад, схема електродної моделі пористої гілкуватої структури з  $b = 3$  та еквівалентною схемою показана на рис. 2.5.5а,б. Ця модель має структуру, в якій три мікропори знаходяться на поверхні однієї макропори, і,



**Рис. 2.5.5** Концептуальна модель електрода (а), еквівалентна схема електрода (б) і спрощена еквівалентна схема електрода з повторюваною пористою гілкуватою структурою (в)

відповідно, три макропори – на поверхні однієї мезопори. Еквівалентні схеми трьох видів пор показані на рисунку 2.5.5в.

## 2.6. Окисно-відновні реакції на межі поділу електроліт/приповерхневий шар матеріалу

Першочергове значення в розробці електрохімічних фотоелектричних елементів має розуміння взаємозв'язку між рівнем енергії напівпровідника і електроліту. Діаграма енергетичного рівня як для напівпровідника *n*-типу, так і для окисно-відновної пари в розчині електроліту показана на рисунку 2.6.1. Для напівпровідника є властивими валентна і провідникова смуги (*VB* і *CB* відповідно), енергетична зона (*E<sub>G</sub>*), і рівень Фермі (*E<sub>F</sub>*), який характеризує енергією, при якій ймовірність зайнятості електронного стану становить 0,5. Ці смуги залежать від потенціалу напівпровідника,  $\varphi$ , що змінюється як  $e\varphi$  де  $e$  – заряд електрону.

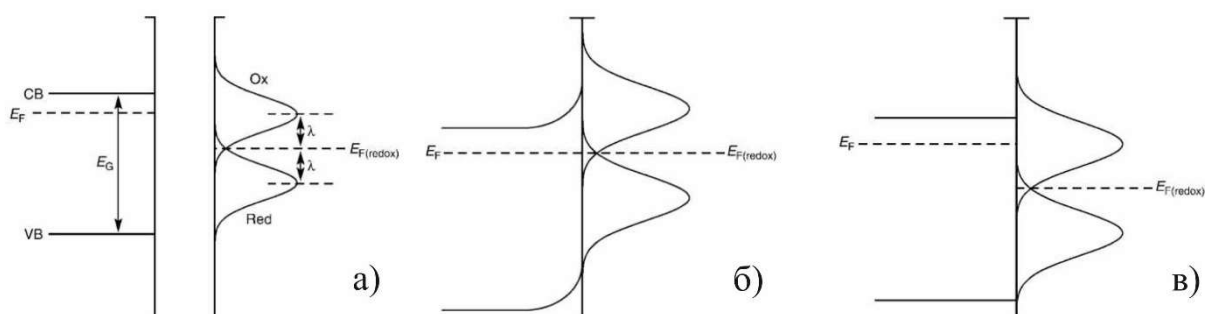
Енергетичні рівні для речовин, які беруть участь у окисно-відновних реакціях, у розчині виникають завдяки донорам (*Red*) і акцепторам (*Ox*) в розчині:



Енергії станів розчину залежать від того, чи є стан зайнятим (*Red*) або вакантним (*Ox*), внаслідок різних енергій розчинник-оболонка,  $\lambda$ , відносно виду *Red* та *Ox*. Оскільки обмін молекулами розчинника між координаційною сферою, в процесі окисно-відновних реакцій, і об'ємним електролітом є динамічним процесом, це призводить до розмивання діапазону енергій, густина окисно-відновних станів найкраще описується в межах окремих розподілів Гауса (рис. 2.6.1а). Окисно-відновний рівень Фермі, *E<sub>F</sub>* є енергією, при якій ймовірність того, що електрон займає стан, становить 0,5.

Коли напівпровідник *n*-типу та окисно-відновна пара контактують, де *E<sub>F</sub>* є енергетично вищим порівняно з *E<sub>F(redox)</sub>* (окисно-відновного процесу), рівновага може бути досягнута шляхом передачі електронів від напівпровідника до *Ox*, так що рівні Фермі для обох етапів є рівними, як на рис 2.6.1б. Це позитивно впливає на заряд напівпровідника, і оскільки густина

носії в напівпровіднику набагато нижча, ніж у розчині, дифузний заряд у напівпровіднику (область просторового заряду) вирівнюється з зарядом в електроліті. Штучна зміна напруги напівпровідника, за допомогою використання потенціостату, обумовлює розділення рівнів напівпровідникової та окисно-відновної пар Фермі, і, отже, рівень вигину смуги, внаслідок виснаження електронів у напівпровіднику, змінюється в залежності від прикладеної напруги. Коли прикладена напруга є такою, що вигин смуги не спостерігається, або відбувається виснаження заряду (рис. 2.6.1в), то напівпровідник знаходиться на своєму потенціалі плоскої зони  $V_{fb}$ .



**Рис. 2.6.1.** Схема напівпровідника  $n$ -типу, що показує зони валентності і провідності ( $VB$  і  $CB$  відповідно), енергію між цими зонами ( $E_G$ ), рівень Фермі ( $E_F$ ) і окисно-відновні стани в розчині ( $Ox$  і  $Red$ ), з відповідним рівнем Фермі ( $E_{F(redox)}$ ) і енергією реорганізації розчинника ( $\lambda$ ) (а); електронна рівновага між напівпровідниковими і окисно-відновними парами  $n$ -типу в розчині (б); ситуація, коли напівпровідник знаходиться на потенціалі плоскої зони  $V_{fb}$  (в).

За умов, показаних на рис. 2.6.1а, тобто, де  $E_F > E_{F(redox)}$ , для визначення потенціалу плоскої зони напівпровідника можна використовувати рівняння Мотта-Шотткі. Для його виведення використовується рівняння Пуассона в одному вимірі, що описує зв'язок між густиною заряду і різницею фазових потенціалів  $\varphi$ ,

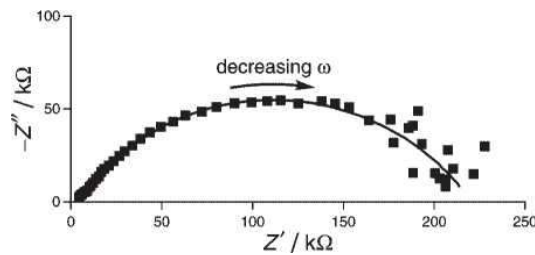
$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2.6.2)$$

де  $\rho$  відповідає густині заряду на відстані  $x$  від поверхні напівпровідника,  $\varepsilon$  –

діелектрична проникність напівпровідника, а  $\varepsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму. Використовуючи розподіл Больцмана для опису розподілу електронів в області просторового заряду і закону Гауса, що стосується електричного поля на границі заряду, що міститься в цій області, рівняння Пуассона можна перетворити, щоб отримати рівняння Мотта-Шотткі:

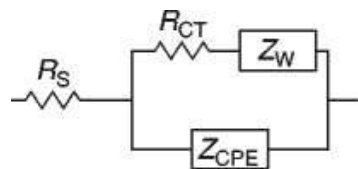
$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.6.3)$$

Тут  $C$  і  $A$  є міжфазною ємністю і площею, відповідно,  $N_D$  число донорів,  $V$  – прикладена напруга,  $k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура,  $e$  – електронний заряд. Отже, графік  $1/C^2$  відносно  $V$  повинен давати пряму лінію, з якої  $V_{fb}$  можна визначити з перетину прямою осі  $V$ . Значення  $N_D$  можна знайти з нахилу, знаючи  $\varepsilon$  і  $A$ .



**Рис. 2.6.2.** Типове зображення структури ZnO поміщеної в електроліт  $7 \times 10^{-4} \text{MK}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $1 \text{M KCl}$ ) (+0,8 В – значення прикладеної напруги)

В роботі [136] описано визначення ділянки Мотта-Шотткі для випадку структури ZnO поміщеної в електроліт  $7 \times 10^{-4} \text{MK}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $1 \text{M KCl}$ ). Типовий результат електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) показаний на рис 2.6.2.



**Рис. 2.6.3.** Модифікована схема Рендлеса, що використовується для моделювання інтерфейсу електродів ZnO

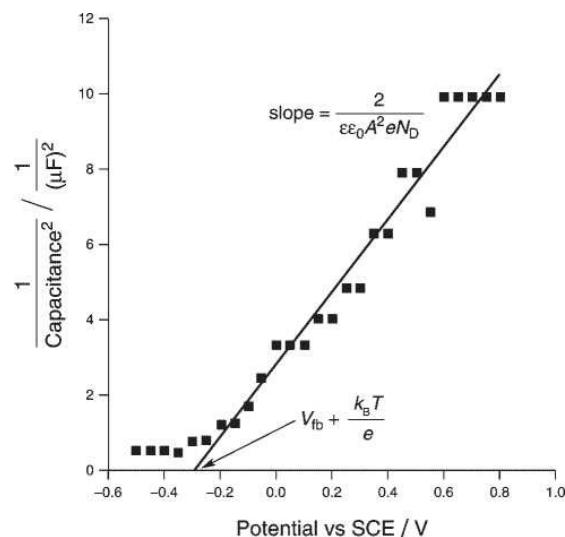
Першою помітною особливістю є напівкругла реакція на зміни частоти. Інтерпретацію даних EIS проводили з урахуванням можливих фарадеївських і нефарадеївських процесів, які можуть відбуватися на поверхні ZnO, з

прив'язкою до модифікованої схеми Рендлса (рис 2.6.3).

Імпеданс елемента постійної фази CPE в ланцюзі змінного струму,  $Z_{CPE}$ , дорівнює

$$Z_{CPE} = \sigma \omega^{-m} \left[ \cos\left(\frac{m\pi}{2}\right) - j \sin\left(\frac{m\pi}{2}\right) \right] \quad (2.6.4)$$

де  $\sigma$  – провідність CPE,  $\omega$  – кутова частота ( $\omega = 2\pi a$ ),  $m$  – експонента CPE ( $0 \leq m \leq 1$ ), а  $j = \sqrt{-1}$ . Якщо  $m = 1$ , то  $Z_{CPE}$  являє собою ідеальний конденсатор,  $Z_C$ .  $R_{CT}$  і  $Z_{CPE}$  знаходяться паралельно один до одного, оскільки вони являють собою альтернативні шляхи розміщення заряду на поверхні електрода. До серії  $R_{CT}$  включено також імпеданс Варбурга,  $Z_W$ , який враховує дифузію електроактивних частинок до електрода, що вносить найбільший внесок при низьких частотах.  $Z_W$  є таким же, як  $Z_{CPE}$ , але з  $m = 0,5$  в рівнянні 2.6.4. Останнім компонентом є опір ( $R_s$ ), що спричиняє падіння напруги в електроліті внаслідок проходження струму між поверхнею електрода  $ZnO$  і порівняльного електрода. Дані ЕІС, зібрані в цій роботі, моделювалися складною нелінійною регресією найменших квадратів [137 138], використовуючи загальний імпеданс модифікованої схеми Рендлса (рис. 2.6.3). З отриманих параметрів визначали міжфазну ємність.



**Рис. 2.6.4.** Графік Мотта-Шотткі для  $ZnO$  в  $7 \times 10^{-4} M K_3[Fe(CN)_6]$  ( $1M KCl$ )

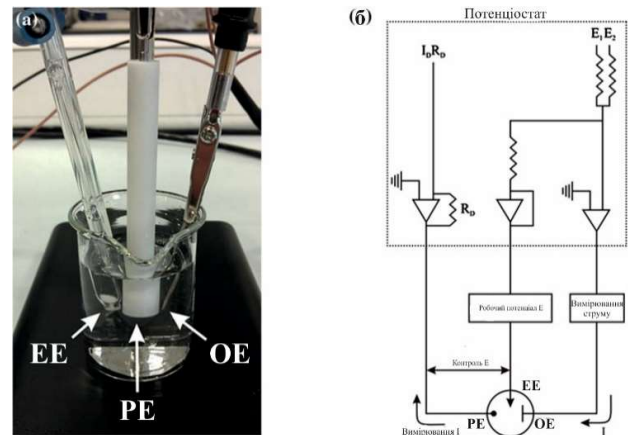
Для встановлення ділянки Мотта-Шотткі, як описано вище, міжфазну ємність  $C$  можна визначити безпосередньо зі значення провідності  $\sigma$  (рівняння 2.6.4), якщо  $m = 1$ . Однак  $m$  є значно меншою за одиницю на всьому

діапазоні напруг, який, ймовірно, спричиняє поверхнева неоднорідність. Тим не менш,  $m$  був постійним у всьому діапазоні напруг, та мав середнє значення  $0,57 \pm 0,02$  без видимої тенденції в даних. Щоб визначити  $N_D$  з рівняння Мотта-Шоттки (нахил на рис. 2.6.4), Моррісон [139] використав діелектричну проникність 8,5 для цієї системи. Таким чином, з нахилу ділянки Мотта-Шоттки,  $N_D = 2 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ , що можна порівняти з раніше повідомленими значеннями ( $6 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$  [139]). Відхилення, ймовірно, пов'язане з дією поверхневих станів у полікристалічному електроді при захопленні і позбавленні рухливості носіїв.

Вимірювання ємності електродів в залежності від прикладеного потенціалу з наступним аналізом Мотта-Шоттки дозволяє досліджувати електронні властивості отриманого вуглецю (положення потенціалу плоскої зони та концентрацію носіїв). Напівпровідникові властивості  $n$ -типу отриманих вуглецевих зразків були підтверджені кривою  $C^{-2}$  і потенціалом (рис.3.1.23).

## 2.7. Формування електродів та відповідних гібридних електрохімічних систем

Найбільш поширеною конфігурацією для роботи динамічних електрохімічних систем є використання трьох електродів (3Е): робочого електрода, лічильника (допоміжного) електрода та еталонного електрода так, що всі з'єднані з потенціастатом, що дозволяє контролювати різницю потенціалів між опорним та робочим електродом. Струм, що протікає через еталонний електрод,



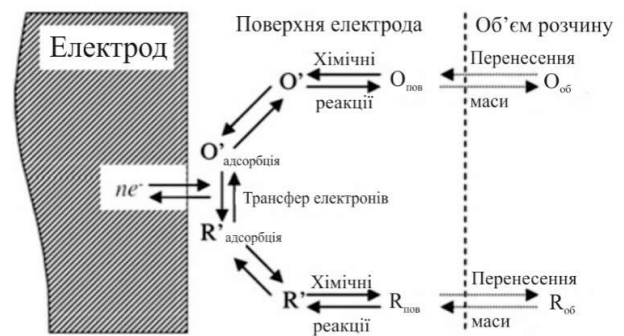
**Рис. 2.7.1.** Експериментальна схема: еталонний електрод (ЕЕ, насичений каломельний електрод), робочий електрод (РЕ) та опорний електрод (ОЕ, платиновий стрижень), занурений в розчин електроліту (а); електронна схема, еквівалентна електрохімічній комірниці (б)

зводиться до мінімуму, уникаючи поляризації опорного електроду, і це призводить до стабільності потенціалу між робочим та опорним електродами. На рис. 2.7.1 показана типова експериментальна установка, де використовується три електроди. Як еталонний використовується електрод  $Ag/AgCl$ . Опорний електрод повинен бути нереакційним з високою поверхнею, наприклад, платина або вуглець, а робочий електрод повинен характеризуватися безліччю конфігурацій та композицій [140].

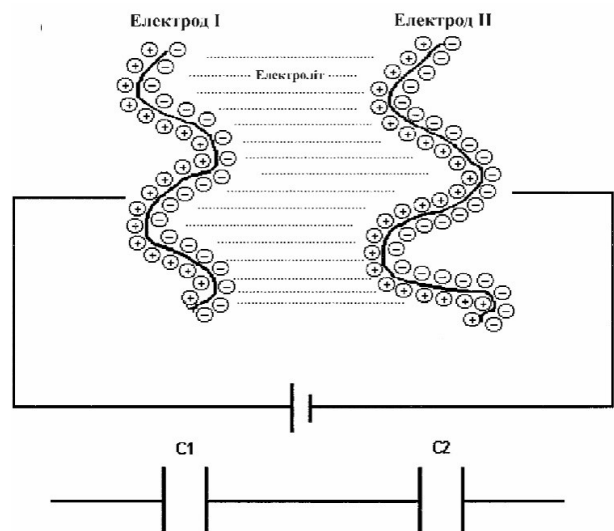
Електродна реакція на робочому електроді зображена на рис. 2.7.2. Цей загальний електрохімічний процес показує, що спостережуваний електродний струм залежить від транспорту маси, хімічних реакцій, адсорбції/десорбції, а також гетерогенної константи швидкості переносу електронів. Робочий електрод занурюється в електроліт, що зазвичай містить досліджувані електроактивні речовини, і підтримуючу електролітну сіль для досягнення необхідної провідності.

На рис. 2.6.3 показаний подвійний шар електродів, що використовуються в двоелектродній системі (2E), що представляє собою двошаровий суперконденсаторний пристрій та його еквівалентну схему [141].

Припускаючи, що маса кожного окремого електроду  $m$ :



**Рис. 2.7.2.** Схема електрохімічної реакції



**Рис. 2.7.3.** Двоелектродна система електрохімічної системи та її еквівалентна схема



$$C_1 = C_2 = C \quad (2.7.1)$$

Ємність для двоелектродної системи:

$$C_{2E} = \frac{1}{2}C \quad (2.7.2)$$

Питому ємність можна записати як:

$$C_{num-2E} = \frac{C_{2E}}{2m} = \frac{1}{4} \left( \frac{C}{m} \right) \quad (2.7.3)$$

Однак для трьохелектродної системи вимірювана ємність

$$C_{3E} = C \quad (2.7.4)$$

і питома ємність

$$C_{num-2E} = \frac{C_{2E}}{m} = \frac{C}{m} \quad (2.7.5)$$

При гальваностатичному методі будується залежність зміни потенціалу з часом. В процесі заряджання при постійній густині струму  $i$  різниця потенціалів  $\Delta V$ , на пластинах конденсатора, змінюється лінійно з часом, оскільки заряд, що подається через  $i$ , накопичується на поверхні, тобто

$$C = \Delta q / \Delta V \quad (2.7.6)$$

$$\Delta q = \int i dt \quad (2.7.7)$$

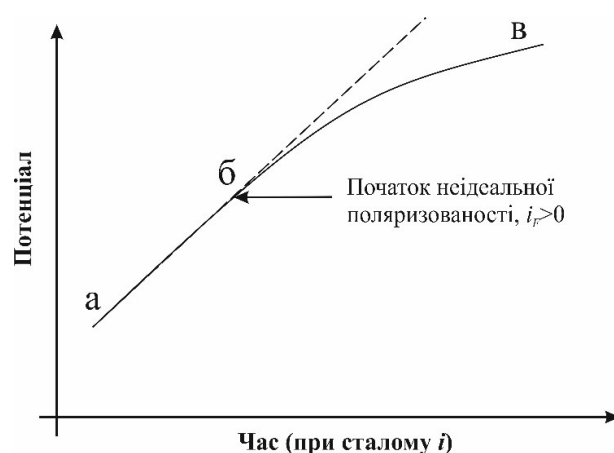
$$C = \int i dt / \Delta V = i \Delta t / \Delta V \quad (2.7.8)$$

за деякий проміжок часу  $\Delta t$ . Дана залежність виконується допоки поверхня електрода є ідеально поляризованою. Досить часто  $\Delta V$  відхиляється від лінійної залежності від часу при постійному струмі, оскільки окрім чистого заряду ПЕШ виникає ще фарадеївський заряд. Типова схема представлена на рис. 2.7.4 [142]. В області (а, б) струм накопичується в ПЕШ, проте в області (б, в) вступають в дію фарадеївські процеси, внаслідок чого ЕК продовжує накопичувати заряд, а струм ділиться на дві складові:

$$i = C(dV/dt) + i_{\phi} \quad (2.7.9)$$

де  $i_{ПЕШ} = C(dV/dt)$  і  $i_{\phi}$  – фарадеївський струм.

Також для вивчення електродних процесів застосовується метод циклічної вольтамперометрії або потенціодинамічний метод [143]. В даному методі за допомогою електричного заряду описується псевдоємність суперконденсатора як диференціальна величина, яка залежить від вольтаїчної швидкості сканування  $v$ .



**Рис. 2.7.4.** Циклічні вольтампелограми для оборотного (а), квазі-оборотного (б) і необоротного (в) електронного перенесення

Електричний заряд ЕК можна записати як:

$$Q = \int_0^{\Delta t} I(t) dt = \frac{1}{v} \int_0^{\Delta U} I(U) dU \quad \text{і} \quad v = \frac{dU}{dt} \quad (2.7.10)$$

Інтегральна ємність: середня диференційна ємність:

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta U} = \frac{1}{\Delta U} \int_0^{\Delta U} C(U) dU = C(U_0/2) \quad (2.7.11)$$

Диференціальна ємність при  $v = const$ :

$$C(U) = \frac{dQ}{dU} = \frac{I(U)}{v} \quad \text{і} \quad I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} = Cv \quad (2.7.12)$$

Доступна енергія:

$$\text{Якщо } C \text{ стала, тоді } W = \frac{1}{2} C(U_2^2 - U_1^2).$$

Перевагами даного методу є можливість знаходження механізмів реакцій, констант формування та швидкості процесів, коефіцієнтів дифузії та кількості перенесених електронів під час оксидно-відновних процесів.

Вимоги до електродів електрохімічних конденсаторів:

1. Максимально близька до чисто ємнісної поведінка вуглецевого електроду з ПЕШ, що передбачає прямокутну форму ЦВА-кривої та лінійний характер кривої гальваностатичного циклювання на етапах заряду та розряду.

2. Максимальна швидкість перебігу окисно-відновних реакцій на фарадеївському електроді.

4. Максимально висока провідність обох електродів.

5. Максимальна тривалість життєвого циклу (впершу чергу фарадеївського електроду).

6. Максимально широкий діапазон робочих напруг (визначається як типом редок-процесу, що застосовується в пристрої, так і типом електроліту).

7. Електрохімічна стабільність в різних електролітах.

8. Прийнятні значення технологічної вартості.

9. Екологічна безпека.

При розробці електродів гібридних суперконденсаторів доводиться одночасно враховувати два параметри, що суперечать один одному: підвищення активної площі електродів для посилення окисно-відновних реакцій і підвищення електропровідності для збільшення питомої потужності. На жаль, ріст одного параметру призводить до істотного погіршення іншого. У зв'язку з цим перспективними є дослідження можливості використання наноструктурованих композитів матеріалів електрода, компоненти яких володіють набором необхідних властивостей (електроактивність, електропровідність, стабільність).

## 2.8. Дослідження морфологічних характеристик зразків за допомогою скануючої електронної мікроскопії

Методи скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) широко використовуються при аналізі матеріалів, внаслідок їх високої інформативності та достовірності отриманих результатів дослідження [144,

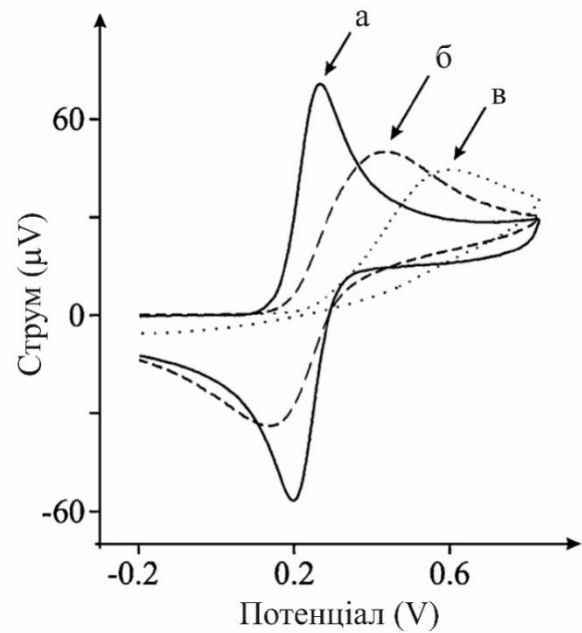
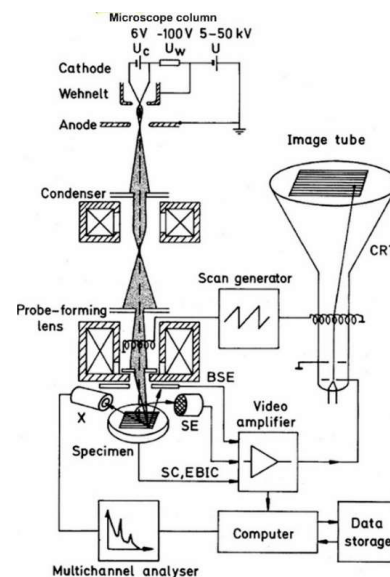


Рис. 2.7.5. Зарядна крива ЕК

145]. Відомо, що фізико-механічні властивості матеріалів визначаються їх мікроструктурою, яка залежить від електронної будови, хімічного складу і технології їх отримання. СЕМ дозволяє одночасно досліджувати розмірну форму зерен, розподіл зерен і фаз по розмірам, визначити склад фази і розподіл хімічних елементів по її площі і по площі досліджуваного зразка, хімічну неоднорідність, а також отримати зображення об'єкта в широкому діапазоні збільшень. Об'єктом дослідження в СЕМ є такі зразки, як шліф, злам, порошки різної дисперсності, плівки, покриття тощо [146].

Принцип роботи СЕМ показано на рис. 2.8.1. Електрони з емісійного катода прискорюються через різницю напруг між катодом і анодом, яка може приймати значення від 0,1 кеВ до 50 кеВ. Найменший поперечний переріз пучка на шляхопроводі, з діаметром порядку 10-50 мкм для термоемісійного випромінювання або віртуального випромінювання, складає 10-100 нм. Після



**Рис. 2.8.1.** Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа (СЕМ)

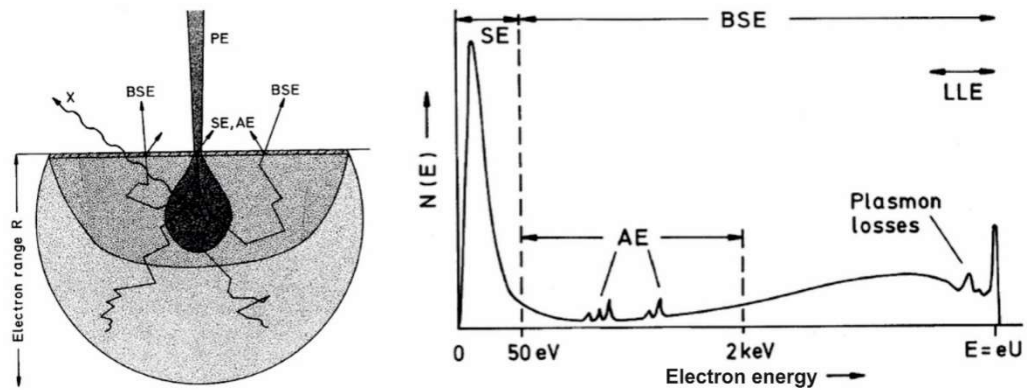
проходження електронним пучком дво- або триступеневої електронної лінзової системи, на поверхні зразка утворюється електронний зонд діаметром 1-10 нм, що несе електронно-зондовий струм  $10^{-9}$ - $10^{-12}$  А. Для режимів роботи, які потребують більш високого електронно-зондового струму  $\sim 10^{-8}$  А, діаметр зонду збільшується до  $\sim 0,1$  мкм [147].

Електронно-зондова апертура, тобто кут напів-вершини конвергентного конуса електронних траєкторій, невеликий. Для рутинної роботи і високого розширення використовуються отвори порядку десяти мілірадіан. Апертури, які становлять на один-два порядки меншу величину, необхідні для збільшення глибини фокусування і для поліпшення кутового розширення.

Завдяки малості отвору, глибина фокусу набагато більша, ніж при роботі зі звичайними мікроскопами. Таким чином, зразки з великими розмірними варіаціями можуть бути різко відображені навіть при найменшому збільшенні в 20-50 разів.

При скануванні неоднорідного зразка відхилення котушки скануючого електронного зонду буде змінюватися відносно поверхні зразка синхронно з електронним пучком окремої електронно-променевої трубки (ЕПТ). Інтенсивність ЕПТ модулюється одним з записаних сигналів, для формування зображення. Головною перевагою СЕМ є те, що, крім розсіяних і вторинних електронів, може бути використана широка різноманітність взаємодій електрон-зразок для формування зображення і надання якісної і кількісної інформації. Збільшення зображення змінюється шляхом зменшення струму котушки сканування при збереженні розміру зображення, приблизно  $10 \times 10 \text{ см}^2$  і більше.

Інші режими, які використовуються для мінімізації похибок зйомки, включають в себе розгойдування електронного пучка, коли електронний зонд знаходиться в стані спокою, а кут падіння фіксований, щоб сформувати електронний канал для аналізу кристалів; періодичну зміну кута падіння при записі стереозображень на телевізійних частотах; і періодичне гасіння променя до частот в області ГГц для стробоскопічних режимів і часових сигналів. Еластичні та непружні розсіювання є елементарними процесами при атомній взаємодії, хоча остаточний сигнал, який використовується для формування зображення, є не результатом одиночних процесів, а повної електронної дифузії, викликаної поступовою втратою енергії електрона, яка відбувається при багаторазовому пружному великокутовому розсіюванні. Наслідком поступового зменшення енергії електронів є те, що пучок має кінцевий діапазон радіусів порядку 10 нм – 10 мкм, залежно від енергії електрона і густини цілі, а повнота інформації залежить від того, де відбувається відповідна взаємодія.



**Рис. 2.8.2.** Утворення вторинних електронів (SE), електронів розсіяння (BSE), оже-електронів (AE) і квантів рентгенівського випромінювання (X) в дифузійній області при нормальному падінні первинних електронів (PE) (а); схематичний енергетичний спектр випромінюваних електронів (б)

На рисунку 2.8.2а схематично показані найбільш важливі процеси та взаємодії електронного пучка з поверхнею зразка. Енергетичний спектр випромінюваних електронів (рис. 2.8.2б) складається з внесків від вторинних електронів (SE), зворотньо розсіяних електронів (BSE) і оже-електронів (AE). SE представлений піком при низьких енергіях з найбільш ймовірною енергією 2-5 еВ. Межа між SE та BSE знаходиться на рівні 50 еВ. SE генерується нееластичними зіткненнями з такими високими енергетичними рівнями, що збуджені електрони можуть подолати функцію роботи, перш ніж уповільнитись до рівня Фермі. Широкий спектр BSE від 50 еВ до енергії  $E = eU$  обумовлений уповільненням електронів, які зазнали багаторазових енергетичних втрат та пройшли багаторазове великокутове розсіювання. Виривання оже-електрона є альтернативою характерному рентгенівському випромінюванню після іонізації внутрішньої оболонки. Енергія збудження, що вивільняється, коли електрон з верхньої оболонки заповнює вакансію в іонізованій оболонці, може бути перетворена в рентгенівський квант енергії для  $h\nu = E_2 - E_1$ , або енергія може бути передана іншому атомному електрону, який покидає зразок в якості оже-електрона з характерною кінетичною енергією.

Вторинний і оже-електрони сильно сприйнятливі до еластичного і непружного розсіювання і можуть залишати зразок тільки з дуже тонкого поверхневого шару товщиною декількох нанометрів.

Найбільш ймовірна енергія BSE знаходиться в широкій частині спектру (рис. 2.8.2), але вони також показують більш-менш виражений еластичний пік, за яким йдуть плазмонні втрати, які залежать від первинної енергії, кута вильоту і нахилу зразка.

Найбільша частка енергії первинних електронів, яка втрачається під час нееластичних процесів розсіювання, перетворюється на фотони або тепло. У більшості випадків теплопровідність матеріалу настільки висока, що нагрівання зразків не є серйозною проблемою. Періодичне опромінення імпульсним електронним пучком створює затухаючі теплові хвилі, які можуть генерувати акустичні, які реєструватимуться п'єзоелектричним перетворювачем, наприклад, для формування сигналу зображення.

Внесок SE є найбільш впливовим, оскільки ці електрони можуть бути легко зареєстровані за допомогою позитивно зарядженої колекторної сітки, розміщеної на одній стороні зразка завдяки низькій енергії виходу, яка рівна близько декілька електронвольт. За колекторною сіткою SE прискорюються на сцинтилятор, при прискорюючій напрузі +10 кВ, і кванти світла, що генеруються на останньому, реєструються фотопомножувачем. У електронних лінзах SE рухаються по гвинтових траєкторіях через систему лінз вздовж ліній магнітної індукції  $B$  і потім можуть бути зібрані сцинтиляційним детектором.

Залежність розсіяння SE від кута нахилу поверхні елемента, посилене випромінювання на краях, дрібні частинки і тіньовий контраст, які впливають на повноту електронного збору, можуть бути використані для зображення топографії поверхні. Первинний пучок дозволяє знімати поверхню на глибині порядку 1-10 нм. Інша фракція випромінюваного SE, включає зворотно розсіяні електрони, які пройшли через інформаційний об'єм з радіусом порядку половини електронного діапазону. Тому типовий контраст BSE накладається на кожну мікрофотографію SE, що спонукало до розробки

методів розділення цих двох внесків за допомогою сигналів з багатовимірної системи.

SE гальмується позитивним заміщенням і відштовхується від негативного заміщення в структурі зразка, також на пучок впливає електростатичне поле між дефектними областями при різних заміщеннях. Ці ефекти генерують контраст напруги, негативні заміщення проявляються на зображенні як яскраві області, а позитивно – темними. Вплив електростатичного поля мінімізується попереднім прискоренням SE в полі декількох сотень вольт на міліметр поверхні, що дає змогу виміряти локальний потенціал у високому геометричному та напруговому діапазоні за допомогою електронного спектрометра. Через низьку енергію виходу на траєкторії SE впливають також магнітні поля феромагнітних доменів, при цьому кутове розсіяння створює магнітний контраст.

У даному розділі представлено методи отримання нанопористого вуглецевого матеріалу шляхом відпалу органічних матеріалів з подальшою контрольованою хімічною або фізичною активацією у кислому або лужному середовищі, що дає змогу отримати матеріал з розвинутою пористою структурою та високим значенням питомої площі поверхні, та систем оксиду графену і відновленого оксиду графену методами Хамерса та Оффемана, які в подальшому використовуються в якості темплату для осадження оксидів та сульфідів молібдену.

Використання X-променевого дифрактометричного аналізу в комплексі з СЕМ зображеннями дає можливість достовірно дослідити кристалічну структуру та морфологічні характеристики отриманих матеріалів, та також простежити фазові перетворення в процесі синтезу та перетворення під час використання ультразвукової та термічної модифікації композитів.

Методика сорбції азоту на мікро і мезопорах (низькотемпературна порометрія) дозволяє дослідити пористу структуру вуглецевих матеріалів та композитів, а також визначити питому площу поверхні досліджуваних зразків.



Застосування методів циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряд/розрядного циклювання дає найбільш вичерпну інформацію про енергетичні та ємнісні характеристики, питомий опір ГЕК створених на основі композитів оксиду і сульфїду молібдену/вуглецевий матеріал. А також вигляд кривих ЦВА дозволяє простежити окисно-відновні процеси, які відбуваються на анодній та катодній вітках електродів сформованих на основі досліджуваних матеріалів.

Для дослідження значення питомої провідності вуглецевих матеріалів та композитів на їх основі та оксидів/сульфїдів молібдену використовується метод імпедансної спектроскопії, та за допомогою побудови Мотта-Шотткі проаналізовано тип провідності у вуглецевих матеріалах активованих гідроксидом натрію та композитів на їх основі й оксиду молібдену. А також за допомогою даного методу проаналізовано вклад питомої ємності ПЕШ та псевдоємності в загальну ємність досліджуваної системи, що представлено в 3 та 4 розділах дисертації.

### **Література до розділу**

15, 16, 101-147

## РОЗДІЛ III. СИНТЕЗ, МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЮ, ДОПОВАНОГО НІТРОГЕНОМ

### Вступ

Електрохімічні конденсатори на основі подвійного електричного шару мають великі перспективи для застосування у пристроях генерування, накопичення та перетворення енергії [148] завдяки своїй високій питомій ємності, швидкому процесу заряд/розряду, добрим циклічним властивостям та тривалому життєвому циклу. Пошук нових електродних матеріалів на основі вуглецю є надзвичайно важливим, оскільки енергетичні характеристики суперконденсатора визначаються питомою ємністю, вікном робочої напруги та значенням внутрішнього опору [149]. Активовані вуглецеві матеріали найбільш широко використовуються як електродні матеріали для симетричних суперконденсаторів завдяки розвиненій пористій структурі й, відповідно, високій площі поверхні, а також його низькій собівартості [150]. У той же час використання фарадеївських процесів для накопичення енергії є наступним кроком до розробки гібридних пристроїв з покращеною продуктивністю [151]. У цих системах накопичення заряду здійснюється як за рахунок заряду ПЕШ, так і за рахунок псевдоємності, яка пов'язана з електросорбцією і окисно-відновними процесами. Успішна еволюція такої системи визначається функціональними властивостями електродних матеріалів, зокрема, їх електрохімічної реактивності (визначають можливість швидкої поверхневої редоксреації), електропровідності, площі поверхні, стабільності структури, що дозволяє зберігати високопродуктивні властивості при різних режимах заряд/розряду. Сьогодні найбільш перспективними напрямками для гібридних систем є використання нанодисперсних нестехіометричних оксидів або гідроксидів перехідних металів і композиційних матеріалів на основі різних вуглецевих наноструктур [152]. Допування вуглецю азотом дозволяє покращити продуктивність

суперконденсаторів завдяки участі у фарадеївських реакціях азотовмісних функціональних груп та збільшенню поверхневої змочуваності, що має вирішальне значення при використанні водних електролітів [152]. Псевдоємнісні властивості N-допованого вуглецю обумовлені утворенням нових валентних зв'язків у приповерхневих шарах агломератів [153]. Допування нітрогеном призводить до перетворення вуглецевого матеріалу в напівпровідник *n*-типу в результаті прямої заміни *C* на *N* або утворення піридинових конфігурацій [154, 155]. Ці поверхневі функціональні групи здатні підвищити швидкість окислювальної реакції та забезпечувати збільшення псевдоємнісного накопичення заряду. В той же час електронна провідність вуглецю зменшується з збільшенням вмісту гетероатомів, тому для подальшої розробки ефективної стратегії контролю як електронних, так і морфологічних властивостей активованого вугілля, що широко застосовується, використовують органічні відходи як вихідну сировину для виготовлення високопродуктивних електродних композитів для суперконденсаторів.

### **3.1. Отримання пористого вуглецевого матеріалу методом кислотної активації та його тестування в якості електродного матеріалу ПЕШ конденсаторів**

Для отримання пористого вуглецевого матеріалу [156, 157] використовували метод, описаний в [158]. Вихідний матеріал (оболонка кісточок абрикоса при відносній вологості > 85%) подрібнювався за допомогою механічного диспергатора. Шляхом просіювання відокремлювалася фракція до 0,5 мм. Сировина поміщувалася у посудину з нержавіючої сталі та карбонізувалася в атмосфері аргону при температурі 900°C. Отриманий матеріал після охолодження механічно подрібнювався, просіювався до розмірів фракції 0,1 мм, після чого він піддавався додатковій хімічній активації та ультразвуковій обробці. Основним активуючим агентом було обрано ортофосфорну кислоту (85 %, Хімрезерв, клас "ч", гост 4461-77). Всі матеріали на першому етапі змішувалися з ортофосфорною кислотою в

масовому співвідношенні 1:1 з використанням магнітної мішалки впродовж 3 год. Отримана суміш термічно оброблялася протягом 1 години при температурі 600°C. Після охолодження матеріал багатократно (7-8 разів) промивався водою до нейтрального рН з поетапною декантацією. Сушіння отриманого матеріалу здійснювалося при температурі 80 °С у вакуумній сушильній шафі до сталої маси. На наступному етапі отриманий матеріал було розділено на чотири рівних частини (4 серії), три з яких піддавалася додатковій активації та постобробці:

1) Система 1 – контрольний матеріал після активації ортофосфорною кислотою;

2) Система 2 – матеріал після після активації ортофосфорною кислотою опромінювався ультразвуком впродовж 25 хвилин;

3) Система 3 – матеріал після активації ортофосфорною кислотою піддавався додатковій активації азотною кислотою за схемою, аналогічною до активації ортофосфорною кислотою;

4) Система 4 – матеріал після активації ортофосфорною кислотою опромінювався ультразвуком впродовж 25 хвилин, а після цього піддавався додатковій активації азотною кислотою використовуючи схему активації ортофосфорною кислотою.

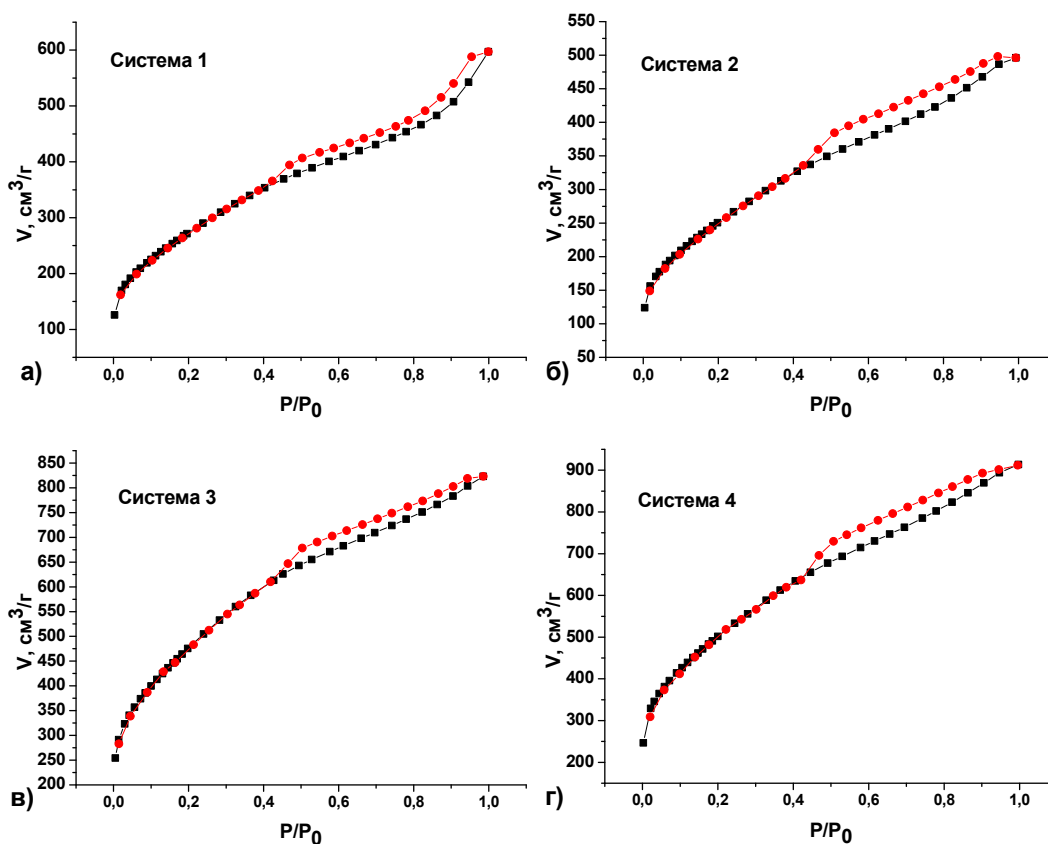
Ультразвукова обробка здійснювалася з використанням диспергатора UZDN-A (робоча частота  $22 \pm 1,68$  кГц) при максимальній потужності у водному середовищі з обов'язковим етапом висушування матеріалів у вакуумній сушильній шафі при 90 °С до втрати маси.

**Таблиця 3.1.1.**

Питома площа поверхні  $S_{BET}$ (м<sup>2</sup>/г), загальний об'єм пор  $V_{total}$ (см<sup>3</sup>/г) і середній діаметр пор  $d$ (нм) для серії 1,2,3,4.

Система	1	2	3	4
$S_{BET}, \text{м}^2/\text{г}$	950	875	1660	1880
$V_{total}, \text{см}^3/\text{г}$	1	0,8	1,3	1,4
$d, \text{нм}$	4	3,5	3	3,5

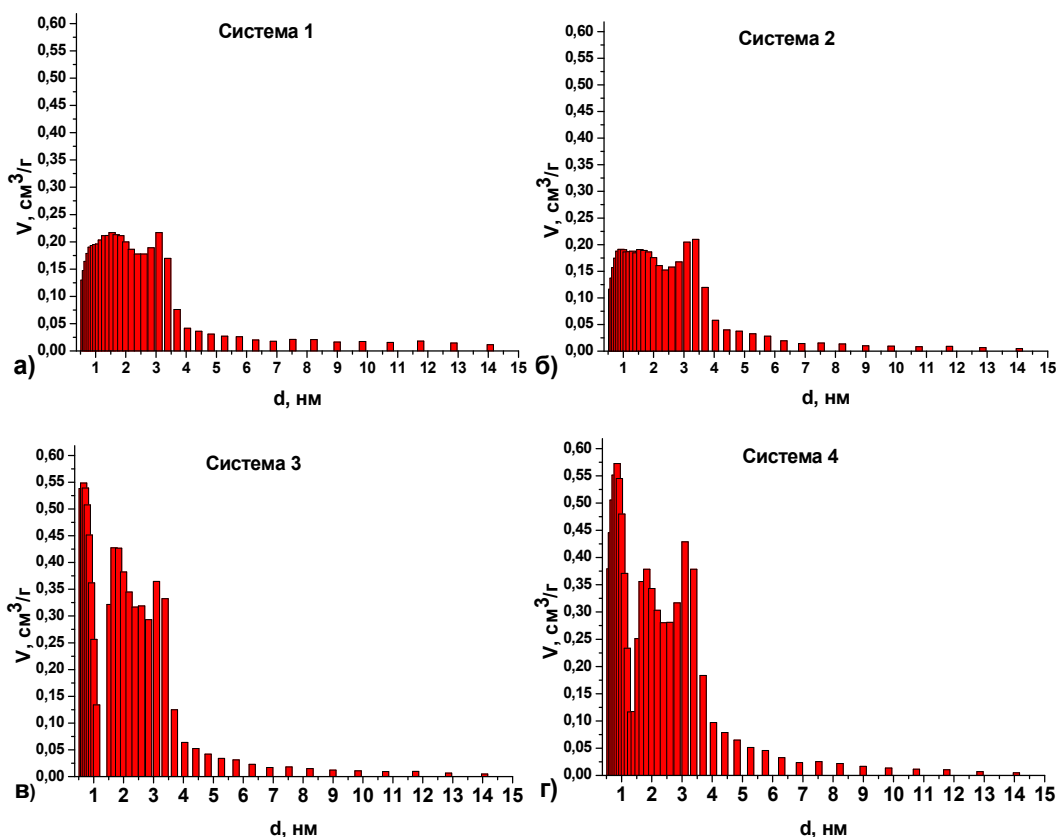
Морфологічні характеристики отриманих матеріалів досліджувалися методом низькотемпературної адсорбції азоту. Ізотерми адсорбції/десорбції зразків отриманих матеріалів представлено на рис.3.1.1.



**Рис. 3.1.1.** Ізотерми адсорбції/десорбції вуглецевих матеріалів систем 1-4, отриманих за різних експериментальних умов

Отримані ізотерми належать до 4 типу за класифікацією IUPAC [159], та характерні для мікро- та мезопористих матеріалів. Про наявність мезопор з діаметрами в діапазоні 2-50 нм свідчить наявність гістерезису. Якісний аналіз форми ізотерм дозволяє стверджувати присутність як циліндричних, так і щілиноподібних пор для усіх матеріалів. Зразки серій 3 та 4 загалом близькі за своєї морфологією, проте матеріал 4 характеризується відносно вищим вмістом мезорпор. У таблиці 3.1.1. наведено узагальнені дані про величину питомої площі поверхні зразків, яку розраховували за методикою BET. Встановлено, що якщо для матеріалу системи 1 (базовий для порівняння) величина питомої площі поверхні становить  $950 \text{ }^2/\text{г}$ , то додаткова ультразвукова обробка викликає колапс частини пор та зменшення величини  $S_{BET}$  на 8 %.

Водночас додаткова активація азотною кислотою викликає різке збільшення величини питомої площі поверхні до  $1660 \text{ м}^2/\text{г}$  (система 3), яка додатково зростає за умови застосування етапу ультразвукової обробки до  $1880 \text{ м}^2/\text{г}$ .

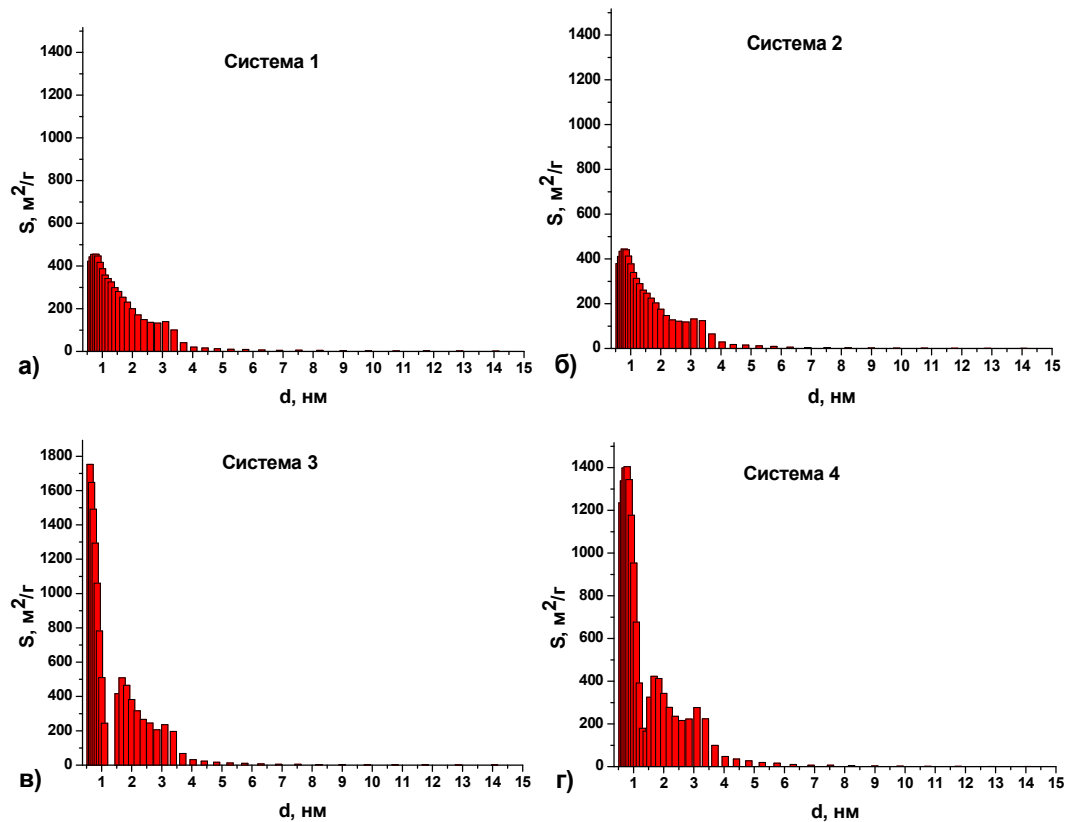


**Рис. 3.1.2.** Залежність об'єму пор  $V(\text{см}^3/\text{г})$  від їх діаметра  $d(\text{нм})$  для систем 1, 2, 3, 4

Використовуючи метод DFT в наближенні теорії функціонала густини на основі експериментально побудованих ізотерм адсорбції/десорбції було розраховано розподіл пор за розмірами для отриманих систем вуглецевих матеріалів (рис. 3.1.2). Встановлено, що зразки систем 1 та 2 характеризуються близьким до прямокутного розподілом з тенденцією до прояву двох локальних максимумів при 1,5 та 3-3,5 нм. Зразки систем 3 та 4 також характеризуються наявністю таких же локальних максимумів на діаграмах розподілу пор за розмірами, проте для них ці залежності є нерівномірними з появою значного вкладу мікропор з розмірами меншими, ніж 2 нм.

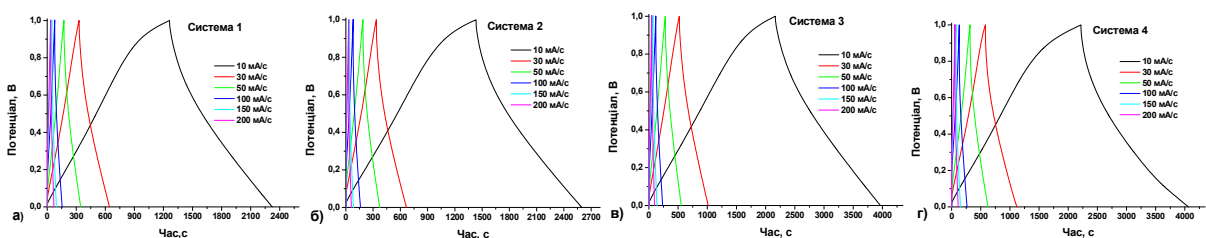
Вуглецеві матеріали, отримані за умови додаткової хімічної обробки в азотній кислоті (системи 3 та 4) володіють значно більшим питомим об'ємом

як мікро- так і мезопор. Додаткову інформацію можна отримати з діаграм залежності питомої площі поверхні  $S_{\text{пор}} (\text{м}^2/\text{г})$  від діаметра пор  $d (\text{нм})$  (рис. 3.1.3).



**Рис. 3.1.3.** Залежність площі поверхні  $S (\text{м}^2/\text{г})$  від їх діаметра  $d (\text{нм})$  для систем 1, 2, 3, 4

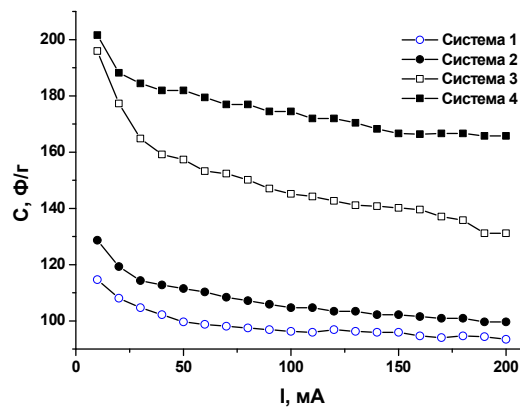
Важливо, що значне збільшення питомої площі поверхні спостерігається тільки для зразків, які були додатково хімічно доповані азотною кислотою. Ультразвукова модифікація забезпечує лише розширення діапазону розподілів мікро- та мезопор (рис.3.1.3).



**Рис. 3.1.4.** Криві розряду ЕК, виготовлених із матеріалу електродів для систем 1, 2, 3, 4 при постійних струмах розряду (10,30,50,100,150,200 мА)

Електродна композиція формувалася на основі отриманих нанопористих вуглецевих матеріалів та струмопровідної добавки – ацетиленової сажі (Linuy

Gelon LIB Co., Ltd) у масовому співвідношенні 3:1. Копозиція наносилася шляхом пресування на нікелеві струмознімачі з типовим розміром "25x25". Отримані електроди сушили при 90°C впродовж 6 годин. На наступному етапі здійснювалося їх просочення електролітом (33 мас. % водний розчин  $KOH$ ) з наступним конструюванням та герметизацією макетів конденсаторів. Аналіз залежностей питомої ємності вуглецевих матеріалів різних систем від струму гальваностатичного заряд/розряду показав, що додаткова хімічна обробка в азотній кислоті дозволяє значно підвищити ємнісні характеристики (рис.3.1.3). Зокрема, питома ємність матеріалів системи 4 в 1,5-2 рази переважає аналогічні характеристики матеріалів, отриманих активаційною обробкою в ортофосфорній кислоті (Система 1).



**Рис. 3.1.5.** Залежність питомої ємності вуглецевих матеріалів від струму заряд/розряду  $I$ (мА) для матеріалів систем 1, 2, 3, 4

Ультразвукова обробка збільшує питомі ємнісні характеристики вуглецевих матеріалів незалежно від застосування додаткової обробки азотною кислотою, на 10-25 %. Окрім того, матеріали модифіковані ультразвуковою обробкою (серії 2 і 4) характеризуються відносно меншою швидкістю спаду ємності при зростанні величини струму розряду (рис.3.1.5). Даний факт може бути однозначно пояснений створенням додаткових структурних пор при ультразвуковій модифікації та формуванням вуглецевого матеріалу з додатково розвиненою пористою мікроструктурою. Максимальні значення питомої ємності зафіксовано для випадку вуглецевих матеріалів системи 4, отриманих за комбінованих умов активації. Збільшення величини



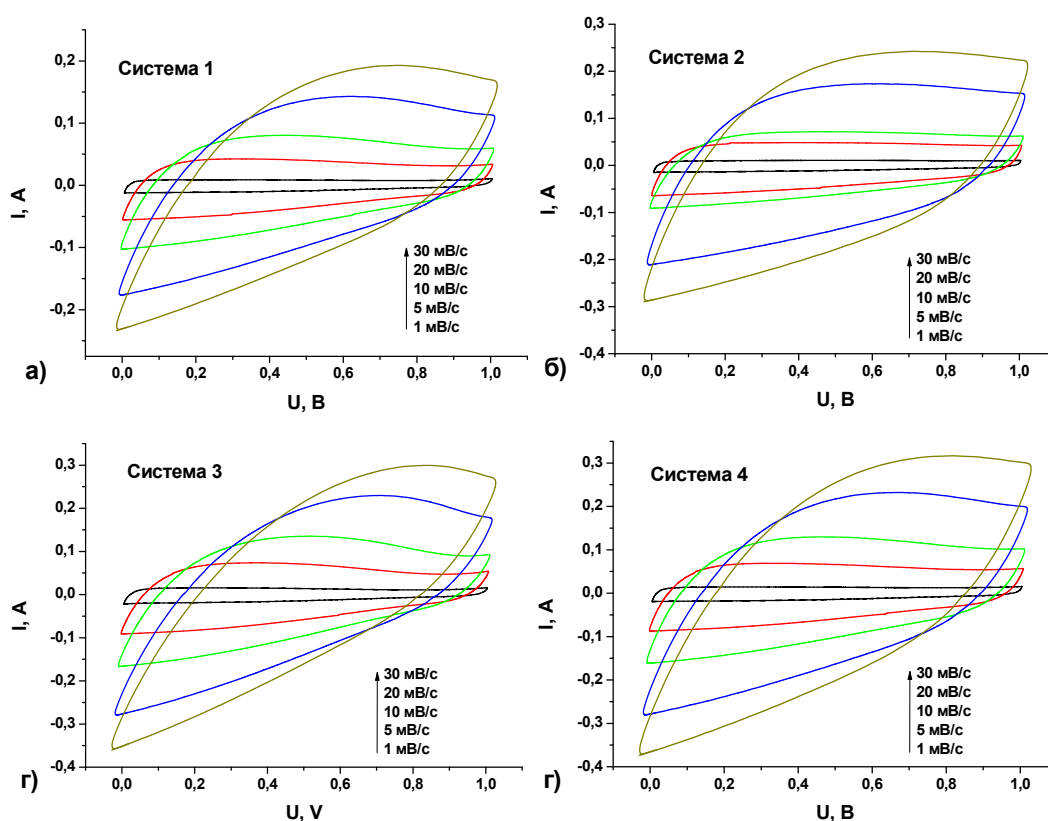
струму заряд/розряду викликає очікуване зменшення величини ємності, значення якої для матеріалів серії 4 становить 175 Ф/г протягом циклу заряд/розряду 10-200 мА (максимальне значення  $C = 202$  Ф/г при  $I = 10$  мА). Варто відзначити, що вуглецеві матеріали, отримані за умови хімічної активації в ортофосфорній кислоті характеризуються відносно нижчими, проте стабільнішими, при зростанні струму заряд/розряду, значеннями питомої ємності (рис.3.1.5).

При максимальному застосованому струмі (200 мА час розряду становить близько 60 с, що відповідає значенню питомої ємності 170 Ф/г і є високим показником для цього типу електрохімічного конденсатора [28]. Можна підсумувати, що комбінована активація вуглецевого матеріалу у ортофосфорній та азотній кислотах за умови додаткової ультразвукової обробки дозволяє отримати пористий вуглецевий матеріал з характеристиками, які дозволяють його ефективно використати в якості основи електродної композиції для електрохімічних конденсаторів, що працюють за принципом заряду/розряду ПЕШ. Ймовірно, додаткова хімічна активація азотною кислотою очищає вуглецевий каркас вуглецевого матеріалу від залишків лігніну, збільшуючи концентрацію ефективних пор та величину ефективною площі поверхні, що бере участь у формуванні ПЕШ на границі розділу електрод/електроліт. Проте основним позитивним фактором можна вважати підвищення змочуваності матеріалу у водних електролітах.

Результати циклічної вольтамперометрії для модельних макетів симетричних ПЕШ конденсаторів з електродами на основі матеріалів систем 1-4 в області потенціалів 0-1 В наведено на рис. 3.1.6.

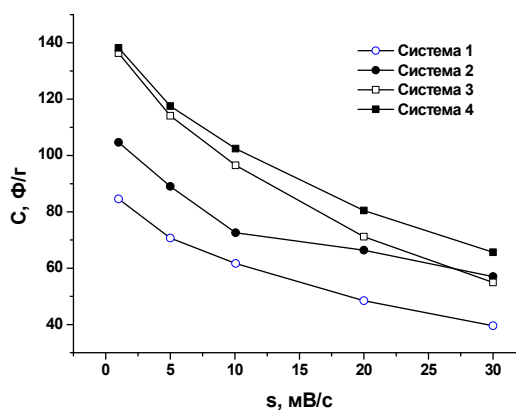
Спостережувана форма (прямокутна при низьких швидкостях сканування з трансформацією в еліптичну при її зростанні) типова для випадку таких конденсаторів [28]. Ємнісні характеристики розраховані на основі аналізу ЦВА-кривих близькі до значень отриманих з гальваностатичних досліджень при тому ж струмі. На ЦВА-кривих (сканування зі швидкістю 1 мВ/с, 5 мВ/с і 10 мВ/с) для всіх зразків спостерігається невеликий пік у діапазоні потенціалів

0,8...1 В, що свідчить про те, що ПЕШ формується переважно негативними йонами електроліту (*ОН*-групи) [160]. Навіть для швидкості сканування 20 мВ/с і 30 мВ/с ми бачимо відмінності у формі кривих між зразками різних серій. Для випадку зразків систем 3 та 4, отриманих за умови комбінованої хімічної активації (рис. 3.1.6в, г), ЦВА-криві є симетричними без додаткових піків навіть при високій швидкості сканування, що є свідченням відсутності перебігу окисно-відновних процесів та ефективного використання розвиненої поверхні вуглецевого матеріалу при формуванні ПЕШ.



**Рис. 3.1.6.** Потенціодинамічні криві для макетів ПЕШ конденсаторів з електродами на основі вуглецевих матеріалів, отриманих при кислотній активації за умови зміни швидкості сканування потенціалу 1; 5; 10; 20; 30 мВ/с

В результаті можна сказати, що ультразвукова модифікація в ортофосфорній кислоті природної сировини та хімічна обробка в азотній кислоті підвищує енергетичні властивості НВМ для ЕК. Використання даних нових методів модифікації є важливим для досліджень і дозволяє отримати вищі характеристики ємності ЕК [157].



**Рис. 3.1.7.** Залежність питомої ємності вуглецевих матеріалів від швидкості сканування потенціалу для матеріалів систем 1, 2, 3, 4

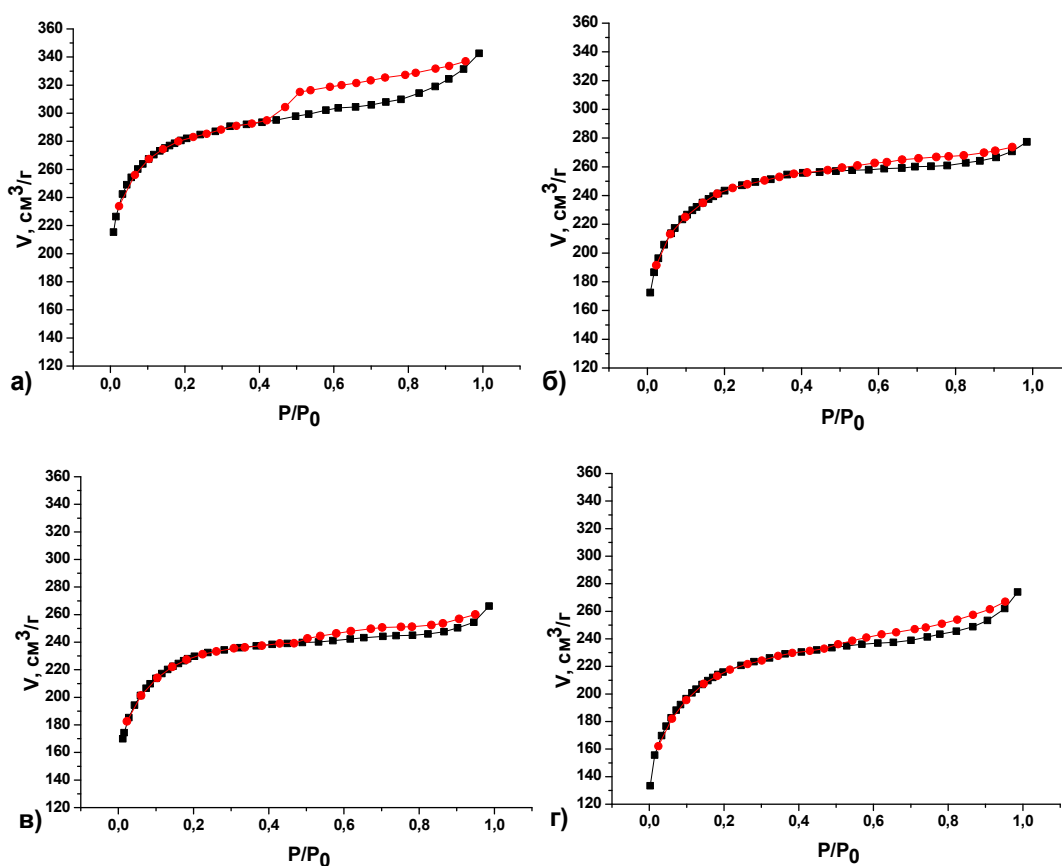
### 3.2. Отримання пористого вуглецевого матеріалу методом лужної активації та його тестування в якості електродного матеріалу для ПЕШ конденсаторів

Пористий вуглецевий матеріал використовували в якості активного матеріалу, отриманого з рослинної сировини шляхом карбонізації з наступною хімічною активацією. Вихідною сировиною служили оболонки сухих кісточок абрикосу, подрібнені до розміру фракції 0,25-1 мм. Їх карбонізацію проводили в закритій печі при 900-920 °С зі швидкістю нагрівання 10 °С·хв<sup>-1</sup>. Отриманий карбонізований матеріал подрібнювали до фракції розміром 200-250 мкм і змішували з гідроксидом натрію і водою у ваговому відношенні  $X_k = 1$ , де  $X_k = m(C)/m(NaOH)$ .

Отриману суміш перемішували протягом 1-2 год; після цього її сушили в термостаті до втрати маси при 90 °С. Висушений матеріал поміщали в піч і нагрівали в атмосфері аргону до 600 °С (зразки NC6), 700 °С (NC7), 800 °С (NC8) і 900 °С (NC9) протягом 20 хв. Після охолодження отриманий матеріал промивали 5%-вим водним розчином *HCl* до нейтрального *pH* середовища і сушили при 90 °С до постійної маси [161-163].

Необхідну вихідну інформацію для розрахунку структурно-морфологічних характеристик дослідних зразків вуглецевого матеріалу надають експериментальні залежності зміни об'єму  $V$  адсорбованого/десорбованого азоту від величини його відносного тиску  $p/p_0$

при сталій температурі (рис. 3.2.1). Із отриманих залежностей видно, що об'єм сорбованого азоту поступово зменшувався при зростанні температури активації.



**Рис.3.2.1.** Ізотерми адсорбції/десорбції азоту, отримані для НВМ:  
NC6 (а); NC7 (б); NC8 (в); NC9 (г)

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для всіх отриманих зразків мають аналогічний вигляд, характерний для полімолекулярної адсорбції в мікро- та мезопорах матеріалів органічного походження. Для всіх зразків спостерігається петля гістерезису типу Н4 з класифікацією ІУРАС, яку пов'язують з капілярною конденсацією в мезопорах [164]. Мезопори відіграють роль транспортних каналів для потрапляння адсорбату чи електроліту в мікропори. Аналізуючи ізотерми адсорбції/десорбції, визначено значення площі та об'єму мікро- і мезопор (табл. 3.2.1).

Отримані НВМ характеризуються мікропористою структурою, з середнім діаметром пор 2 нм та питомою площею поверхні  $\approx 900-1000 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 3.2.1). При збільшенні температури активації відбувається вигорання вуглецевого

каркасу, що супроводжується зменшенням кількості мікропор та їх об'єднанням у мезопори, підтвердженням чому є зростання середнього діаметру пор від 1,89 до 2,11 нм для температур 700-900°C. Порівнюючи результати питомої площі поверхні НВМ, отриманих різними методами, спостерігається її зменшення при підвищенні температури хімічної активації.

Таблиця 3.2.1.

## Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{micro}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{micro}}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{\text{meso}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{total}}$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм
NC6	1056	1040	0,48	45	0,53	2,01
NC7	906	898	0,39	20	0,43	1,89
NC8	859	854	0,37	23	0,41	1,92
NC9	802	766	0,39	34	0,42	2,11

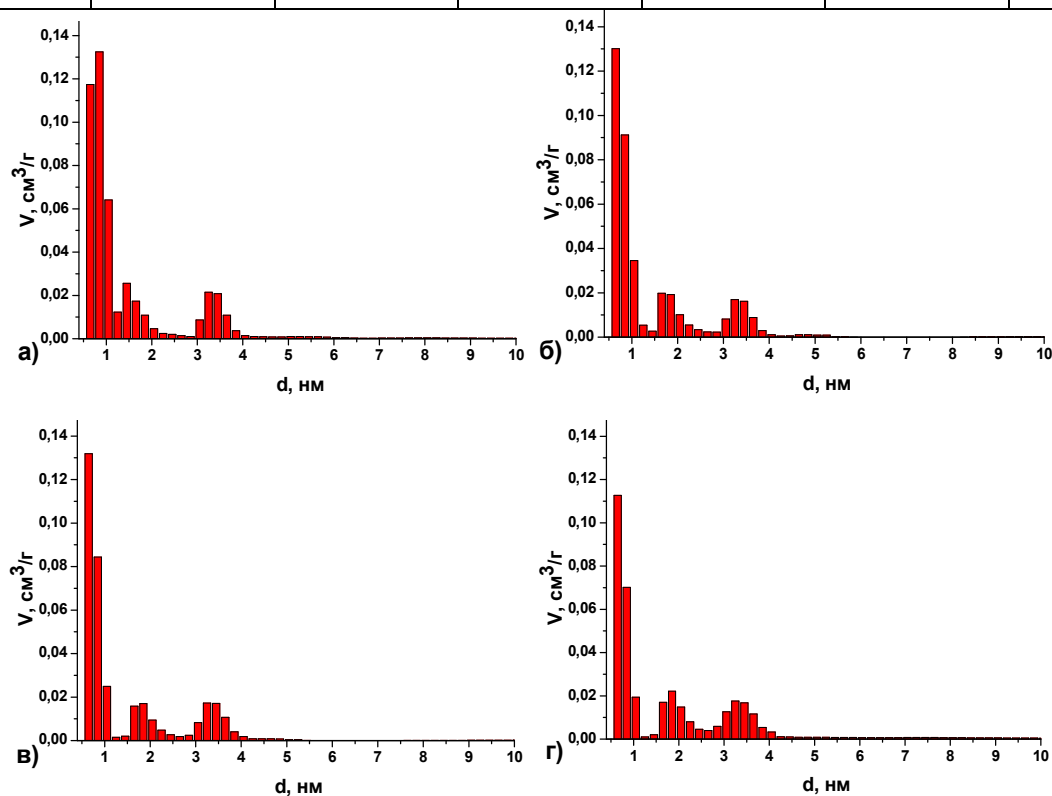
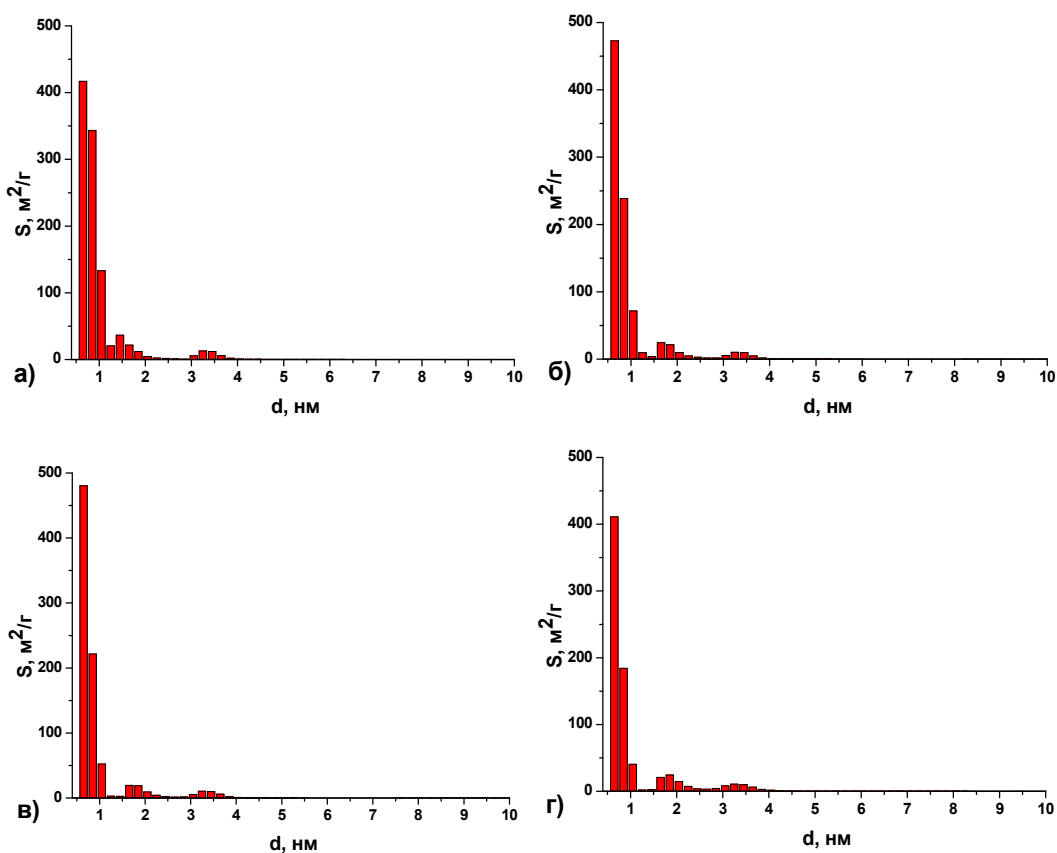


Рис. 3.2.2. Розподіл за об'ємом пор НВМ згідно DFT-методу: NC6 (а); NC7 (б); NC8 (в); NC9 (г)

Розподіл пор за розмірами досліджуваних НВМ отримували за допомогою методу DFT, який ґрунтується на теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT) (рис. 3.2.2).

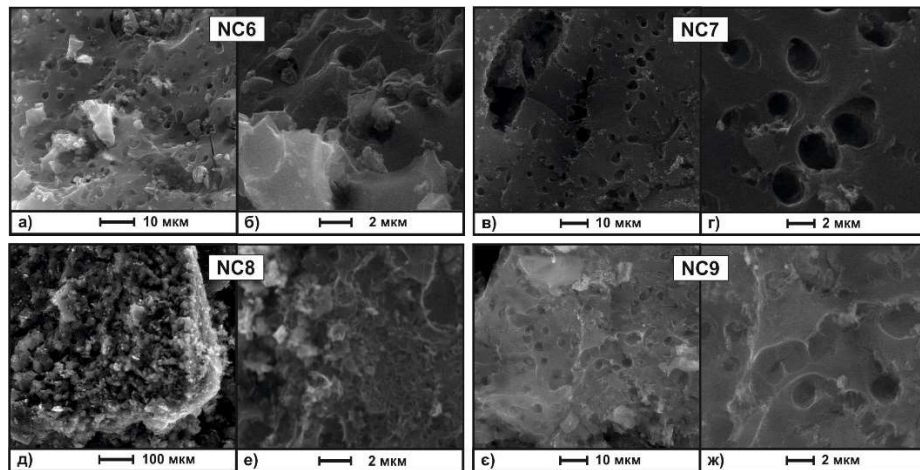


**Рис.3.2.3.** Розподіл за площею пор вуглецевого матеріалу, розраховані на основі DFT-методу: а) NC6; б) NC7; в) NC8; г) NC9

В даному методі використано квантово-механічні розрахунки до опису ізотерм адсорбції та розподілу пор за розмірами. Суть підходу полягає в побудові теоретичних ізотерм для різних пар адсорбент-адсорбат та їх порівняння з отриманими експериментально. Для отримання розподілу пор з розмірами використано модель щілиноподібних пор. При температурі  $600^\circ\text{C}$  (NC6) спостерігається найбільша кількість мікро та мезопор. При зростанні температури активації зменшується кількість мікропор, оскільки збільшується частина лігноцелюлозної сировини, що вигорає. У всіх матеріалах присутні мезопори розміром (2-4 нм). В залежності від технологічних режимів, нанопористий матеріал володіє різною морфологією та максимальною площею поверхні до  $1056 \text{ m}^2/\text{g}$ , при температурі активації  $600^\circ\text{C}$ , яка в

подальшому зменшується (рис. 3.2.3). Пориста структура та морфологія поверхні визначають фізичні та електрохімічні властивості отриманих НВМ.

Результати низькотемпературної порометрії добре узгоджуються з даними електронно-мікроскопічних досліджень. На рис. 3.2.4 представлені зображення поверхні НВМ при різних збільшеннях, отримані методом скануючої електронної мікроскопії. На зображеннях чітко видно поверхневі мікротріщини та наявність круглих або овальних транспортних пор розмірами 0,4-4,0 мкм. По всій поверхні спостерігаються включення білого кольору, пов'язані із залишками золи та продуктів взаємодії гідроксиду натрію з вуглецевим матеріалом. У структурі матеріалу присутні також голкоподібні та волокнисті включення, які мають вигляд розмитих кілець [162, 163].



**Рис. 3.2.4.** СЕМ зображення поверхні вуглецевих матеріалів, отриманих при лужній активації: NC6 (а, б); NC7 (в, г); NC8 (д, е); NC9 (є, ж)

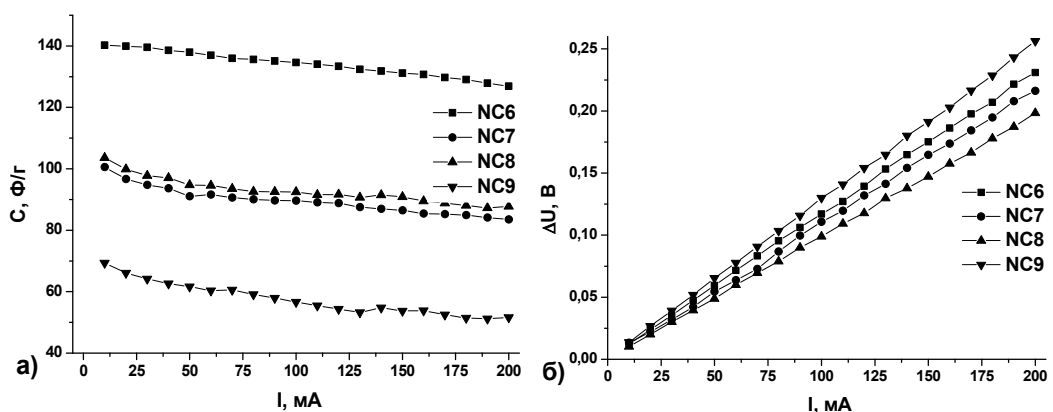
При збільшенні температури активації від 600°C до 700°C розмір пор зменшується до 50 нм, включно. В подальшому, рис. 3.2.4б пори набувають неправильної форми і спостерігаються мікротріщини. При 900°C кількість пор значно зменшується, також значно збільшується кількість залишків золи.

Для дослідження впливу температури активації вихідної сировини на питомі енергоємнісні характеристики отриманих вуглецевих матеріалів за результатами гальваностатичних досліджень розраховано залежність питомої ємності електродів від струму розряду (рис. 3.2.5а). Встановлено, що активація при температурі 600°C, дозволяє отримати вуглецевий матеріал з величиною

питомої ємності 140 Ф/г (91 Ф/г, 95 Ф/г і 62 Ф/г при температурах 700°C, 800°C та 900°C відповідно) при величині розрядного струму 50 мА.

Для всього діапазону розрядних струмів (10-200 мА) питома ємність зразка NC6 практично не змінюється. Ймовірно дана закономірність пов'язана з великою кількістю мезопор, які є транспортними системами, що забезпечують доступність йонів електроліту до робочих пор при високих розрядних струмах. Однак, характерною ознакою для всіх кривих є їх монотонний спад при зростанні величини розрядного струму. Причина такої залежності полягає в тому, що в даних матеріалах переважають мікропори з малим радіусом  $< 2$  нм, і при зростанні розрядного струму відбувається збільшення внутрішнього опору електрода. Характерною ознакою для даної групи є також і те, що при струмах розряду 10-100 мА спад ємності не перевищує 25 %, що вказує на перспективність використання даних матеріалів в якості електродів суперконденсаторів [165].

Різкий спад напруги  $\Delta U_R$  при сталому струмі заряд/розряду вказує на наявність внутрішнього опору електрохімічної системи пористий вуглецевий матеріал/електроліт. Якщо спад напруги перевищує межу 20% від максимуму, тоді струм розряду повинен бути зменшений в два, п'ять чи десять разів. На рис.3.2.5б наведено залежність спаду напруги на ЕК від струму розряду.

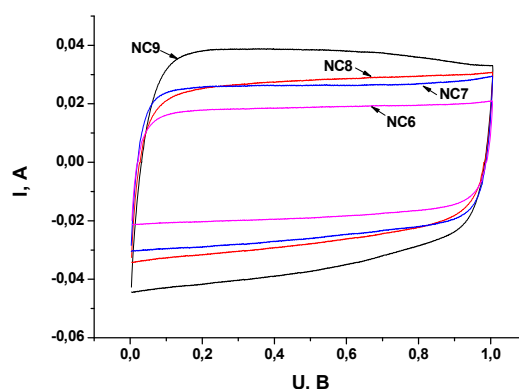


**Рис. 3.2.5.** Залежності питомої ємності НВМ (а) та стрибка напруги (б) від струму розряду

В області електрохімії циклічну вольтамперометрію широко використовують для оцінки енергетичних характеристик пристроїв зберігання



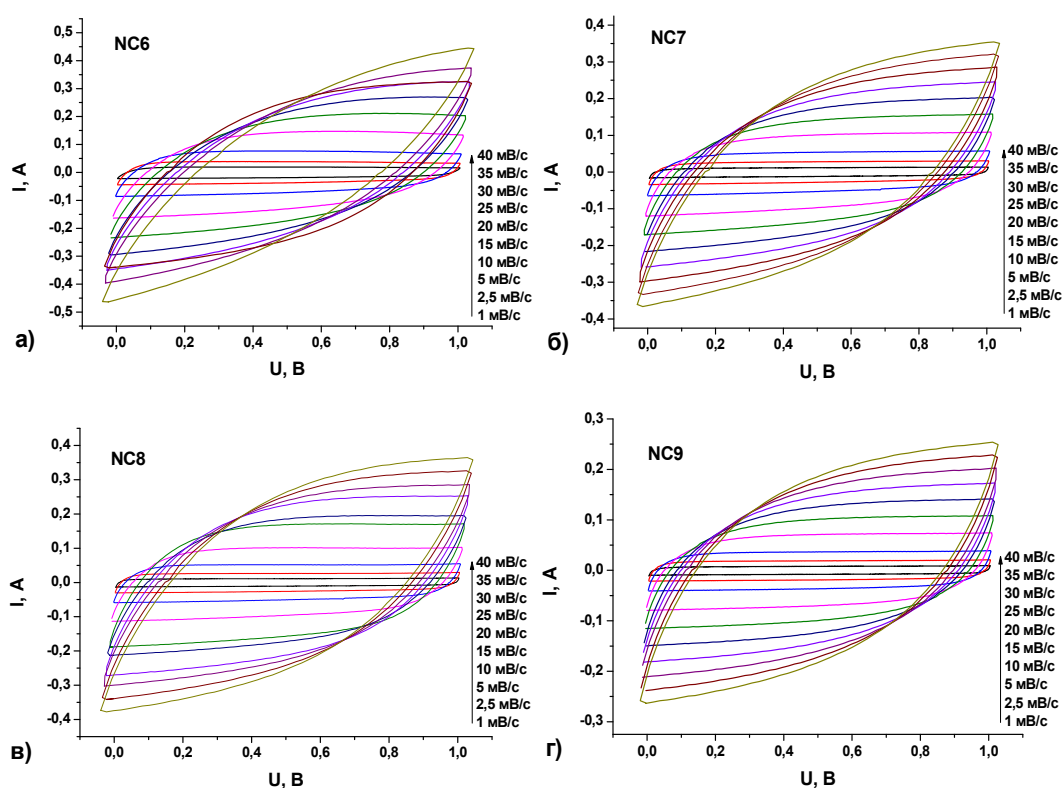
та перетворення електричної енергії, таких як електрохімічні конденсатори, батареї та джерела живлення. За допомогою вольтамперометрії досліджують залежність струму від прикладеного потенціалу, який періодично лінійно змінюється протягом певного часу [166]. На рис. 3.2.6 представлено циклічні вольтамперограми ЕК при швидкості сканування 2,5 мВ/с в інтервалі напруг від 0 до 1 В.



**Рис. 3.2.6.** Циклічні вольтамперограми ЕК при швидкості сканування 2,5 мВ/с

На вольтамперограмах відсутня псевдоємнісна поведінка даних ЕК, тобто не спостерігається жодних піків редокс-реакцій в заданому діапазоні напруги. Загальний характер потенціодинамічних залежностей з лінійною розгорткою електродного потенціалу ЕК на основі НВМ є типовими для електрохімічних конденсаторів, що працюють за принципом заряд/розряду ПЕШ. При швидкості сканування 2,5 мВ/с, подані залежності, отримані для двохелектродної електрохімічної комірки, мають симетричну форму, що свідчить про квазіоборотність заряд/розряду ПЕШ. Залежності мають симетричну, майже прямокутну форму, це свідчить про те, що вклад в ємність суперконденсаторів від редокс-реакцій незначний, а висока питома ємність забезпечується зарядом ПЕШ. Для всіх зразків при потенціалах 0,85...1 В спостерігається незначний пік. Якщо врахувати, що в цій області ємність матеріалу забезпечується переважно негативними йонами електроліту – *ОН*-групами, то можна зробити висновок про можливий процес входження цих груп в пори матеріалу електроду [7].

Циклічні вольтамперограми макетів електрохімічних конденсаторів виготовлених на основі лужноактивованого пористого вуглецевого матеріалу приведено на рис. 3.2.7. Усі досліджувані зразки проявляють близький до ідеального характер поляризації при відносно малих швидкостях сканування (1-10 мВ/с). При зростанні швидкості сканування спостерігається незначне викривлення вольтамперограм та відхилення їх від прямокутної форми, яке може бути пов'язане із збільшенням внутрішнього опору ЕК і є початковою стадією ефекту «збіднення електроліту», коли йони електроліту видаляються при їх адсорбції на границях ПЕШ.

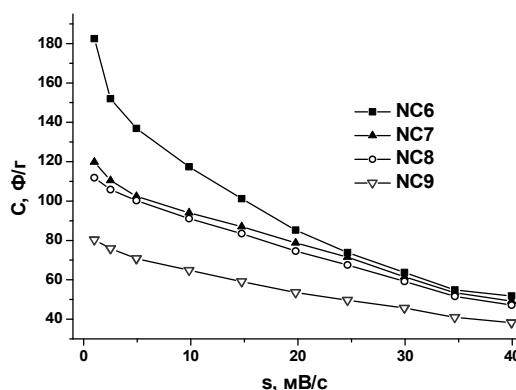


**Рис. 3.2.7.** Потенціодинамічні криві отримані для макетів електрохімічних конденсаторів виготовлених на основі лужноактивованого пористого вуглецевого матеріалу: NC6 (а); NC7 (б); NC8 (в); NC9 (г).

(швидкість сканування 1; 2,5; 5; 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 мВ/с, відповідно)

Результати розрахунку питомої ємності вуглецевих матеріалів систем NC6-NC9 на основі аналізу даних циклічної вольтамперометрії повністю узгоджуються з даними, отриманими з кривих гальваностатичного розряду (рис. 3.2.5а). Максимальні значення питомої ємності близько 180 Ф/г при

швидкості сканування 1 мВ/с зафіксовано для матеріалу NC6, отриманого при температурі активації 600°C [161-163].



**Рис. 3.2.8.** Залежність питомої ємності вуглецевих матеріалів від швидкості сканування потенціалу для матеріалів систем NC6-NC9

### 3.3. Особливості структури азотовмісних нанопористих вуглецевих матеріалів

Мікропористий вуглець отримали на основі рослинної сировини, шляхом початкової карбонізації з наступною хімічною активацією. Насіння сухого абрикоса (фракція розміром близько 0,25-1 мм) карбонізували в реакторі високого тиску при 600 та 900 °С. Отримані матеріали подрібнювали до фракції розміром близько 200-250 мкм та змішували з гідроксидом натрію та дистильованою водою. Вагові коефіцієнти  $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$  становили 0,25, 0,5, 0,75 і 1 за умови, що маса води дорівнює масі вуглецю. Одержані суміші перемішували протягом 2 годин, сушили до постійної ваги при 90 °С та відпалювали в атмосфері аргону при 600 °С (швидкість нагрівання 10 °С хв<sup>-1</sup>) протягом 20 хв. Одержані порошки були змішані з  $\text{HNO}_3$ , як джерелом азоту, при безперервному перемішуванні при 50 °С під потоком  $\text{N}_2$  [167]. Концентрацію азоту в зразках вуглецю визначали методом елементного аналізу з використанням системи EDS Quantax (Bruker Nano GmbH) та скануючого електронного мікроскопу VEGA 3 TESCAN. Типовий результат EDX спектроскопії отриманих зразків вуглецю допованого азотом показаний на рис. 3.3.1. Встановлено, що середній вміст азоту у зразках становив до  $2,9 \pm 0,3$  мас. %. Ці значення відповідають результатам [168], де максимальна

електропровідність N-вуглецевих нановолокон спостерігалася при концентрації азоту близько 3,1% мас.

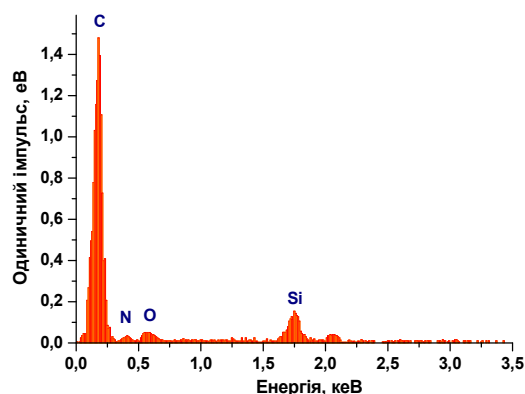


Рис. 3.3.1. Типовий EDS спектр мікропористого вуглецю, допованого азотом

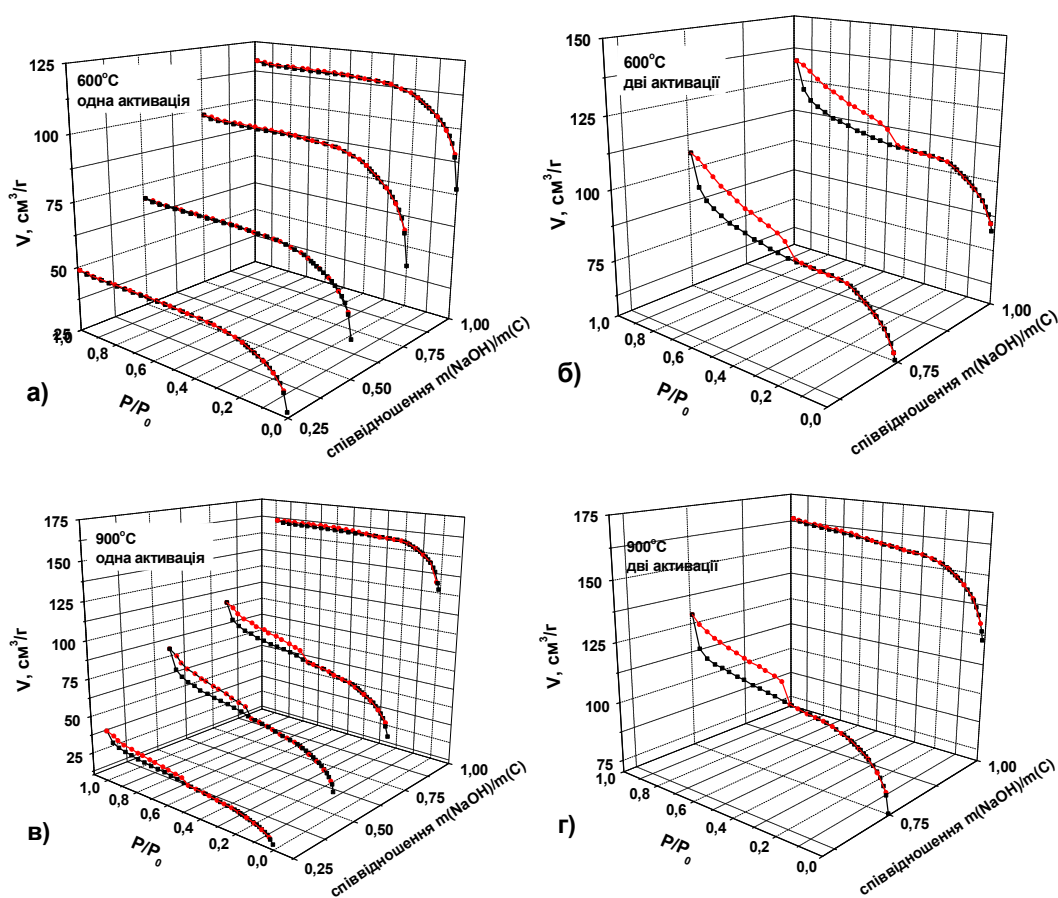
Таблиця 3.3.1.

Умови синтезу та характеристики пористої структури зразків МС

Серія	$S_{\text{ВЕТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{micro}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{micro}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{meso}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{total}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$N_D$ , $\text{см}^{-3}$	$E_{fb}$ , В
МС-025-600-1	268	268	0,06	—	0,06	$2.33 \times 10^{20}$	-0.40
МС-05-600-1	320	320	0,08	—	0,08	$1.20 \times 10^{20}$	-0.14
МС-075-600-1	423	423	0,12	—	0,12	$9.98 \times 10^{20}$	-0.39
МС-1-600-1	408	377	0,16	31	0,18	$1.12 \times 10^{21}$	-0.39
МС-075-600-2	417	395	0,12	22	0,13	$4.03 \times 10^{21}$	-0.43
МС-1-600-2	379	289	0,14	90	0,21	$1.95 \times 10^{21}$	-0.47
МС-025-900-1	168	132	0,07	36	0,10	$4.26 \times 10^{20}$	-1.39
МС-05-900-1	197	150	0,08	47	0,12	$1.43 \times 10^{21}$	-2.83
МС-075-900-1	321	215	0,11	106	0,20	$1.10 \times 10^{21}$	-1.08
МС-1-900-1	582	551	0,23	31	0,25	$7.01 \times 10^{21}$	-1.36
МС-075-900-2	351	250	0,12	101	0,20	$1.52 \times 10^{22}$	-0.90
МС-1-900-2	566	520	0,22	46	0,25	$2.58 \times 10^{21}$	-1.91

Синтезовані матеріали промивали до нейтрального  $pH$  і сушили при  $90^\circ\text{C}$  до постійної ваги. Середній вміст азоту в атомах вуглецю становив приблизно 1,5-2,0% мас. Процедуру активації повторили для обраних зразків. Синтезований мезопористий вуглецевий матеріал (МС) маркувався відповідно до співвідношення  $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$ , значення температури карбонізації та кількості процедур активації. Наприклад, МС-025-600-1 – це матеріал, отриманий при співвідношенні  $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$  – 0,25, карбонізований при  $600^\circ\text{C}$ , з активаційним номером – 1. Умови отримання зразків МС підсумовані в таблиці 3.3.1.

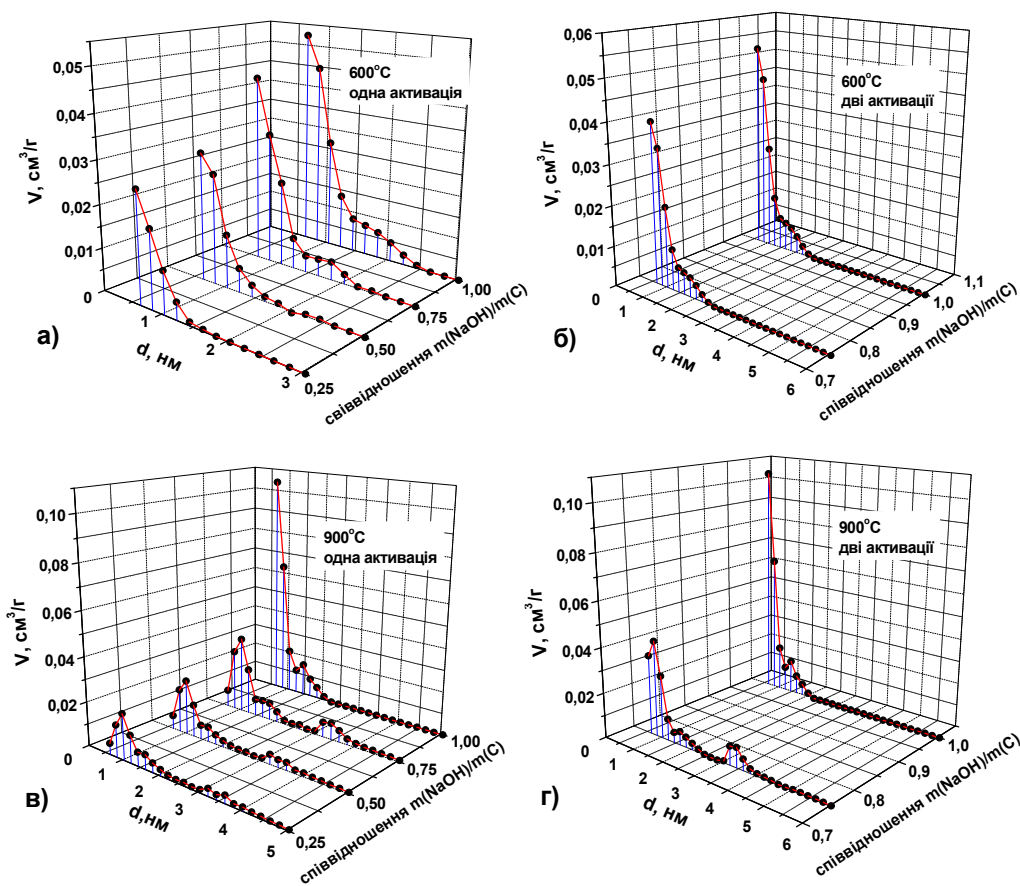
Питому площу поверхні та розподіл пор за розмірами серії зразків МС аналізували з використанням низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (прилад Quantachrome Autosorb Nova 2200e). Перед визначенням морфологічних характеристик зразки вуглецю дегазували при 180 °С протягом 18 годин. Розрахунок розподілу пор за розмірами здійснювався методом NLDFT (функціональна теорія нелокальної електронної густини) в наближенні щілинних пор.



**Рис. 3.3.2.** Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для зразків МС, карбонізованих при 600 та 900 °С після однієї (а, б) та двох (в, г) процедур активації відповідно

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для карбонізованих при температурі 600 °С зразків вуглецю після однієї процедури активації (рис. 3.3.2а), незалежно від співвідношення  $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$ , відносяться до I типу класифікації IUPAC. Одночасно загальний об'єм пор зростає з збільшенням вмісту активаційного агента (рис. 3.3.2а). У той же час ізотерми

адсорбції/десорбції для матеріалів, отриманих з використанням двох процедур активації, мають петлі гістерезису, які відповідають класифікації типу bH4 і адсорбції капілярних полімолекул в мікро- та мезопори (рис.3.3.2б). Збільшення петель гістерезису на ізотермах адсорбції/десорбції для зразків, карбонізованих при 900 °С, з однією процедурою активації, спостерігається при збільшенні співвідношення  $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$  в діапазоні від 0,25 до 0,75, але матеріал, отриманий при максимальній концентрації  $\text{NaOH}$  характеризується зменшенням імовірності капілярної конденсації (рис. 3.3.2в). Аналогічна залежність спостерігається у випадку подвійно активованих зразків, виготовлених при 900 °С (рис. 3.3.2г).

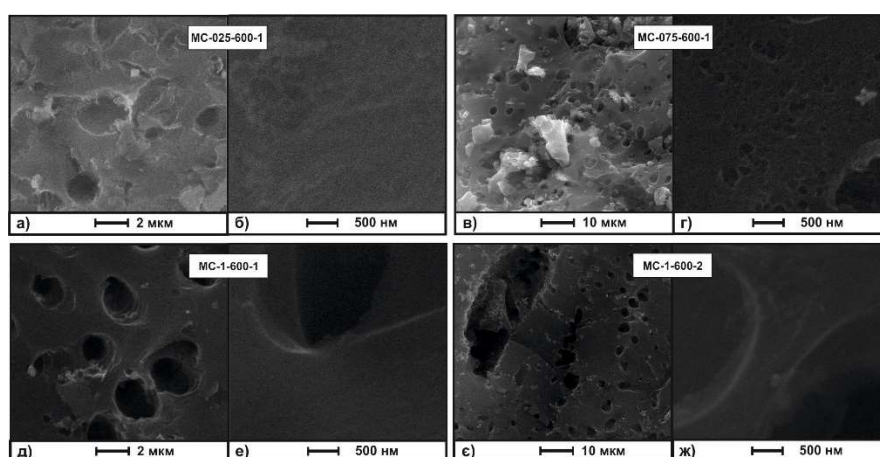


**Рис. 3.3.3.** Криві розподілу пор за розмірами, розрахованого NLDFТ методом для зразків МС, карбонізованих при 600 °С та 900 °С після однієї (а, в) та двох (б, г) процедур активації

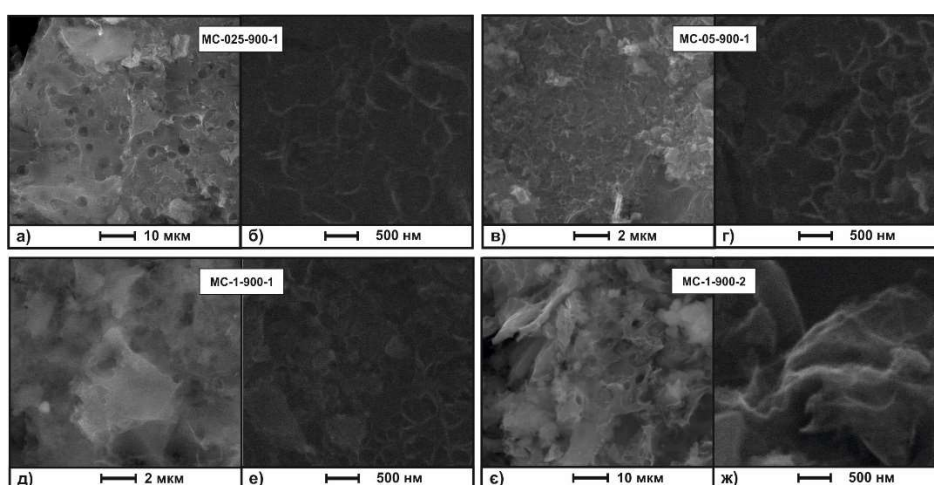
МС-зразки, отримані при температурі 600 °С з однією процедурою активації, характеризуються мікропористою структурою із середнім діаметром пор у діапазоні 0,7-2,5 нм. Відносний вміст пор зменшується зі



збільшенням їх діаметра (рис. 3.3.3а). Розраховані значення питомої площі поверхні, середні об'єми мікро- та мезопор всіх синтезованих зразків наведені в табл. 3.3.1. Значення питомої площі поверхні для зразка, отриманого при 600 °С, коливаються в межах 268-423 м<sup>2</sup>/г у випадку однієї процедури активації з тенденцією до збільшення при збільшенні концентрації *NaOH*. Така закономірність спостерігалася також для одноразово активованих зразків, отриманих при 900 °С. Невелике зменшення питомої площі поверхні для подвійно активованих вуглеців у порівнянні з одноразово активованими, спостерігалася незалежно від температури карбонізації. Зразок МС-1-900-1 має максимальне (582 м<sup>2</sup>/г) значення питомої площі поверхні.



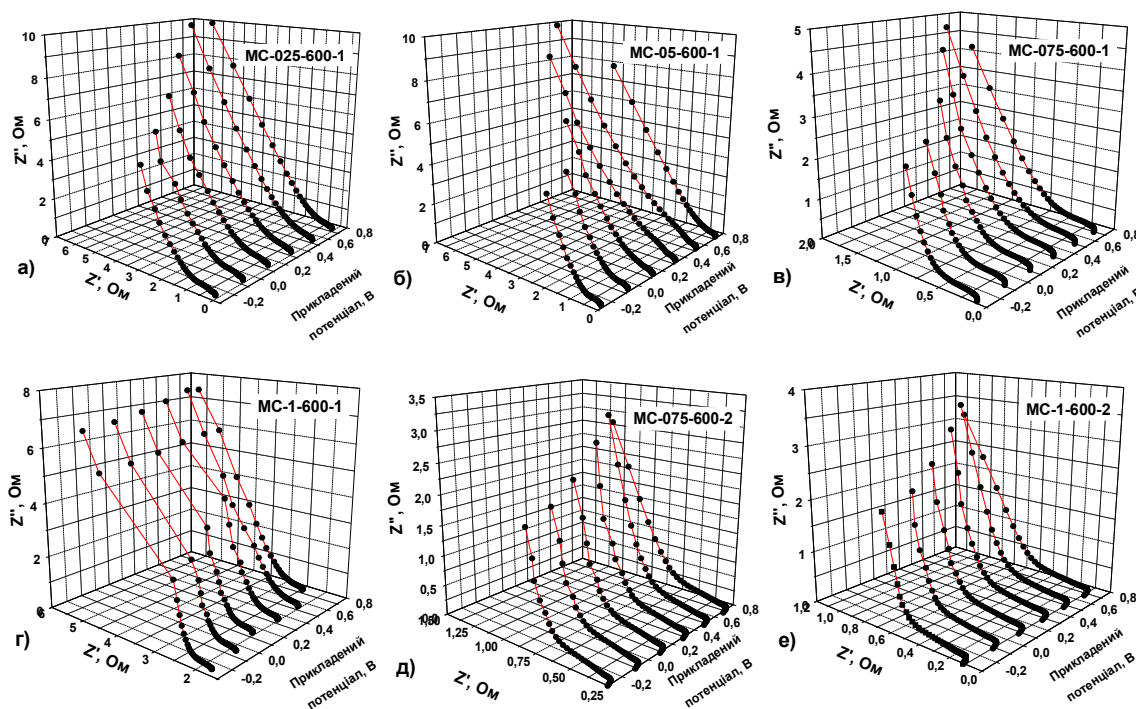
**Рис. 3.3.4.** СЕМ-зображення зразків МС, карбонізованих при 600 °С, після однієї та двох процедур активації



**Рис. 3.3.5.** СЕМ-зображення зразків МС, карбонізованих при 900 °С, після однієї та двох процедур активації

СЕМ зображення вуглецевого матеріалу, отриманого при температурах 600 °С та 900 °С, представлені на рисунках 3.3.4 і 3.3.5, відповідно. Отримані зображення підтверджують результати морфологічних характеристик матеріалу, отриманого при його дослідженні на питому площу поверхні та на розподіл пор за розмірами. Отже, можна спостерігати тенденцію щодо збільшення середньої густини активованого вугілля та зменшення відносного вмісту макропор з підвищенням температури від 600 до 900 °С.

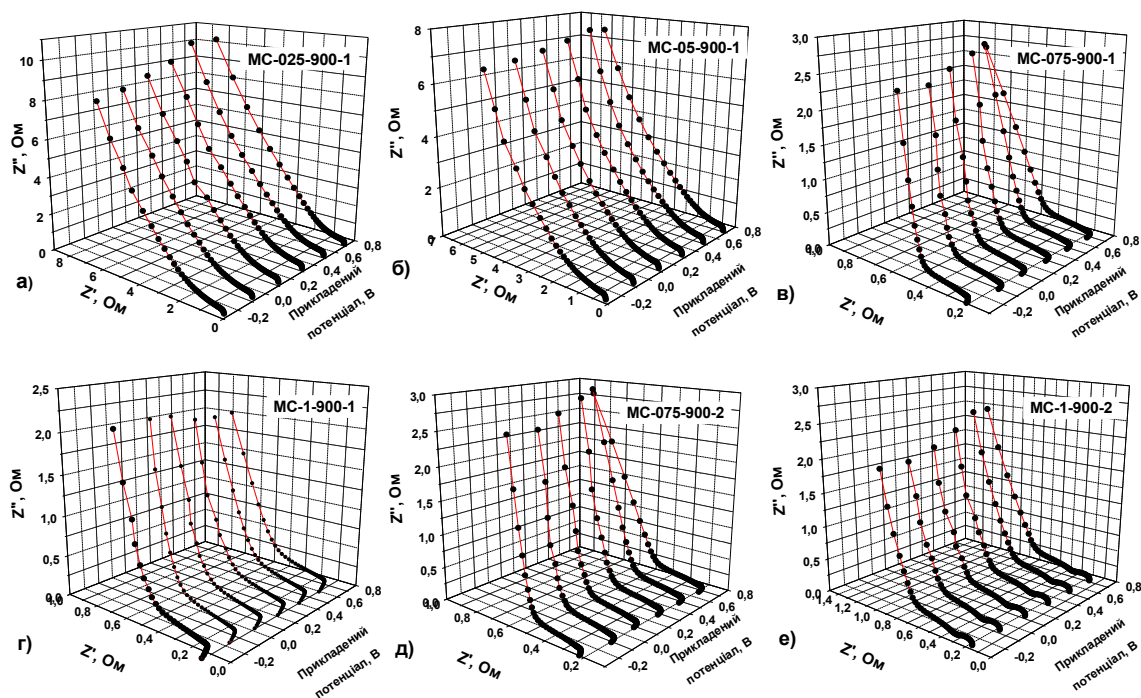
Діаграми Найквіста для серії зразків, отриманих при 600 °С після однієї (рис. 3.3.6а-г) та двох (рис. 3.3.6д, е) процедур активації отримані при різних значеннях прикладеного потенціалу. Відомо, що спектри електрохімічного імпедансу пористого вуглецю, зазвичай залежать від трьох частотно-залежних процесів [169]: масоперенесення, яке мало ймовірне на високих частотах, тому тільки перенесення заряду на межі поділу електрод/електроліт сприятиме системній електрохімічній реакції; дифузія йонів в мезопористих каналах, яка є домінуючою при середніх частотах і неоднорідна дифузія, яка проявляється у області низьких частот.



**Рис. 3.3.6.** Діаграми Найквіста для зразків МС карбонізованих при 600 °С після однієї (а-г) та двох (д, е) процедур активації



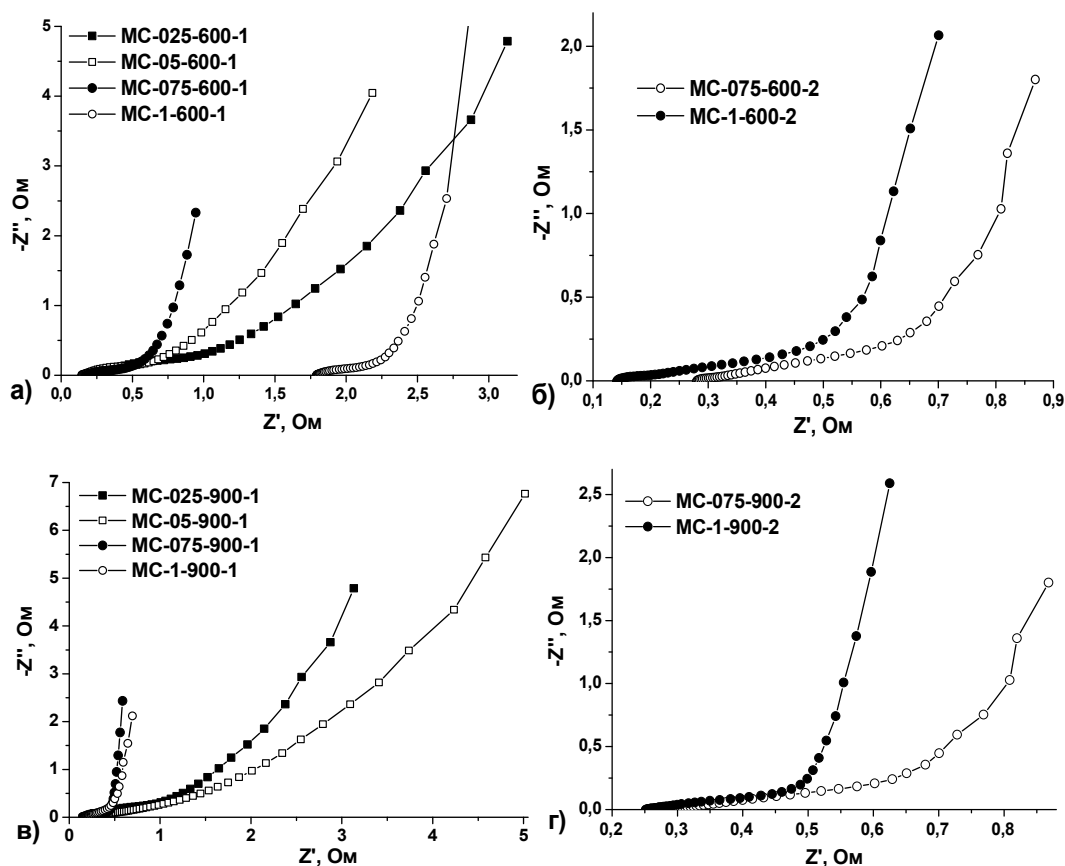
Діаграми Найквіста для зразків, отриманих при 600 °С при одній процедурі активації, складаються з невеликого півкола при високих частотах (результат обмежень на перенесення йонів  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $OH^-$  через вуглецеву структуру) та лінії, близької до прямої в низькочастотній області (відповідає ємності ПЕШ). Таким чином опір переносу заряду через подвійний електричний шар на межі поділу електроліт/електрод слабо протидіє перенесенню заряду, що зовсім не залежить від потенціалу зміщення. Основною причиною спостережуваної тенденції до зменшення внутрішнього опору зі збільшенням відношення  $m(NaOH)/m(C)$  є збільшення проникної здатності вуглецю через збільшення його пористості. Діапазони середніх частот характеризуються 45° сегментом Варбурга, що відповідає процесу дифузії йонів з електроліту в пори вуглецю. Також, спостерігається тенденція до збільшення сегменту Варбурга зі збільшенням співвідношення  $m(NaOH)/m(C)$ , що вказує на збільшення опору Варбурга.



**Рис. 3.3.7.** Діаграми Найквіста для зразків МС, карбонізованих при 900 °С після однієї (а-г) та двох (д, е) процедур активації

Класичний ПЕШ конденсатор повинен демонструвати вертикальну лінію для низькочастотної області. Відхилення від очікуваної поведінки

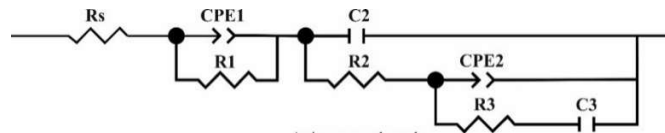
свідчить про дифузію йонів у пори вуглецевого матеріалу та перерозподіл пор матриці.



**Рис. 3.3.8.** Діаграми Найквіста для зразків МС, карбонізованих при 600 і 900 °С після однієї (а, в) та двох (б, г) процедур активації, відповідно, при прикладеному потенціалі -0,25 В

Еквівалентна схема, що використовується для співставлення експериментальних даних імпедансного дослідження, представлена на рис. 3.3.9. Дані для високих та середніх частот представлені колом  $R_s-(R_1-CPE_1)$ , де  $R_s$  – опір електроліту в поєднанні з внутрішнім опором електродів. Імпеданс постійного фазового елемента може бути записаний як  $Z_{CPE} = \frac{1}{T_{CPE}(i\omega)^{P_{CPE}}}$ , де  $P_{CPE}$  є фазовим показником степеня ( $0 \leq P_{CPE} \leq 1$ ), а  $T_{CPE}$  є ємністю, коли  $P_{CPE} = 1$ , імпедансом Варбурга при  $P_{CPE} = 0,5$  і опором, коли  $P_{CPE}$  близький до 0. У нашому випадку, постійний фазовий елемент  $C_{PE1}$  співставляється з комбінацією ємності ПЕШ вуглецю та деяким компонентом псевдоємності, створеним фарадеївськими процесами переносу зарядів.  $R_1$ ,

який розміщений паралельно до  $CPE_1$  – це опір виходу і відповідає дифузійній передачі йонів через межу поділу електрод/електроліт. Результати, отримані при середніх і високих частотах описані схемою типу Рендлеса  $C_2-(R_2-CPE_2)$ , де  $C_2-R_2$ -ланка, яка відповідає за процес утворення подвійного електричного шару у мікро- та мезопорах:  $C_2$  – однорідно розподілена ємність ПЕШ і  $R_2$  – опір для цього процесу. Ланка  $CPE_2-(R_3-C_3)$  відповідає дифузійному перенесенню йонів і відповідає низькочастотному фарадеївському імпедансу, створеному неоднорідним йонним транспортуванням у мікропорах. Використаний підхід близький до еквівалентної схеми, запропонованої в [170].



**Рис. 3.3.9.** Еквівалентна схема для моделювання імпедансу зразків системи МС

**Таблиця 3.3.2.**

Визначені еквівалентні схеми елементів зразків системи МС, отриманих для різних умов синтезу.

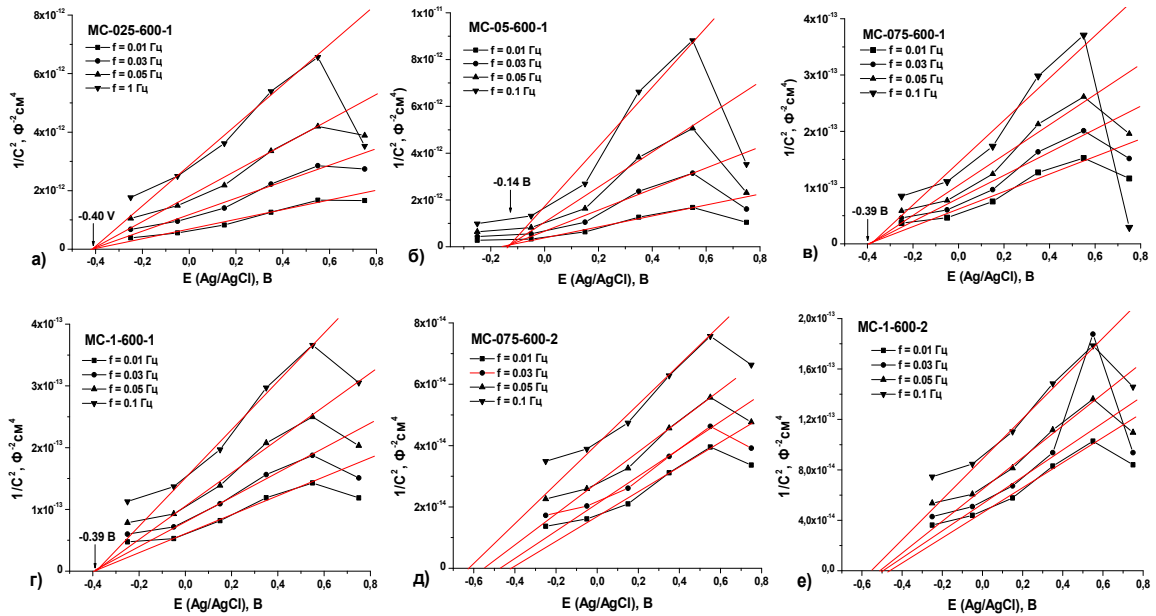
Серія	$R_s$ , Ohm	$R_1$ , Ohm	$CPE_1$ - Т	$CPE_1$ - Р	$CPE_2$ - Т	$CPE_2$ - Р	$R_3$ , Ohm	$C_3$ , mF
МС-025-600-1	0.15	–	0.39	0.78	1.80	0.39	–	–
МС-05-600-1	0.10	–	0.96	0.95	2.68	0.43	–	4.98
МС-075-600-1	0.14	–	1.84	0.84	5.48	0.41	–	7.87
МС-1-600-1	1.78	0.52	2.44	0.89	3.67	0.45	2.03	1.26
МС-075-600-2	0.28	0.87	1.79	–	–	–	–	0.31
МС-1-600-2	0.13	–	2.31	0.88	12.86	0.38	–	–
МС-025-900-1	0.21	1.84	0.16	0.62	0.51	0.39	15.37	0.91
МС-05-900-1	0.24	2.54	0.31	0.70	0.79	0.45	13.96	–
МС-075-900-1	0.29	1.07	1.10	0.87	2.22	0.42	–	–
МС-1-900-1	0.16	–	2.62	0.82	22.20	0.36	–	9.42
МС-075-900-2	0.25	0.35	1.38	0.99	6.06	0.48	–	–
МС-1-900-2	0.21	0.13	0.00	0.78	1.00	0.55	0.64	8.43

Встановлені дані для всіх елементів схеми, розраховані для нульового прикладеного потенціалу, узагальнені у таблиці 3.4.1. Коефіцієнт Крамерса-Кронінга для процесу не перевищує  $8 \times 10^{-4}$ ; різниця між експериментальними та модельними кривими дорівнює 10%. Важливо, щоб спостерігалася зміна основної еквівалентної схеми для зразків, отриманих за різних умов синтезу. Спостережуване значення опору  $R_1$ , який виникає при окисно-відновних процесах, і відповідає передачі заряду через межу поділу електрод/електроліт близьке до нуля. Малі значення  $R_1$  можуть бути пов'язані з наявністю відкритої морфології та високою можливістю утворення ПЕШ. Значення резистентності  $R_1$  для зразків з наявністю мезопор є дещо вищим, що можна пояснити полімолекулярним поглинанням. У подальшому, проявляється незначна тенденція до збільшення  $R_1$  для значень, отриманих при більших потенціалах (табл. 3.3.2).

Поступове збільшення  $CPE_1$ -Г відповідає зростанню питомої площі поверхні та ємності подвійного електричного шару. Розраховані значення  $CPE_2$ -Р знаходяться в діапазоні від 0,39-0,45 для матеріалів, отриманих при 600 °С та 0,36-0,55 для матеріалів отриманих при 900 °С, що вказує на дифузійно-керований характер імпедансу. Відхилення  $CPE_2$ -Р від значення 0,5 можна пояснити неоднорідним розподілом пор та фрактальною структурою на межі поділу електрод/електроліт [171]. Наявність ланки ( $R_3$ - $C_3$ ) спостерігається тільки для матеріалів без мезопористої структури і відповідає за неоднорідно розподілену ємність ПЕШ на межі поділу електрод/електроліт. Залежність електродного потенціалу від значень  $CPE$  показує слабку специфічну адсорбцію йонів при різних значеннях потенціалу та зміну густини поверхневого заряду.

Вимірювання ємності електродів в залежності від прикладеного потенціалу з наступним аналізом Мотта-Шотткі дозволяє дослідити електричні властивості отриманих вуглеців (положення потенціалу плоскої зони та концентрацію носіїв). Напівпровідникові властивості *n*-типу отриманих вуглецевих зразків були підтверджені розміщенням кривої на

графіку залежності  $C^{-2}$  від прикладеного потенціалу (рис. 3.3.10).

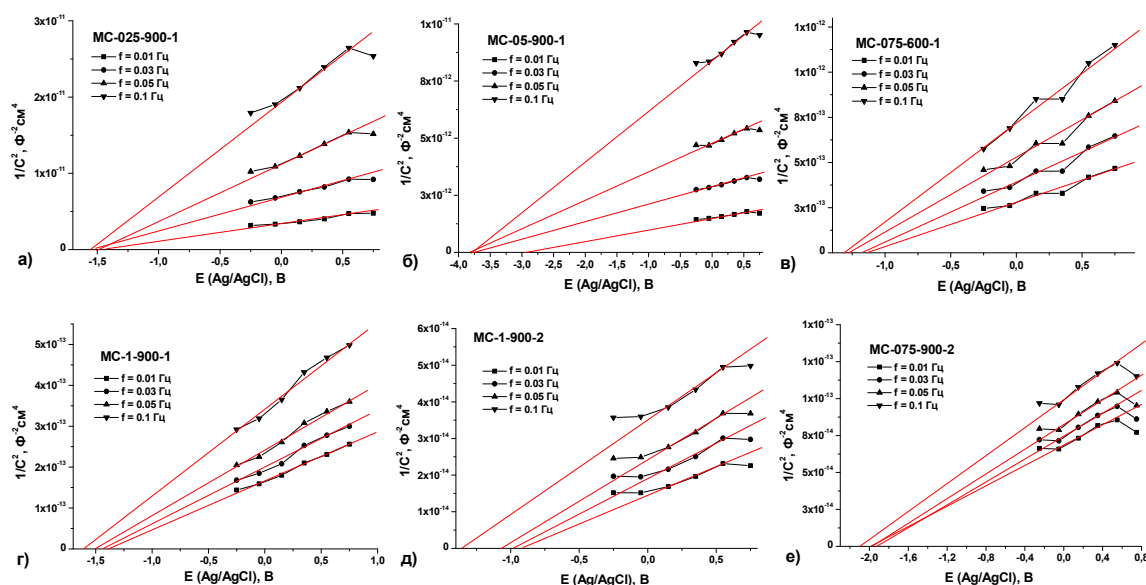


**Рис. 3.3.10.** Графіки Мотта-Шотткі зразків МС, карбонізованих при 600 °С після однієї (а-г) та двох (д, е) процедур активації

Оскільки активований вуглецевий матеріал володіє некристалічною, близькою до аморфної структурою, вимірювання проводились на низьких частотах в діапазоні 0,01-0,1 Гц, що дозволяє ефективно простежити приповерхневі стани. Додатні нахили апроксимаційної прямої вказують на напівпровідникові властивості  $n$ -типу вуглецевих зразків, що може бути пов'язано з  $\pi$ -кон'югацією валентних електронів азоту [172].

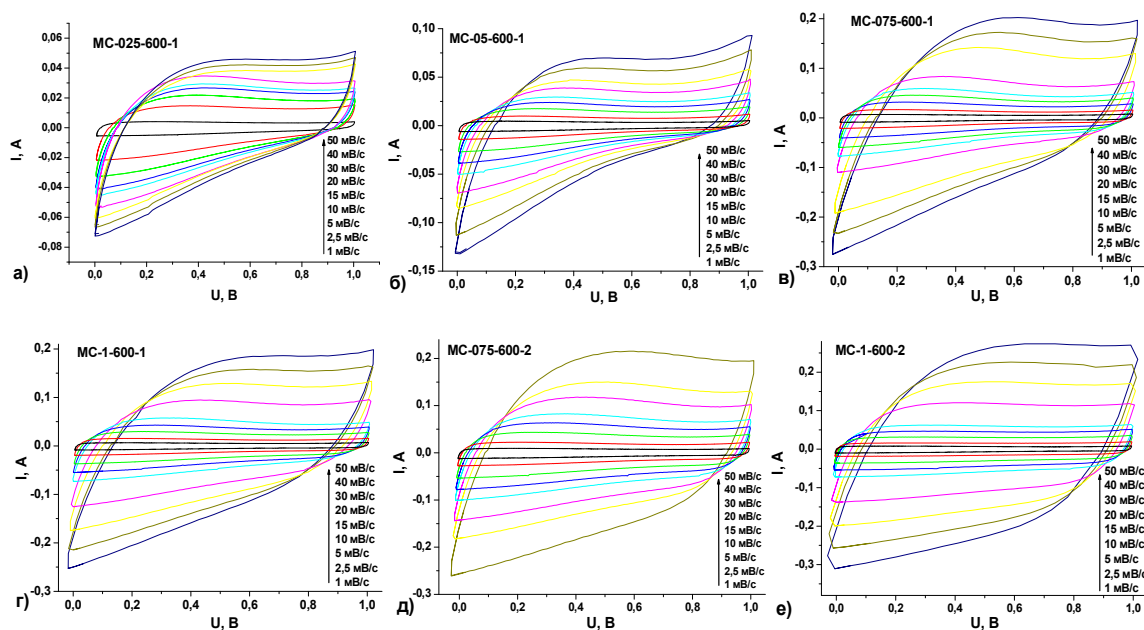
Варіація значення  $C^{-2}$  у діапазоні потенціалу від -0,25 до 0,75 В є максимальна для зразків, які карбонізувалися при 600 °С після двох активацій, і мінімальна для МС-075-600-1 та МС-1-600-1, що забезпечує максимальну ємність для цих матеріалів. Ємність та потенціал пов'язані рівнянням Мотта-Шотткі  $\frac{1}{C^2} = \left( \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \right) \left[ E - \left( E_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \right]$ , де  $\epsilon$  та  $\epsilon_0$  – діелектрична стала та діелектрична проникність вакууму,  $e$  – заряд електрона,  $A$  – площа поверхні за ВЕТ,  $N_D$  – концентрація носіїв заряду,  $E$  і  $E_{fb}$  – потенціал електрода і потенціал зміщення,  $T$  – абсолютна температура,  $k$  – стала Больцмана. Лінійне представлення низькопотенційної частини дозволяє розрахувати потенціал зміщення ( $E_{fb}$ ) та середню концентрацію носіїв заряду ( $N_D$ ) як перетин

апроксимаційної лінії з віссю потенціалу та з кута нахилу ділянки Мотта-Шотткі.



**Рис. 3.3.11.** Графіки Мотта-Шотткі зразків МС, карбонізованих при 900 °С після однієї (а-г) та двох (д, е) процедур активації

Встановлено мале відхилення значень потенціалу зміщення, обчислене з графіків Мотта-Шотткі, для вуглецю, синтезованого при 600 °С після однієї процедури активації в діапазоні частот приблизно 0,01-0,1 Гц. У той же час значення  $E_{fb}$  для зразків вуглецю, отриманих при 900 °С, варіюються в широкому діапазоні (табл. 3.3.1). Найменша концентрація носіїв у поєднанні з найвищим потенціалом зміщення між атомами вуглецю, отриманими при 600 °С, була виявлена для зразків МС-05-600-1, тоді як зразки МС-075-600-2 мають найвищу концентрацію носіїв і відносно високий потенціал зміщення. Для вуглеців, отриманих при 900 °С, зразки МС-075-900-2 характеризуються найбільшим значенням концентрації носіїв та потенціалу зміщення. Таким чином зразки, отримані при масовому співвідношенні між активаційним агентом ( $NaOH$ ) та вуглецем, що дорівнює 0,75 після подвійної процедури активації, мають найкращі передумови (високі значення концентрації носіїв та потенціал плоскої зони) для їх використання в якості електродів суперконденсаторів.

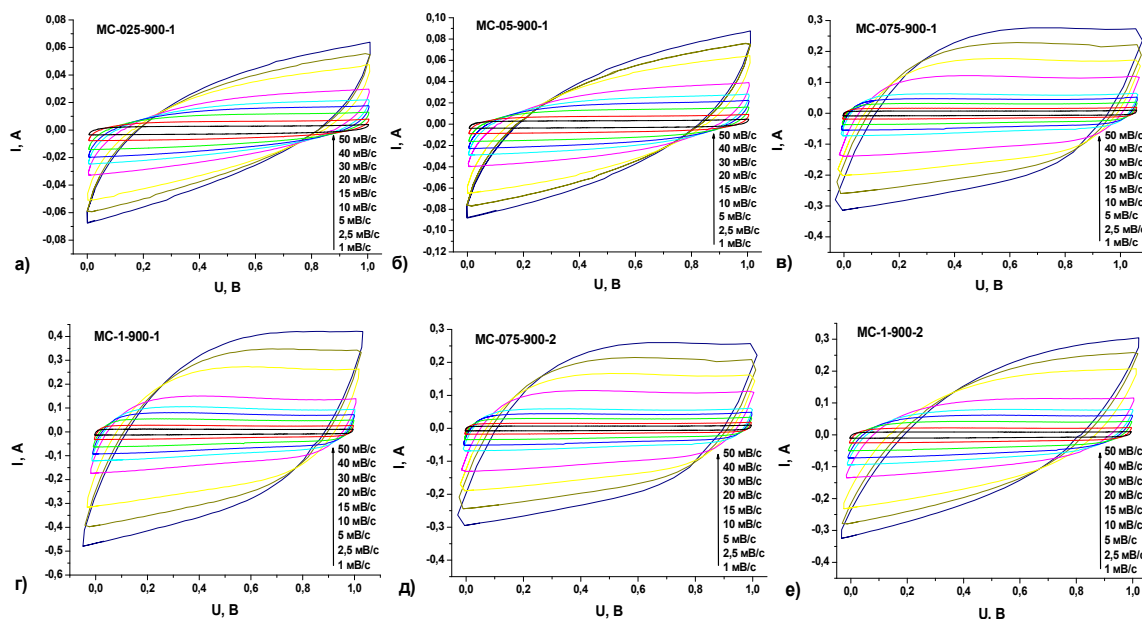


**Рис. 3.3.12.** Циклічні вольтамперограми в діапазоні частот сканування від 1 до  $50 \text{ мВ/с}^{-1}$  для моделі конденсаторів на основі вуглецю, карбонізованого при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$

Типова циклічна вольтамперограма синтезованих вуглеців при температурі  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , виміряна за вибраними значеннями швидкості сканування, показана на рис. 3.3.12 та рис. 3.3.13, відповідно.

На рис. 3.3.13 показана циклічна вольтамперограма синтезованих вуглеців, виміряна при швидкості сканування ( $30 \text{ мВс}^{-1}$ ). Відхилення кривих циклічної вольтамперометрії від прямокутної форми вказує на присутність компонентів псевдоємності з типовою ємністю подвійного електричного шару. Незважаючи на це, спостерігаються нечіткі редокс-піки, що відповідають поверхневим фарадеївським процесам. Дуже широкі анодні піки спостерігаються на кривих, отриманих для вуглеців, карбонізованих при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , але практично не спостерігаються для зразків, отриманих при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Псевдопотенціал може бути спричинений азотними групами на поверхні вуглецевих частинок, які призводять до складних фарадеївських процесів у водному розчині *KOH* [173]. Вольтамперограми мають стійку форму в діапазоні частот сканування від  $1 \text{ мВ/с}$  до  $50 \text{ мВ/с}$  з пропорційним збільшенням області піку, що вказує на хорошу оборотність кінетичного

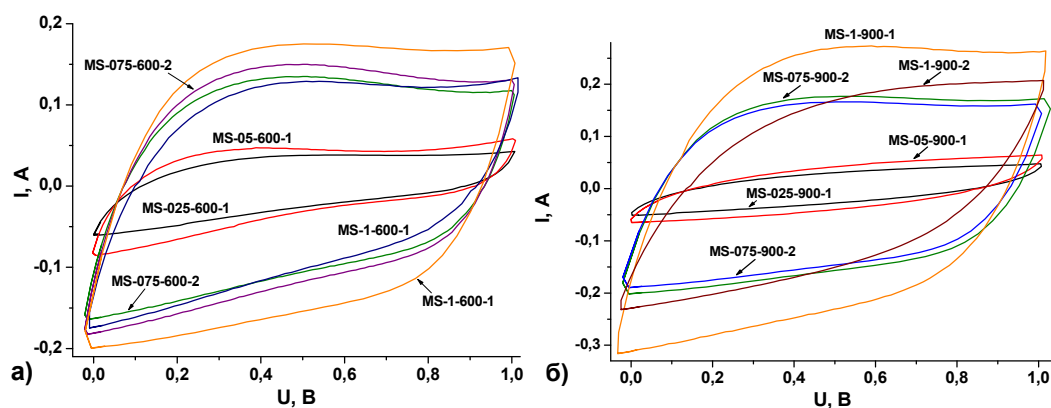
процесу та стійкість електродних матеріалів у водному електроліті при різних режимах заряд/розряду.



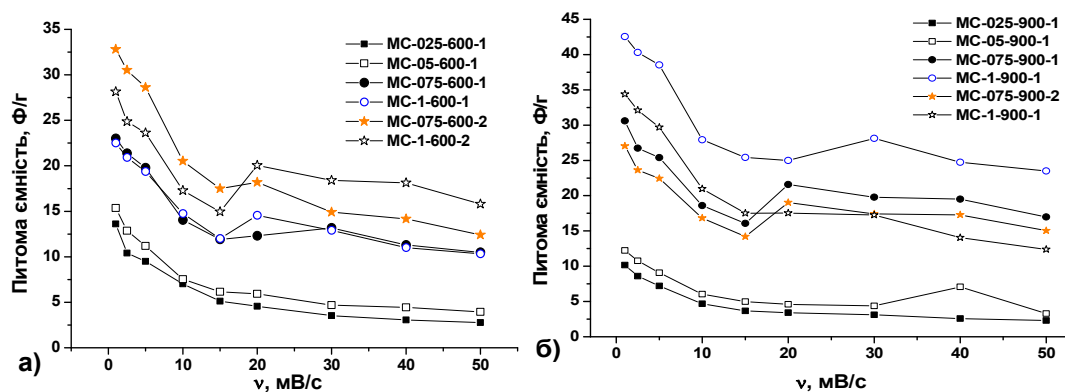
**Рис. 3.3.13.** Циклічні вольтамперограми в діапазоні частот сканування від 1 до 50 мВ/с<sup>-1</sup> для моделі конденсаторів на основі вуглецю, карбонізованого при 900 °С

Спостерігається зміна форми кривої та збільшення площі плато для різних матеріалів електродів при однакових умовах зйомки (рис. 3.3.14). Більша ємність спостерігалася для матеріалів з максимальною кількістю мікропор – зразки MC-075-600-2 та MC-1-900-1 для двох серій, відповідно (табл. 3.3.1). Різний вигляд форм кривих означає, що збільшення вагового співвідношення  $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$  призводить до зменшення густини струму заряду, що свідчить про зниження стійкості до переносу заряду у вуглецевому електроді. Питома ємність  $C$  матеріалів була розрахована на основі потенціодинамічних вимірювань, використовуючи рівняння: 
$$C = \frac{\int_{U_1}^{U_2} I(U) dU}{2mv(U_2 - U_1)}$$
 де  $U_1$  та  $U_2$  є граничними потенціалами на вольтамперограмі,  $I(U)$  – миттєвий струм,  $m$  – маса зразка,  $v$  – швидкість сканування [174].





**Рис. 3.1.14.** Типова циклічна вольтамперограма при швидкості сканування  $30 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  для конденсаторів на основі вуглеців, карбонізованих при 600 (а) і 900 °С (б)



**Рис. 3.3.15.** Питома ємність (розрахована з вольтамперометричних кривих) відносно швидкості сканування для конденсаторів на основі вуглецю, карбонізованого при 600 (а) і 900 °С (б)

На рис. 3.3.15 показані значення питомої ємності при різних швидкостях сканування модельних конденсаторів на основі всіх синтезованих матеріалів. Всі комірки демонструють загальну тенденцію зменшення ємності при збільшенні швидкості сканування. Вищі значення питомої ємності при низьких швидкостях сканування відповідають обмеженому руху йонів електроліту та, відповідно, більш тривалому часу їхнього переміщення через пори вуглецевих матеріалів та утворення електричного подвійного шару. На ділянці, де швидкості сканування більші, ніж  $15 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  значення питомих ємностей для матеріалів, отриманих при 600 °С, зменшуються швидше, ніж для вуглецю, синтезованого при 900 °С, що свідчить про збільшення в останнього дифузійної стійкості при переносі йонів у пори електродів.

Матеріал MC-1-900-1 демонструє найвищі значення питомої ємності та найменшу інтенсивність зменшення характеристик в області сканування 15-50 мВ·с<sup>-1</sup>. Цей результат узгоджується з результатами EIS щодо найбільшої величини параметра  $CPE_1-T$ , який відповідає ємності як подвійного електричного шару, так і псевдоємнісного компонента.

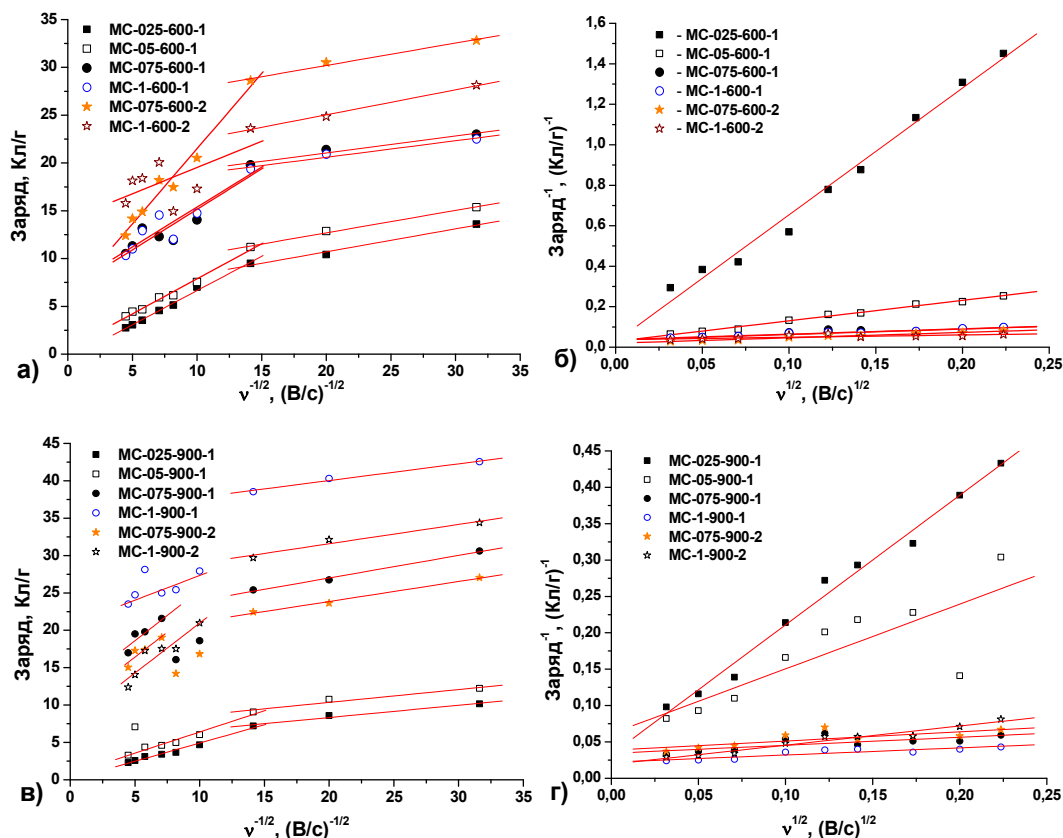


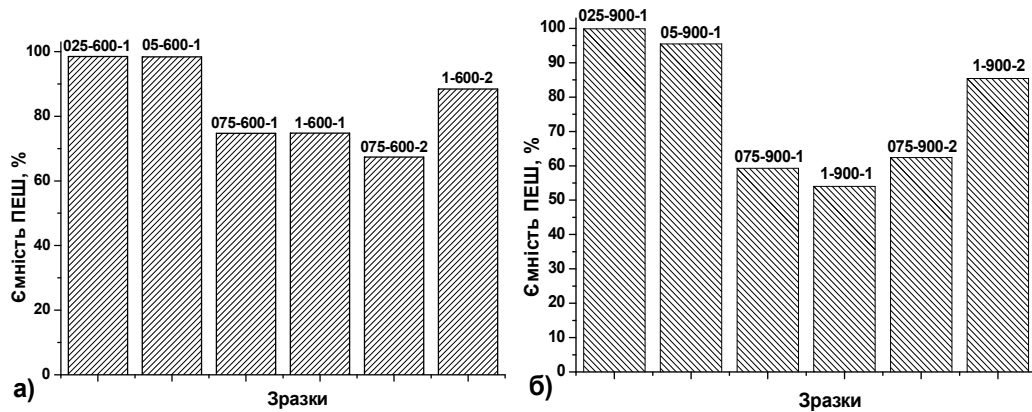
Рис. 3.3.16. Відношення заряду  $Q$  до  $v^{-1/2}$  (а, в) та  $Q^{-1}$  до  $v^{-1/2}$  (б, г) для зразків вуглецю, отриманих за різних умов синтезу.

Використання циклічної вольтамперометрії дозволяє відокремлювати нефарадеївські та фарадеївські компоненти, а також дозволяє розрахувати ємності вуглецевого електрода. Ці внески можна розділити, використовуючи різну кінетичну залежність кожної ємності від швидкості сканування [175]:

$Q = Q_{v=\infty} + \alpha v^{-\frac{1}{2}} Q^{-1} = Q_{v=0}^{-1} + \alpha v^{\frac{1}{2}}$ , де  $Q$  – загальний заряд при різних значеннях швидкостей сканування ( $Q = C t \Delta U = \frac{S}{2v}$ ,  $S$  – загальна площа вольтамперографічних кривих),  $Q_{v=\infty}$  – заряд подвійного шару,  $Q_{v=0}$  – максимальний сумарний заряд,  $a$  та  $b$  – константи. Експериментальні

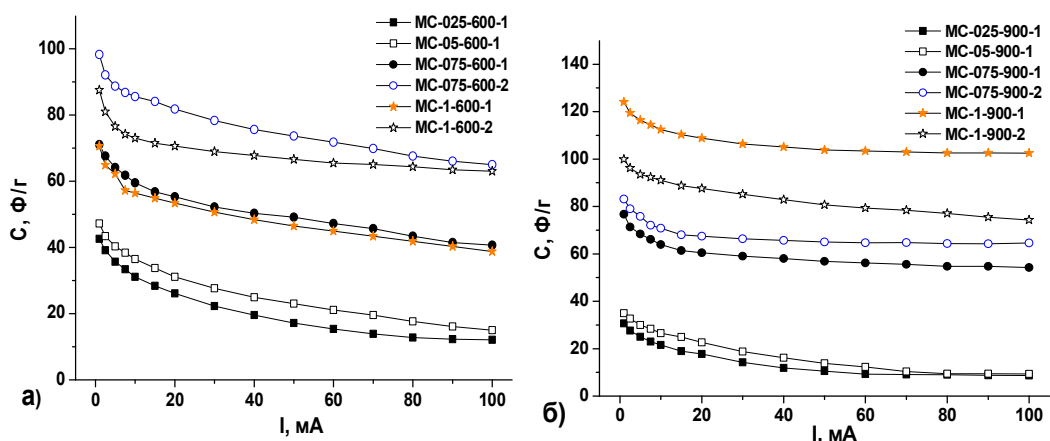
залежності  $Q(v^{-1/2})$  та  $Q^{-1}(v^2)$ , а також результати їх лінійного наближення представлені на рис. 3.3.16.

На рисунку 3.3.17 представлені вклади ємності подвійного електричного шару до загальної ємності вуглецевих електродів.



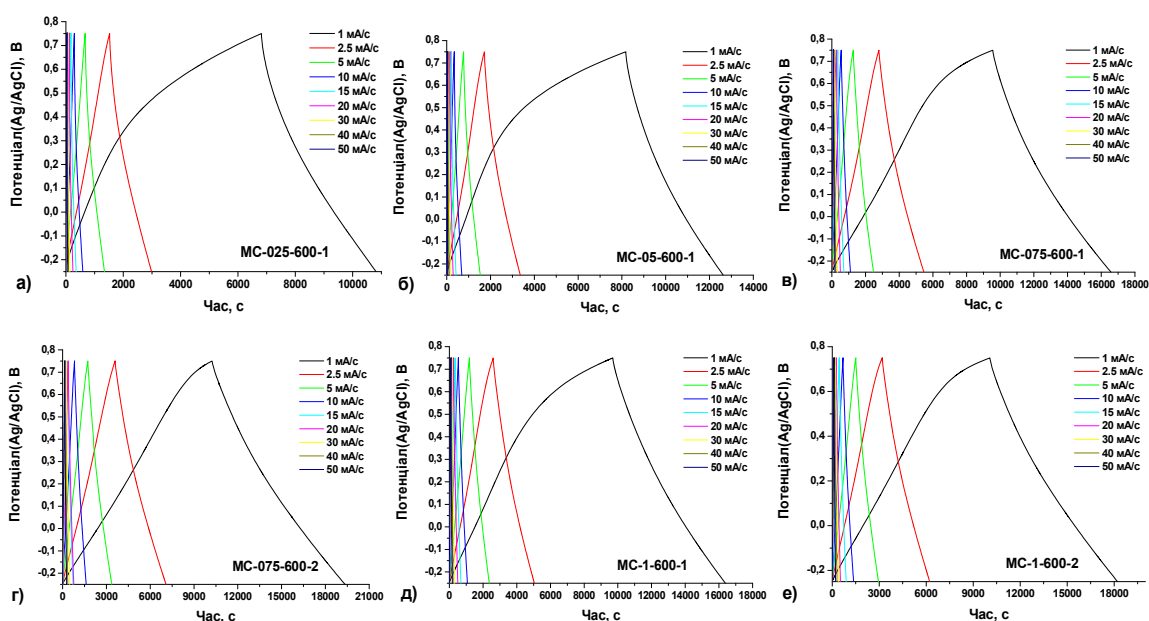
**Рис. 3.3.17.** Середній внесок ємності подвійного електронного шару до загальної ємності вуглецю отриманого при 600 (а) і 900 °С (б)

Незалежно від температури карбонізації та режимів активації ПЕШ-ємність є домінуючою для азотовмісних вуглецевих матеріалів (рис. 3.3.17). В той же час зменшення відносної ємності подвійного шару відповідає збільшенню загальної ємності (рис. 3.3.18). Найбільша величина ємності спостерігається для зразка МС-1-900-1, що має найменший відносний відсоток ємності подвійного шару (близько 54%). Ця тенденція також спостерігається для зразків, отриманих при 600°C, де найбільший внесок відповідає псевдоємності (близько 33%), МС-075-600-2 зразка. Встановлено деяку регулярність для контрольованої дифузійної складової ємності – збільшення співвідношення  $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$  при синтезі зразків призводить до збільшення внеску псевдоємності для одноразово активованих зразків. У той же час повторна активація при максимальному значенні концентрації активаційного агента призводить до зменшення вкладу дифузійно керованих реакцій.



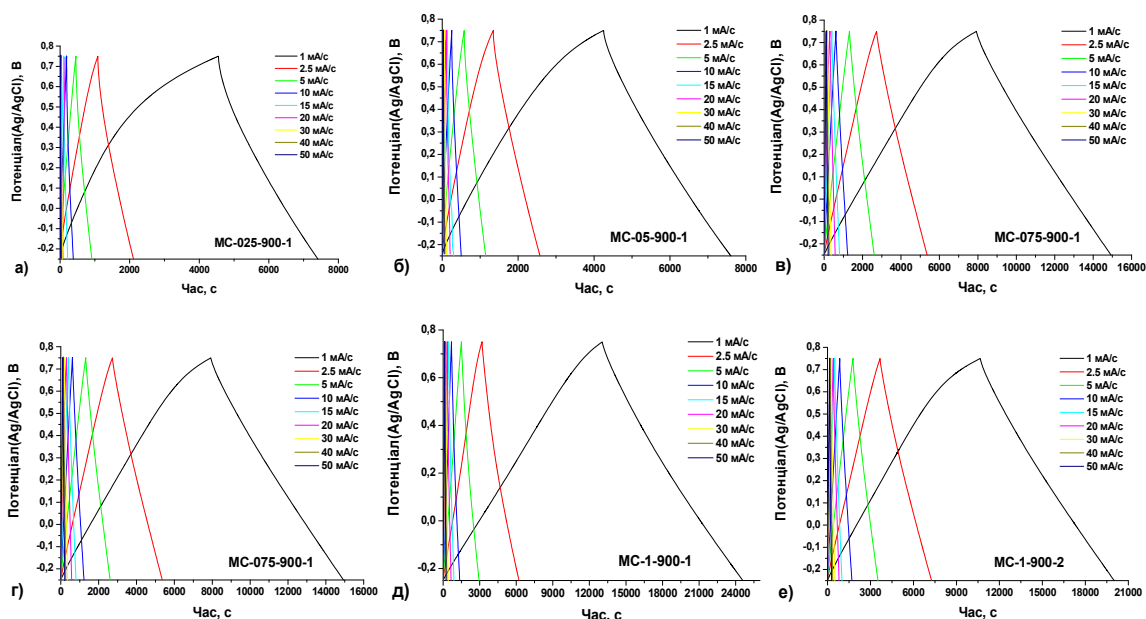
**Рис. 3.3.18.** Розраховані значення питомої ємності для вуглецевих конденсаторів, отримані з гальваностатичного (а) та потенціодинамічного (б) циклювання

Питома ємність та швидкість роботи вуглецевих електродів розраховувалась шляхом циклювання модельних конденсаторів в режимі гальваностатичного заряд/розряду при прикладних струмах в діапазоні 1-100 мА/г у вікні потенціалів від -0,2 до 0,8 В.



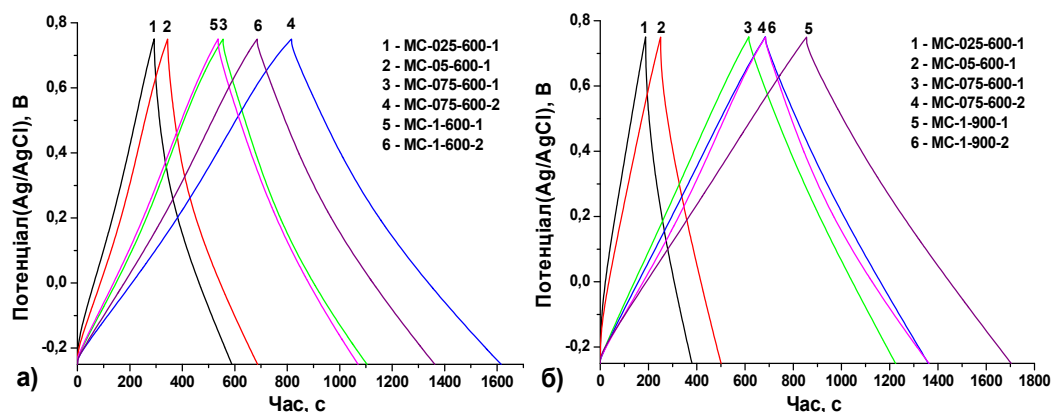
**Рис. 3.1.19.** Типові заряд/розрядні криві синтезованих вуглеців при температурі 600 °С, виміряні при певних густинах струму, в діапазоні від 1 до 50 мА/с

Типові заряд/розрядні криві синтезованих вуглеців при температурі 600 °С та 900 °С, виміряні при певних густинах струму, показані на рис 3.3.19 та рис. 3.3.20, відповідно.



**Рис. 3.3.20.** Типові заряд/розрядні криві синтезованих вуглеців при температурі 900 °С, виміряні при певних густинах струму, в діапазоні від 1 до 50 мА/с

На рис. 3.3.21 показані типові заряд/розрядні криві, виміряні при поточній густині струму 30 мА/г.



**Рис. 3.3.21.** Типові заряд/розрядні криві, виміряні при густині струму 30 мА/г для модельованих конденсаторів на основі зразків вуглецю, карбонізованих при 600 (а) і 900 °С (б)

Деформація на кривих заряд/розряду в діапазоні потенціалів 0,6-0,7 В є результатом псевдоємнісних окисно-відновних реакцій і відповідає процесу відновлення, раніше ідентифікованого потенціодинамічним методом. Внесок розряду при тих же умовах вищий для вуглецю, отриманого при 900 °С. Питома ємність синтезованих вуглеців розраховувалася за рівнянням:  $C_{spec} =$

$\frac{I\Delta t}{m\Delta U}$ , де  $I$  – постійний струм розряду, а  $\Delta t$  – час розряду,  $m$  – маса електрода (г),  $\Delta U$  – потенційне вікно розряду. Розраховані значення показані на рис 3.3.18.

Максимальне значення питомої ємності (до 100 Ф/г) для вуглецю, отриманого при 600 °С, відповідає зразку 075-600-2, що узгоджується з даними вольтамперограм [167]. Для зразків, отриманих при 900 °С, для зразка МС-1-900-1 спостерігалася максимальна питома ємність (близько 120 Ф/г), при цьому знижується швидкість зменшення ємності при збільшенні густини струму.

З аналізу впливу на структурно-морфологічні властивості пористого вуглецевого матеріалу, умов синтезу та режимів його модифікації встановлено, що для матеріалу, отриманого за умови хімічної активації ортофосфорною кислотою величина питомої площі поверхні становить 950 м<sup>2</sup>/г, то додаткова ультразвукова обробка викликає колапс частини пор та зменшення величини  $S_{BET}$  на 8 %. Водночас додаткова активація азотною кислотою викликає різке збільшення величини питомої площі поверхні до 1660 м<sup>2</sup>/г, яка додатково зростає за умови застосування ультразвукової обробки до 1880 м<sup>2</sup>/г. Встановлено, що питомих об'єм як мікро- так і мезопор у вуглецевих матеріалах, отриманих за умови додаткової хімічної обробки в азотній кислоті збільшується на 30 %.

Показано, що ультразвукова обробка викликає ріст питомої ємності матеріалів на 10-25%. Матеріали модифіковані ультразвуковою обробкою характеризуються відносно меншою швидкістю спаду ємності при зростанні величини струму розряду внаслідок формування додаткових структурних пор при ультразвуковій модифікації. Максимальні значення питомої ємності зафіксовано для випадку вуглецевих матеріалів, отриманих за умови застосування як ультразвукової обробки так і додаткової активації азотною кислотою – 175-200 Ф/г при величинах розрядних струмів 10-200 мА. Матеріали отримані за умови хімічної активації в ортофосфорній кислоті

характеризуються відносно нижчими, проте стабільнішими при зростанні струму заряд/розряду значеннями питомої ємності.

Встановлено, що збільшення температури активації від 600 до 900°C викликає монотонне зменшення величини питомої площі поверхні від 1056 до 802 м<sup>2</sup>/г, причому основним фактором є зменшення відносного вмісту мікропор.

Встановлено, що єдиним механізмом накопичення заряду для конденсаторів на основі лужно-активованих матеріалів є процеси перезарядки подвійного електричного шару без участі редокс-реакцій. Максимальна питома ємність при гальваностатичних умовах зафіксовано для матеріалу активованого при 600°C, причому спостерігається її зміна від 140 до 130 Ф/г при рості струму розряду в діапазоні 10-200 мА.

Виявлено, що підвищення концентрації активаційного агента (NaOH) призводить до збільшення об'єму мікропор незалежно від температури карбонізації. Збільшення температури карбонізації від 600 до 900°C викликає формування мезопор при однакових умовах хімічної активації з одночасним ущільненням матеріалу на макрорівні. Значення питомої площі поверхні збільшуються зі збільшенням концентрації активаційного агента для одноразово активованих зразків, отриманих при 600 і 900°C. Показано, що максимальним значенням питомої площі поверхні (582 м<sup>2</sup>/г) характеризуються зразки однократно-активовані за умови рівності мас вугілля та активатора попередньо карборнізованих при 900°C.

На основі побудови Мотта-Шотткі встановлено положення потенціалу плоских зон та концентрації носіїв струму. Незначні відхилення значень потенціалу плоских зон було виявлено для вугілля отриманого при 600°C, в той час як вуглеці отримані при 900°C, характеризуються розкидом в значення цього параметру. Зразки однократно-активовані за умови відношення мас вугілля та активатора 1:0,5 попередньо карборнізовані при 600°C характеризуються найменшою концентрацією носіїв, що відповідає найвищому потенціалу плоских зон серед зразків, отриманих при 600°C.

Зразки, отримані при 600°C, двократно-активовані за умови відношення мас вугілля та активатора 1:0,75, характеризуються найвищою концентрацією носіїв у поєднанні з відносно високим значенням потенціалу плоских зон, що вказує на їх потенційну придатність до електрохімічних застосувань. Серед вуглеців отриманих при 900°C, зразки двократно-активовані за умови відношення мас вугілля та активатора 1:0,75 мають найвищу концентрацію носіїв та характеризуються найбільшим значенням потенціалу плоских зон і, таким чином, мають всі передумови для застосування в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів.

Максимвальне значення ємності (розраховане як з циклу гальваностатичного заряду-розряду, так і вольтамперометрії) спостерігалось для зразків з низьким відносним вкладом ємності подвійного шару, що свідчить про наявність псевдоємності. Встановлено, що при збільшенні масового співвідношення між активатором та матеріалом збільшується внесок окислювально-відновної ємності для одноразово активованих зразків. Повторення процедури активації призводить до зниження дифузійно-керованої ємності, викликаної сорбованими азотними групами на поверхні частинок вуглецю. максимальні значення питомої ємності для вуглеців, отримані карбонізацією сировини при 600°C і 900°C становлять близько 100 і 120 Ф/г, відповідно. Зміна концентрації активаційного агента і кількість процедур активації дозволяють контролювати питому площу поверхні і відносний вміст мікро- та мезопор і прогнозувати внески ємності подвійного шару і дифузійно-контрольовану окисно-відновну здатність до загальної ємності мікропористого вуглецю.

### **Література до розділу**

7, 28, 156-175

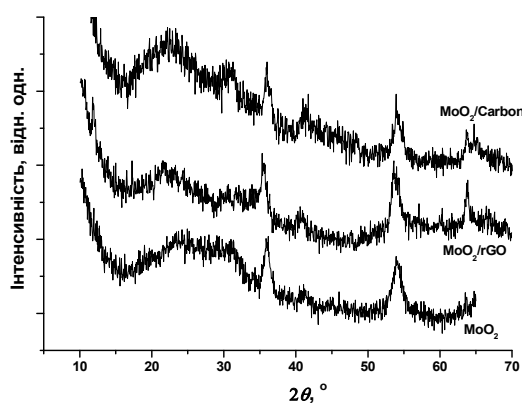


## РОЗДІЛ ІV. УЛЬТРАДИСПЕРСНІ ОКСИДИ ТА СУЛЬФІДИ МОЛІБДЕНУ ТА ТАКОЖ ЇХ КОМПОЗИТИ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОМАТЕРІАЛАМИ: ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ЕЛЕКТРОХІМІЯ

### 4.1. Композити $\text{MoO}_2$ /мезопористий вуглець та $\text{MoO}_2$ / відновлений оксид графену: отримання, морфологія, електрофізичні властивості

Ультрадисперсний  $\text{MoO}_2$  отримувався гідротермальним методом з застосуванням оригінального експериментального протоколу. Водний розчин  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (концентрація 10 ммоль) в суміші 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$  та 50 мл етанолу піддавався гідротермальній обробці при температурі  $160^\circ\text{C}$  впродовж 6 годин. Отриманий осад додатково гомогенізувався за допомогою ультразвукового диспергатора для очищення поверхні наночастинок перед остаточним висушуванням при температурі  $60^\circ\text{C}$  у вакуумі. Композитні матеріали були отримані аналогічним чином за умови введення в реакційне середовище мезопористого вуглецю та відновленого оксиду графену. Дифрактограми отриманих матеріалів наведено на рис. 4.1.1. Встановлено, що усі отримані зразки характеризуються уширеними рефlekсами що відповідають площинам (211) і (312) моноклінної структури  $\text{MoO}_2$  (JCPDS 65-5787; просторова група симетрії  $P21/c$ ,  $a = 5.6109 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.8562 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.6285 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120.95^\circ$ ). На дифрактограмі для зразка  $\text{MoO}_2$  без вуглецевої компоненти спостерігається гало в діапазоні кутів  $2\theta = 18-32^\circ$ , яке перекриває дифракційний пік (111) та передбачає наявність в матеріалі аморфізованої складової. Еволюцію дифракційної картини ультрадисперсного  $\text{MoO}_2$  з подібною трансформацією рефлексу (111) спостерігалася авторами [176]. Гало спостерігається і для зразків композитів з відновленим оксидом графену та мезопористим вуглецем, при чому на дифрактограмі зразка  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  наявний слабкий пік в околі  $2\theta = 11^\circ$ , який відповідає площині (001), характерний для оксиду графену, та

свідчить про неповне віновлення графенової компоненти. Важливою особливістю цього зразка є спад інтенсивності рефлексу (111), який можна ідентифікувати на дифрактограмах двох інших зразків. Перерозподіл інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання може свідчити про анізотропію форми частинок, зокрема про зменшення товщини кристалітів в напрямку [111]. Ймовірною причиною спостережуваних змін може бути орієнтацій вплив графенових пакетів на поверхні яких в процесі сумісного гідротермального синтезу відбувається нуклеація наночастинок  $\text{MoO}_2$ . Для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  характерною є наявність інтенсивного гало в діапазоні  $2\theta = 15-32^\circ$ , зумовленого наявністю аморфного мезопористого вуглецю. Застосування рівняння Шерера дозволило розрахувати усереднені розміри областей когерентного розсіювання, які для матеріалів  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  та  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  становлять 5,2, 6,0 та 6,4 нм, відповідно.

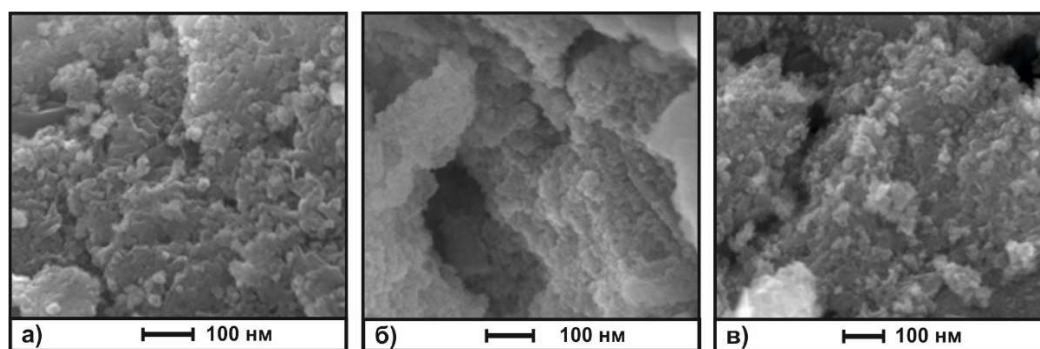


**Рис. 4.1.1.** Рентгенодифрактограми матеріалів  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  та  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$

Прямі спостереження морфології отриманих матеріалів методом скануючої електронної мікроскопії показали, що вихідний матеріал представляє собою сукупність агломератів близької до сферичної форми з середніми розмірами 14-17 нм, які, відповідно до даних рентгеноструктурного аналізу є полікристалічними утвореннями і складаються з окремих кристалітів розмірами близько 5 нм (рис. 4.1.2а). Система  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  характеризується відносно меншими розмірами частинок 12-13 нм, причому додатково спостерігаються агломерати вуглецевого матеріалу розмірами 400-600 нм

(рис. 4.1.2б). Відомо [177], що за повною шириною на половині висоти для рефлексу (002) для відновленого оксиду графену можна розрахувати усереднену товщину графенових пакетів. Застосувавши формулу Шерера зі значенням константи Ворена 0,9, було встановлено, що для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  середня товщина пакету графенових площин становить  $(1,8 \pm 0,3)$  нм. Беручи до уваги, що відстань між графеновими площинами в пакеті становить 0,9 нм [177], можна стверджувати, максимальною ймовірністю володіє існування пакету, сформованого з 2-3 графенових площин.

Матеріал  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  порівняно з  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  є значно гомогеннішим, контраст між частинками  $\text{MoO}_2$  є розмитим, що можна пояснити формуванням навколо них «оболонки» з вуглецевих фрагментів, хоча присутні і вуглецеві агломерати розмірами близько 100-150 нм (рис. 4.1.2в).

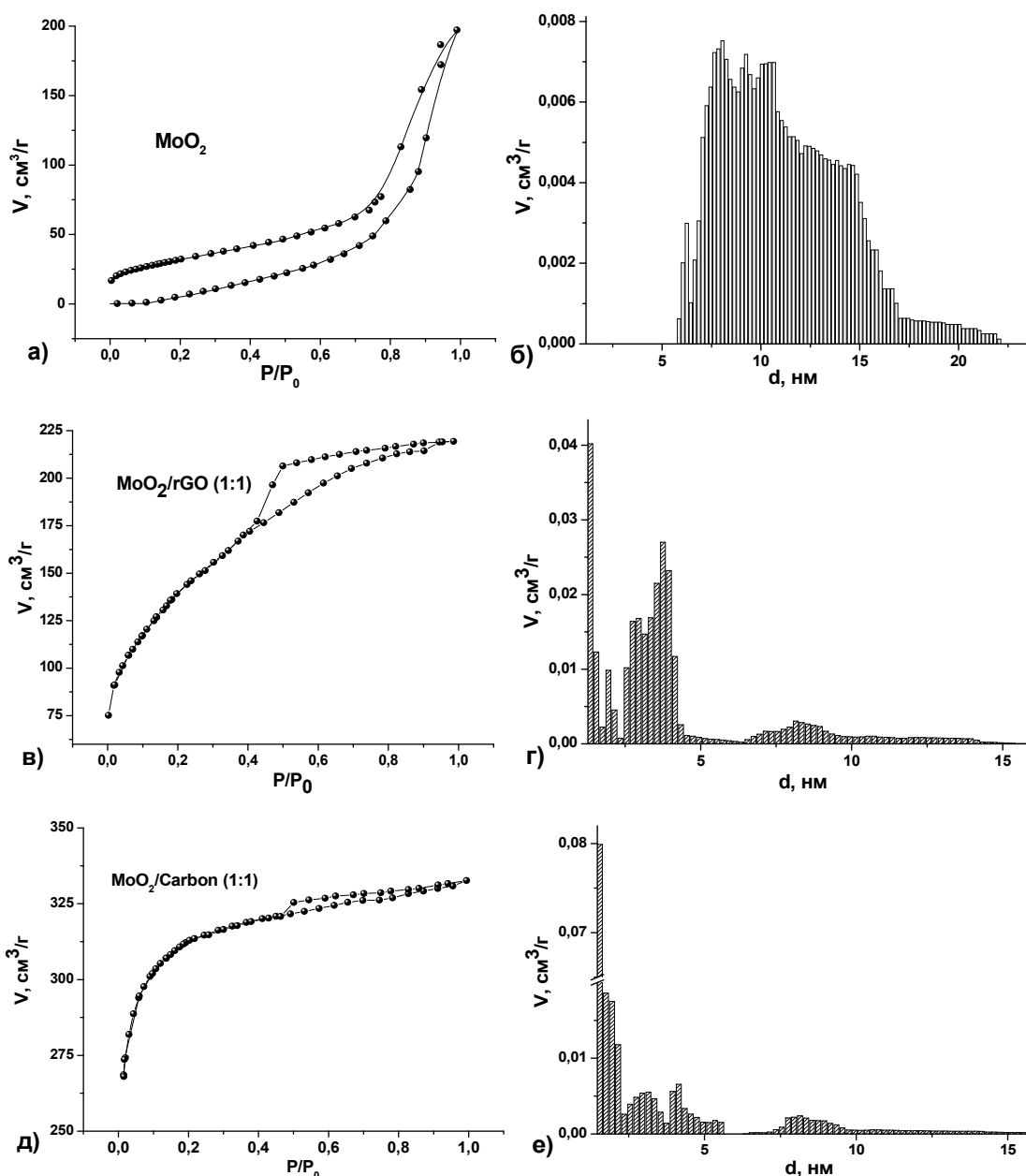


**Рис. 4.1.2.** Електронно-мікроскопічні зображення матеріалів  $\text{MoO}_2$  (а),  $\text{MoO}_2/\text{rGO}(1:1)$  (б) та  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}(1:1)$  (в)

Морфологічні характеристики отриманих матеріалів досліджувалися методом низькотемпературної адсорбції азоту. Отримані ізотерми (рис. 4.1.3) відображають характерні відмінності в мікроструктурній організації як  $\text{MoO}_2$ , так і вуглець-вмісних композитів на його основі. Для «чистого» матеріалу  $\text{MoO}_2$  ізотерма адсорбції належить до типу V, за класифікацією IUPAC [178]. Така ізотерма характерна для мезопористих матеріалів, які характеризуються слабкою взаємодією адсорбат-адсорбент. Для цього зразка поряд з гістерезисом, який свідчить про полімолекулярний характер адсорбції, спостерігається розбіжність гілок адсорбції і десорбції в області низьких

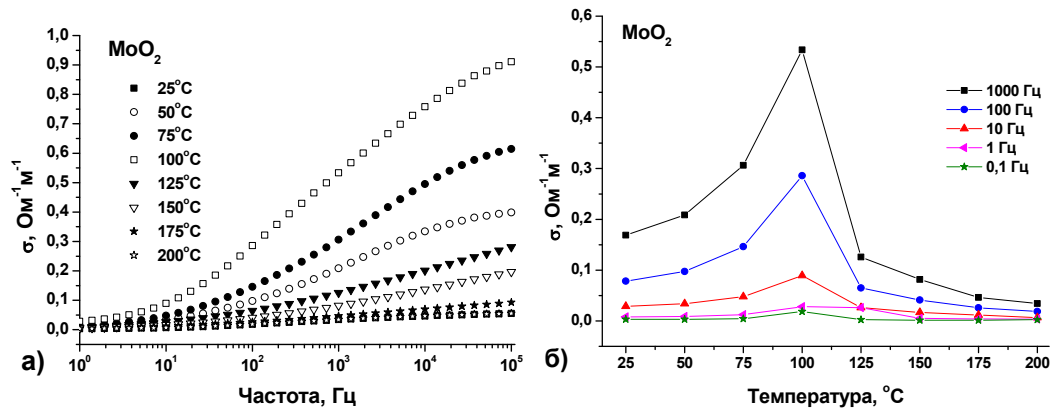
відносних тисків (так званий гістерезис низького тиску). Ймовірною причиною такого явища може стати необоротне утримування молекул адсорбату в порах, розміри яких близькі до розміру молекул адсорбату [179]. Ізотерма отримана для системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  характерна для оборотної адсорбції на мезопопористих адсорбентах за механізмом полімолекулярної адсорбції і близька до типу IV, за класифікацією IUPAC. Для ізотерма зразка  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  можна стверджувати про комбінацію типів I та V, що передбачає присутність як мезо-, так і мікропор. Відповідно до висновків [180] було здійснено якісний аналіз переважаючої форми пор. Встановлено, що для випадку  $\text{MoO}_2$  характерними є відкриті пори, які звужуються від вхідної частини (тип C, за класифікацією [181]). Система  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  характеризується присутністю пор між плоскими поверхнями, чого і можна було б очікувати для випадку композитного матеріалу з вмістом графенової компоненти. Класифікація для  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  є неоднозначною і може розглядатися як комбінація типів A та C, що передбачає наявність як циліндричних так і конусоподібних пор.

Розподіл пор за розмірами для отриманих зразків здійснювався за методу DFT [182] (рис. 4.1.3б, г, е). Встановлено, що матеріал  $\text{MoO}_2$  характеризується мезопористою будовою з порами діаметром 7-20 нм. Для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  чітко можна виділити вклади графенової та оксидної складових. Вуглецева компонента композиту характеризується присутністю як мікро- так і мезопор, з максимально ймовірними діаметрами в околі 1.45 та 3.25 нм. Цікавим є факт «звуження» діапазону розподілу пор для оксидної складової композиту  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  в порівнянні з «чистим»  $\text{MoO}_2$  (рис. 4.1.3г), що можна однозначно інтерпретувати як результат заповнення міжчастинкових пор пакетами відновленого оксиду графену. Аналогічне звуження спостерігається для системи  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$ , причому в цьому випадку ефект заповнення міжчастинкових пор проявляється відносно сильніше. Для цього матеріалу відносний вміст мікропор (діаметром  $< 2$  нм) є відносно вищим порівняно з  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  – 48% та 19%, відповідно.



**Рис. 4.1.3.** Ізотерми адсорбції/десорбції азоту (77 К) для та розподіли пор за розмірами для матеріалів  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  та  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$

Частотні залежність провідності матеріалів вимірювалася методом імпедансної спектроскопії (аналізатор Autolab PGSTAT12/FRA-2) в діапазоні частот 0.01-100 кГц. Зразки готувалися пресуванням (зусилля 60 кН) у формі циліндрів висотою 0,3 см площею основи 2,54 см<sup>2</sup>. Зважаючи на ультрадисперсний характер матеріалу для усунення при зйомках на повітрі ймовірності доокислення його поверхні до  $\text{MoO}_3$  при було обрано вузький температурний інтервал зйомок 25-200°C. Контроль температури здійснювався з точністю  $\pm 1$  К.



**Рис. 4.1.4.** Частотні залежності дійсної частини опору ультрадисперсного  $\text{MoO}_2$  отримані при температурах 25-200°C

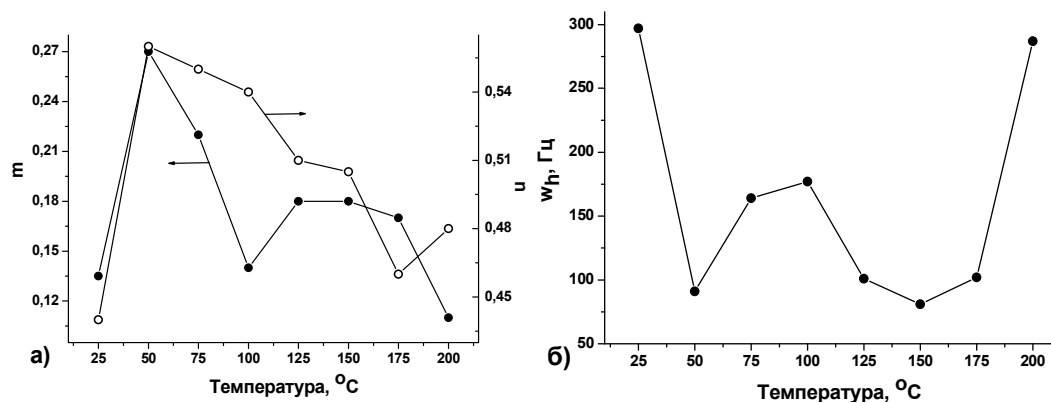
Для  $\text{MoO}_2$  характерним є перколяційний механізм провідності, який передбачає перескокову міграцію електронів між локалізованими станами [183]. На відміну від провідності при постійному струмі, міграція носіїв за умови змінного за напруженістю та напрямком електричного поля, передбачає релаксаційний характер електронного транспорту, параметри якого залежатимуть від співвідношення характерних частот міграції та частоти зовнішнього електричного поля. При частотах нижчих певної характеристичної частоти  $\omega_h$ , провідність зменшується за рахунок накопичення заряду на границях розділу кристалітів. При цьому виконується емпіричне співвідношення Джоншера, застосування якого передбачає недебаївські механізми транспорту носіїв заряду в напівпровідникових матеріалах, зокрема фононно-контрольовані перколяційні ефекти для електронів в неупорядкованому потенціалі в розпорядкованих та наноструктурованих матеріалах. При цьому для частотних залежностей  $\sigma(\omega)$  виконується співвідношення [184]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_h} \right)^n \right] \quad (4.1.1)$$

де  $\sigma_{dc}$  – провідність в режимі постійного струму,  $\omega_h$  – характерна частота перескоків носіїв заряду,  $n$  – показник, що характеризує відхилення системи від властивостей, передбачених моделлю Дебая і є мірою міжчастинкової взаємодії,  $0 < n < 1$ . Експериментальні залежності  $\sigma(\omega)$ , отримані для

матеріалу  $\text{MoO}_2$  при різних температурах характеризуються присутністю двох областей – низькочастотної та високочастотної з точкою перегину в околі 100 Гц. Низькочастотна область характеризується порівняно вищою швидкістю росту провідності, яка відбувається по міжзеренних границях, тоді як при відносно вищих частотах домінує провідність, зумовлена міграцією носіїв заряду в об'ємі зерен. В цьому випадку у рівняння (4.4.1) трансформується до виду:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_h} \right)^k \right] \quad (k = n \text{ при } \omega < \omega_h \text{ і } k = m \text{ при } \omega > \omega_h) \quad (4.1.2)$$

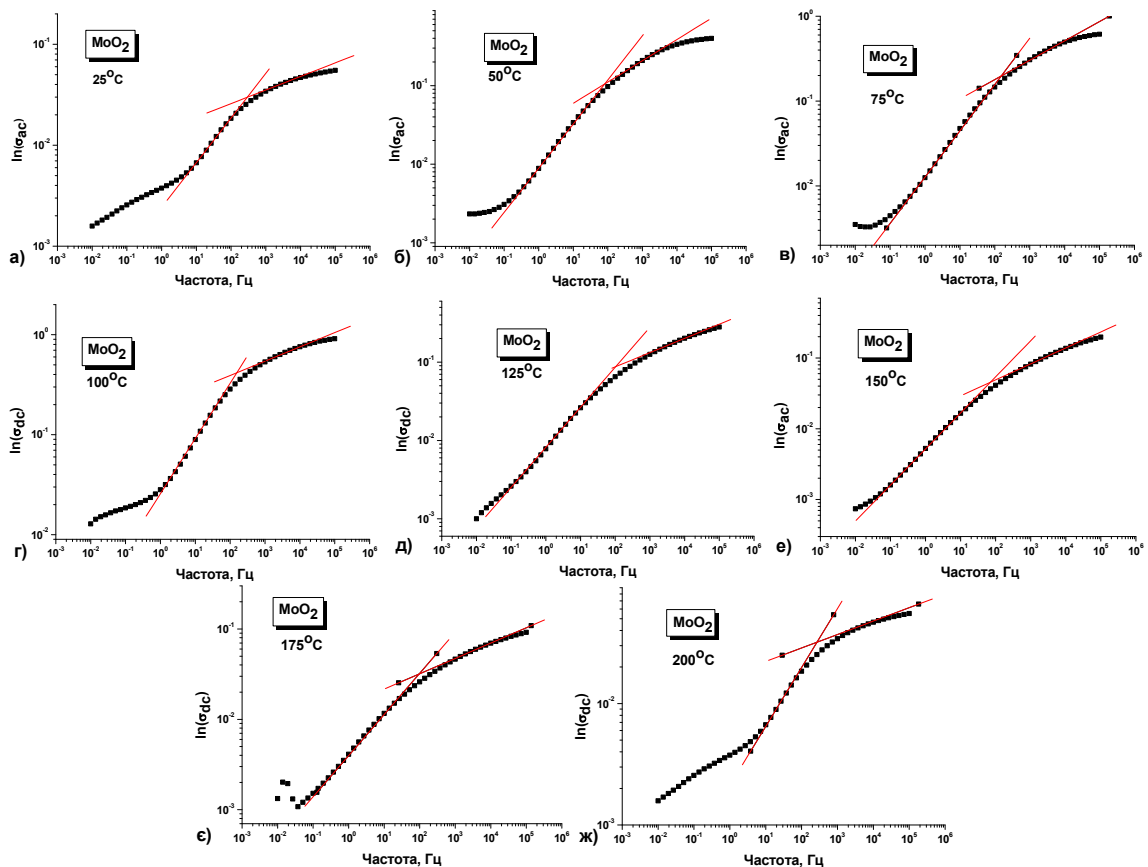


**Рис. 4.1.5.** Температурні залежності показників  $n$  та  $m$  (а) і характеристичної частоти зміни провідності  $\omega_h$  (б) для отриманого гідротермальним методом матеріалу  $\text{MoO}_2$

де параметри  $n$  і  $m$  характеризуватимуть процеси переносу заряду в різних частотних діапазонах. Для визначення характерних параметрів процесу переносу було застосовано підхід, реалізований авторами [185], який передбачає виділення прямолінійних ділянок на залежностях  $\ln(\sigma) = f(\ln(\omega))$ . Результати апроксимації наведено на рис 4.1.6.

Результати отримані при апроксимації узагальнені на рис. 4.1.5а та 4.1.5б. Встановлено, що параметри  $n$  і  $m$  для досліджуваної системи змінюються в діапазонах 0,46-0,55 та 0,11-0,27, відповідно. Обидва параметри характеризуються близьким характером ходу температурної залежності при температурах вищих 100-125 $^{\circ}\text{C}$ , коли розпочинається систематичний спад провідності. При нижчих температурах різниця може зумовлюватися

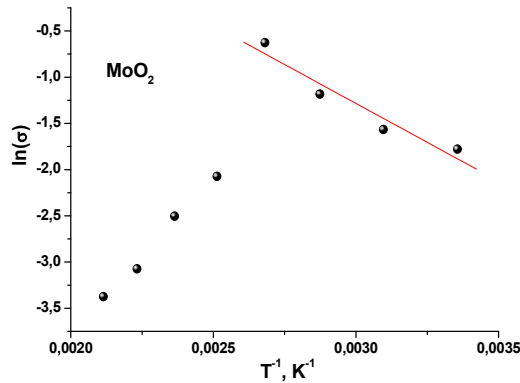
складовою протонної провідності, зумовленої впливом сорбованої в порах матеріалу води та адсорбованих на його поверхні гідроксильних груп. Температурна залежність характеристичної частоти  $\omega_h$ , при якій відбувається зміна типу провідності має нелінійний характер з наявністю для досліджуваного температурного діапазону двох локальних мінімумів при 50 та 150°C з різким зростанням частоти переходу при подальшому зростанні температури (рис. 4.1.5б).



**Рис. 4.1.6.** Криві залежності  $\ln(\sigma_{ac})=f(\ln(\omega))$  для матеріалу  $\text{MoO}_2$  та результати апроксимації частотних залежностей питомої провідності для низько та високочастотної областей отримані в температурному діапазоні 25-200°C

Ріст частоти зовнішнього електричного поля викликає інтенсифікацію диференціації різних механізмів провідності. Побудова Ареніуса дозволила розрахувати енергію активації міжзеренного провідності отриманого  $\text{MoO}_2$  (рис. 4.1.7). Встановлено, що енергія активації електропровідності в цьому випадку становить  $(0,146 \pm 0,015)$  eV.

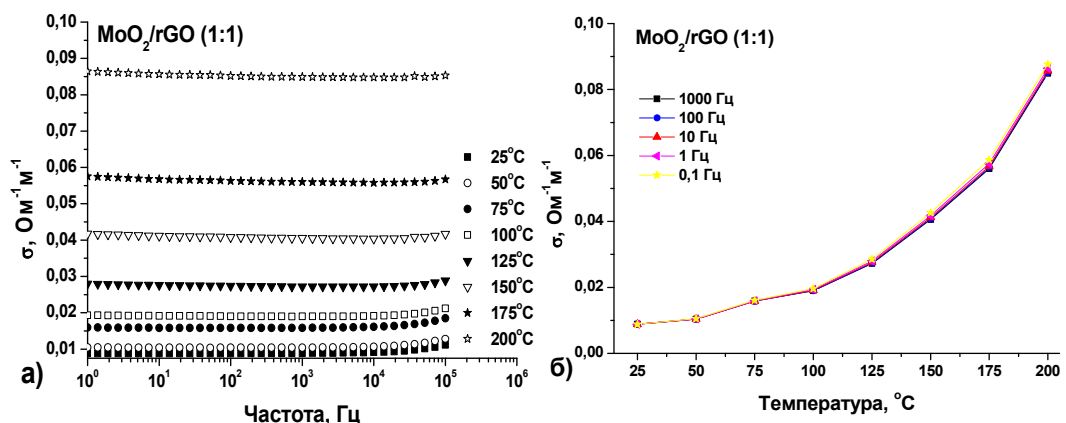




**Рис. 4.1.7.** Побудова Ареніуса для випадку температурної залежності провідності матеріалу  $\text{MoO}_2$ , отриманого гідротермальним методом

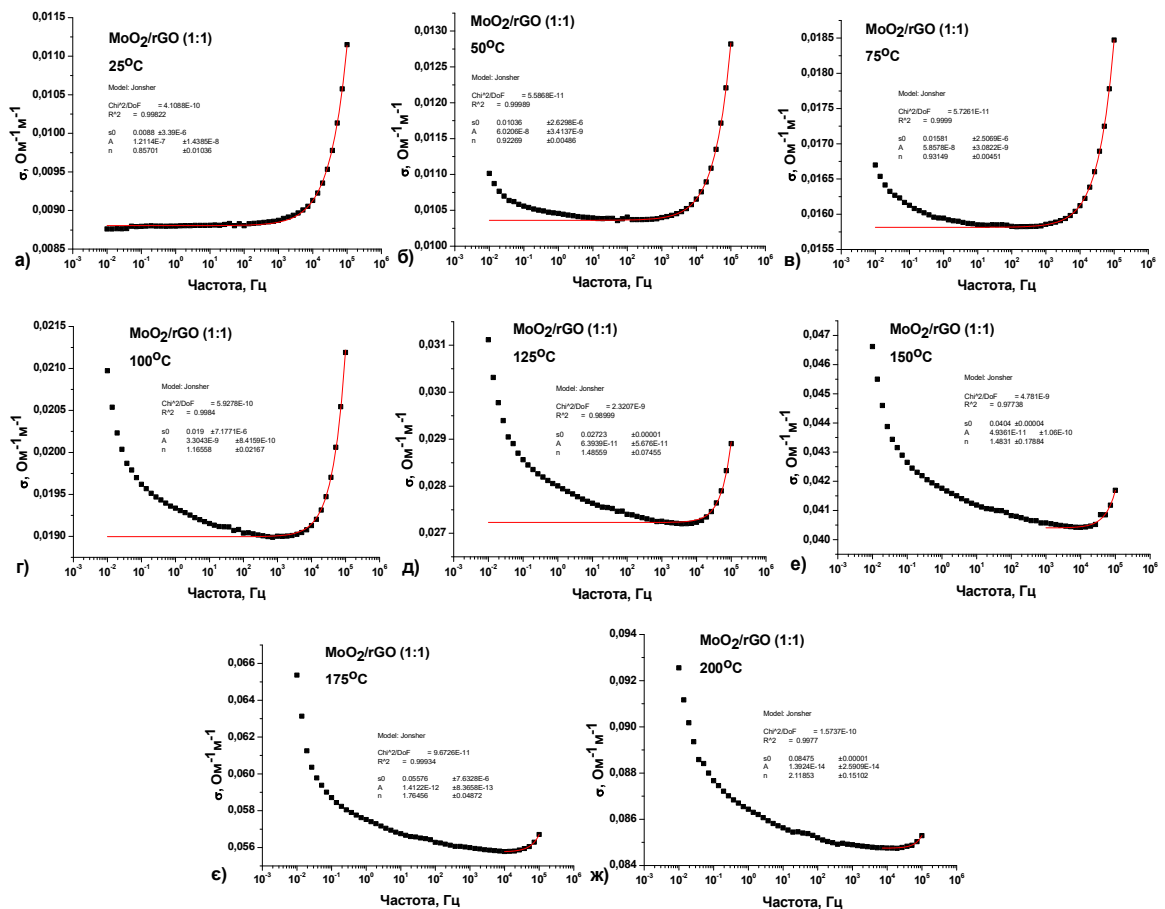
Структура кристалу  $m\text{-MoO}_2$  має кристалографічне впорядкування типу рутилу та формується координаційними октаедрами  $\text{MoO}_6$ .  $\text{Mo}^{4+}$  в  $\text{MoO}_2$  володіє електронним станом  $\text{Mo-}3d_2(\uparrow) 3d_0(\downarrow)$ , причому  $t_{2g}$ -орбіталь лише частково розташовується в октаедричному кристалічному полі  $\text{MoO}_6$  наслідком чого є близький до металічного тип провідність матеріалу [186]. Ріст температури викликає зменшення величини питомої провідності  $\text{MoO}_2$  [187]. Аналогічна залежність спостерігалася при температурах вищих 100-125°C для отриманого гідротермальним методом  $\text{MoO}_2$ .

Температурні залежності питомої провідності композиту  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  отримані при різних частотах (рис. 4.1.8б) свідчать про незалежність цього параметру від характеристик зовнішнього електричного поля.



**Рис. 4.1.8.** Спектральні залежності питомої провідності (а) та температурна залежність значень питомої провідності (б) для вибраних частот збуджуючого сигналу для системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1) отримані в діапазоні 25-200°C

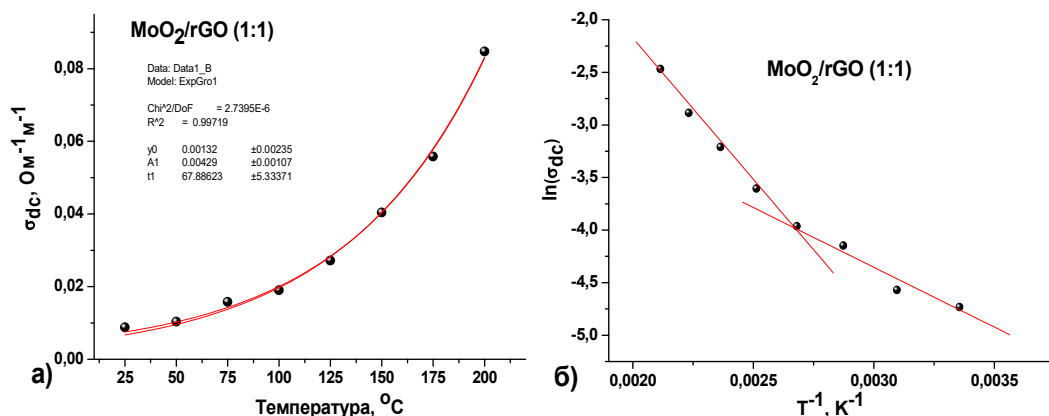
Здійснювався детальний аналіз частотних залежностей питомої провідності композиту  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1), отриманих при температурах 25-200°C (рис. 4.1.9).



**Рис. 4.1.9.** Частотні залежності питомої провідності для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1) та результати апроксимації високочастотної області отримані в температурному діапазоні 25-200°C

Виявлено, що збільшення температури, при якій здійснювалося вимірювання веде до систематичної еволюції спектру провідності. Якщо при 25°C експериментальна залежність  $\sigma(\omega)$  має типовий вигляд, характерний для розвпорядкованих напівпровідникових матеріалів – повільне зростання провідності в низькочастотній області з поступовим збільшенням швидкості росту і стрибком в високочастотній області (рис. 4.1.9а), то при вищих температурах спостерігається поступове зростання низькочастотної провідності. Спостережувані ефекти, очевидно, зумовлюються присутністю в матеріалу графенової складової, яка проявляє напівпровідникові властивості з

різко вираженою температурною залежністю провідності саме низькочастотної ділянки спектру. Наявність в матеріалі двох компонент з відмінними механізмами провідності, які по-різному проявляють себе при різних температурах чітко спостерігається на спектрах для графенової складової провідності зменшується з ростом частоти, тоді як оксидна складова має протилежні характеристики. Ріст температури спостереження веде до поступового перерозподілу відносного вкладу провідності з оксидної до графенової компонент, який при температурі 200°C стає абсолютно домінуючим. При аналізі спектрів було виділено складову спектру, яка відповідає транспорту носіїв по міжзеренних границях  $\text{MoO}_2$  та застосовано для цієї частини апроксимацію в рамках формалізму Джоншера:  $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$  (рис. 4.1.9). Зафіксовано систематичний ріст параметра  $\sigma_{dc}$  – провідності при постійному струмі з ростом температури (рис. 4.1.10а)

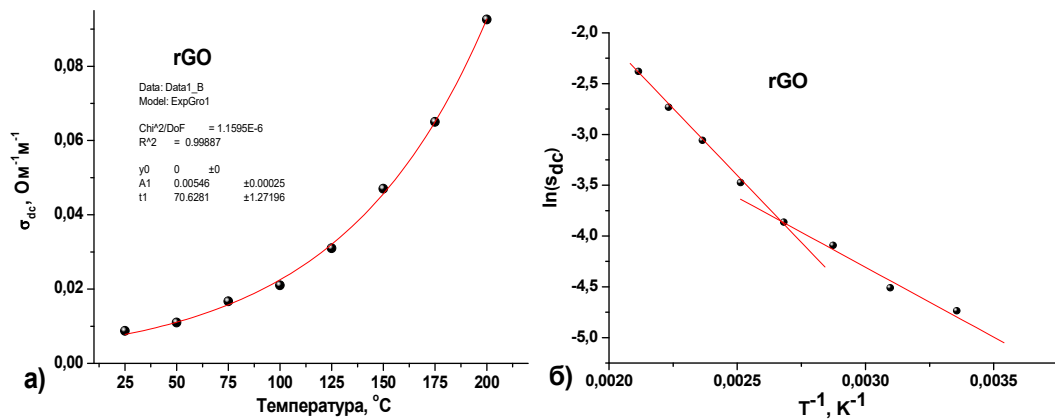


**Рис. 4.1.10.** Температурна залежність провідності постійного струму (значення отримане апроксимацією рівнянням Джоншера високочастотної ділянки) (а) та побудова Ареніуса для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1), отриманого гідротермальним методом (б)

Застосування побудови Ареніуса до отриманих даних дозволило проаналізувати кінетику процесу переносу заряду в оксидній компоненті нанокompозиту, причому було виділено дві складових провідності – з енергіями активації  $(0,10 \pm 0,01)$  eV та  $(0,23 \pm 0,01)$  eV.

При аналізі провідності графенової компоненти, беручи до уваги систематичний характер експериментальної залежності провідності та

величину похибки реєстрації не вище 4-5%, використовувалися значення провідності при мінімальній експериментально застосованій частоті 0,01 Гц (рис. 4.1.11а).



**Рис. 4.1.11.** Температурна залежність значень провідності зафіксованих при мінімальній експериментально застосованій частоті 0,01 Гц (а) та побудова Ареніуса з застосуванням цього значення для матеріалу rGO (б)

Застосування побудови Ареніуса (рис. 4.1.11б) до отриманих даних для графенової складової дозволило проаналізувати кінетику процесу переносу заряду в вуглецевій компоненті нанокмозиту, причому в цьому випадку знову було виділено дві складові провідності з енергіями активації  $(0,12 \pm 0,01)$  еВ та  $(0,23 \pm 0,01)$  еВ. Ці значення дуже близькі до характеристик, отриманих для оксидної компоненти матеріалу, що передбачає провідність по границях розділу фрагментів  $\text{MoO}_2$  та rGO з транспортом носіїв струму в приповерхневих областях оксидних та вуглецевих частинок.

Для перевірки цієї гіпотези було синтезовано ще один зразок  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  за умови збільшення вдвічі відносного вмісту графенової складової  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2). Аналіз дифрактограми отриманого матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) виявив, характерні для моноклінної структури  $\text{MoO}_2$  рефлекси, які відповідають площинам (211) і (312) (рис. 4.1.12). Водночас спостерігається збільшення ширини рефлексів, що може бути однозначно пов'язане зі зменшенням середнього розміру областей когерентного розсіювання.

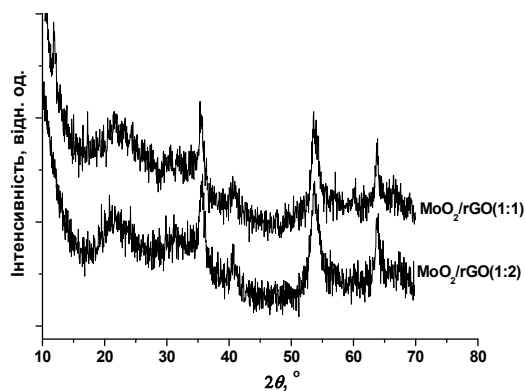


Рис. 4.1.12. Рентгенодифрактограми композитних матеріалів  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1) і  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2)

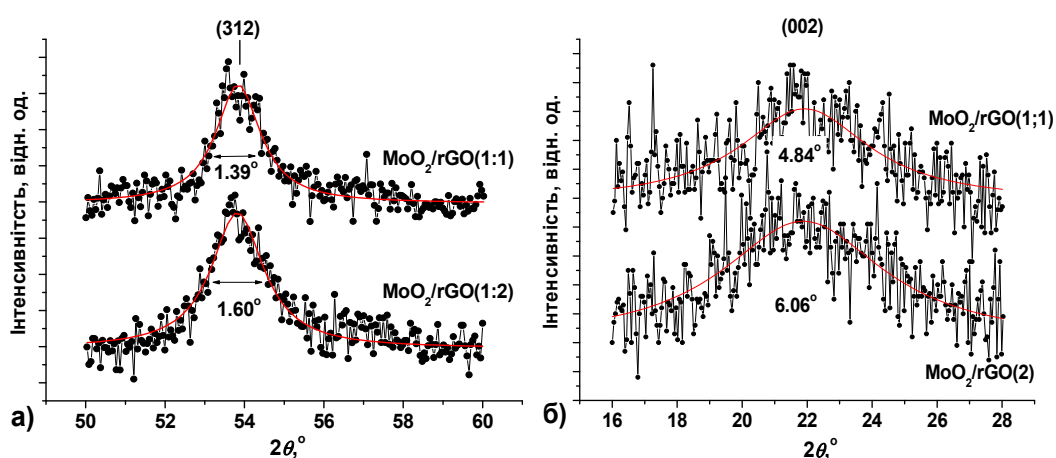
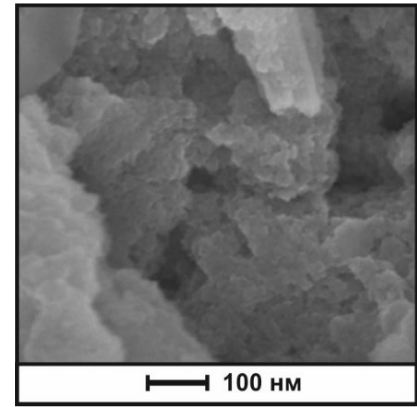


Рис. 4.1.13. Порівняння результатів апроксимації рефлексів (312) для оксидної складової (а) і (022) для графенової (відновлений оксид графену) складової (б) з відображеними результатами апроксимації та значеннями FWHM

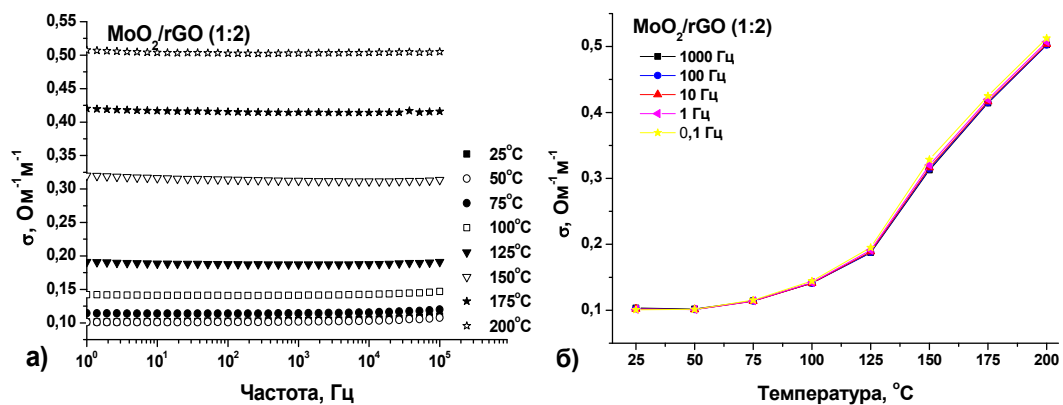
Як свідчать результати апроксимації, повна ширина на половині висоти (FWHM) для рефлексу (312) для системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) зростає приблизно на 15% (з  $1,39^\circ$  до  $1,60^\circ$ ), що відповідає відносному зменшенню розміру блоків когерентного розсіювання з 6,0 до 5,2 нм, відповідно. Водночас спостерігається збільшення повної ширини рефлексу (002), що відповідає графеновій складовій композиту (рис. 4.1.13б). Значення FWHM для цього рефлексу зростає з  $4,84^\circ$  до  $6,06^\circ$ , що відповідає зменшенню середньої товщини графенових пакетів з 18 до 14 нм.

SEM зображення системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) (рис. 4.1.14) також підтверджує висновки про диспергацію матеріалу з ростом відносного вмісту графенової складової.

Частотні залежності питомої провідності отримані для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) в температурному діапазоні 25-200°C наведено на рис. 4.1.15. Загалом, можна відзначити стійку тенденцію до зростання величини питомої провідності при збільшенні температури вимірювання



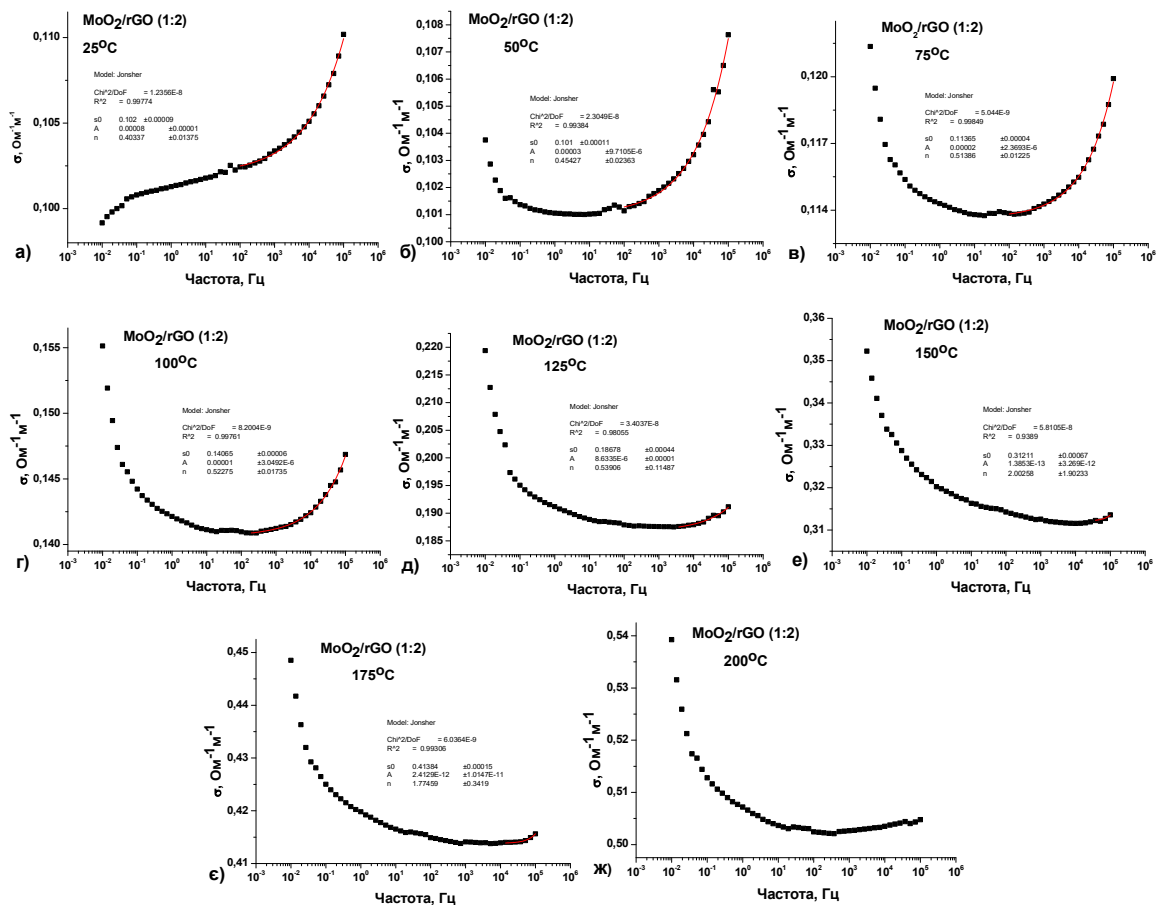
**Рис. 4.1.14.** Електронно-мікроскопічне зображення матеріалу системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2)



**Рис. 4.1.15.** Частотні залежності дійсної частини провідності (а) та температурна залежність значень питомої провідності (б) для вибраних частот збуджуючого сигналу для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) (масове співвідношення між оксидною та вуглецевою компонентати –1:2) отримані при температурах 25-200°C

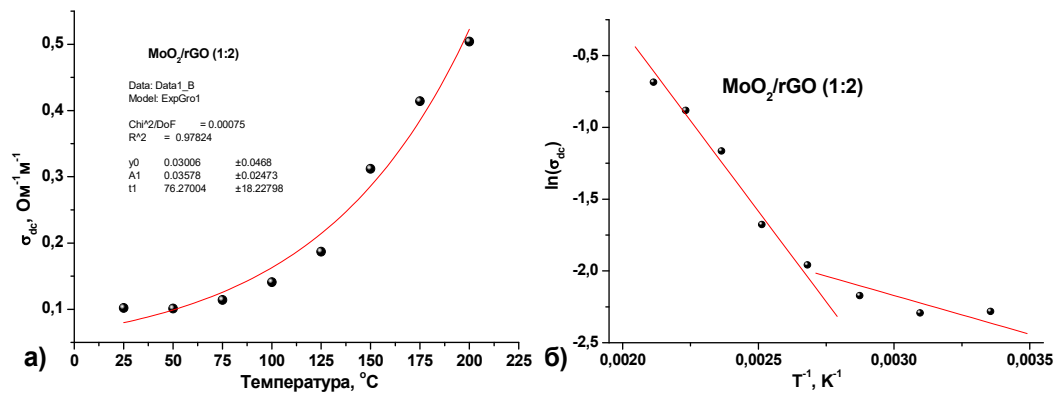
Було здійснено детальний аналіз спектральних залежностей провідності системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2). На експериментальних залежностях  $\sigma(\omega)$  для цього матеріалу спостерігаються характерні особливості, попередньо зафіксовані для системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1). Зокрема, можна побачити систематичну еволюцію спектрів з поступовим ростом низькочастотної складової провідності та зменшенням відносного вкладу високочастотної складової. Варто відзначити, що для цього матеріалу, зі збільшенням вдвічі вмістом

графенової компоненти, "перекос" спектру в область низьких частот спостерігається при відносно нижчих температурах. Зокрема, якщо для системи MoO<sub>2</sub>/rGO (1:1) при 100°C ми можемо очікувати приблизну рівність низько- та високочастотної складових, то для випадку системи MoO<sub>2</sub>/rGO (1:2) при цій же температурі низькочастотна складова значно переважає, що дає можливість однозначно співставити низькочастотну складову спектрів провідності з графеновою компонентою. Була здійснена апроксимація високочастотної складової з використанням рівняння Джоншера. Результати залежності провідності при постійному струмі від температури наведено на рис 4.1.16. Як бачимо, спостерігається систематичний ріст цього параметра за експоненціальним законом зі збільшенням температури експерименту.



**Рис. 4.1.16.** Частотні залежності питомої провідності для матеріалу MoO<sub>2</sub>/rGO (1:2) та результати апроксимації високочастотної області отримані в температурному діапазоні 25-200°C

Побудова Ареніуса була здійснена для температурної залежності  $\sigma_{dc}$ , що характеризує високочастотну складову провідності матеріалу системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) (рис. 4.1.17б). Спостерігається двоетапна зміна залежності  $\ln(\sigma_{dc})=f(T^{-1})$ , що передбачає присутність двох кінетичних процесів. Розраховані значення енергій активації становлять  $(0,05\pm 0,01)$  еВ та  $(0,23\pm 0,02)$  еВ. Високочастотна складову провідності композитного матеріалу з вдвічі збільшеним відносним вмістом відновленого оксиду графену, як і випадку матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1), характеризується присутністю двох компонент, причому для однієї з них енергія активації провідності не змінюється, а для другої – зменшується приблизно вдвічі.



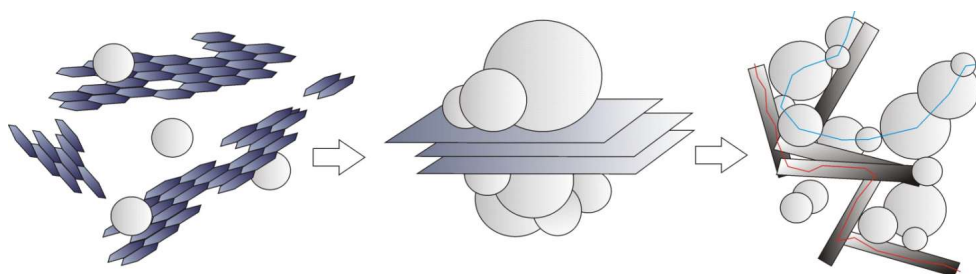
**Рис. 4.1.17.** Температурна залежність значень провідності зафіксованих при мінімальній експериментально застосованій частоті 0,01 Гц (а) та побудова Ареніуса з застосуванням цього значення для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2), отриманого гідротермальним методом (б)

Як і для випадку системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1), було проаналізовано температурну залежність значень питомої провідності композитного матеріалу при мінімальному застосованому значенні частоти змінного струму (0,01 Гц) (рис. 4.1.17а). Як видно зі співставлення рис. 4.1.17а та рис. 4.1.17б, отримані залежності дуже близькі, і можуть з достатньо доброю достовірністю описатися зростаючою експоненційною функцією. Варто відзначити, що константа, що характеризує зростання питомої провідності для низькочастотної області провідності, дещо перевищує аналогічний параметр для високочастотної –  $(90\pm 23)^\circ\text{C}$  та  $(76\pm 18)^\circ\text{C}$ . Вже на цьому етапі чітко



прослідковується існування двох окремих етапів зміни провідності в температурних діапазонах 25-125°C та 150-200°C.

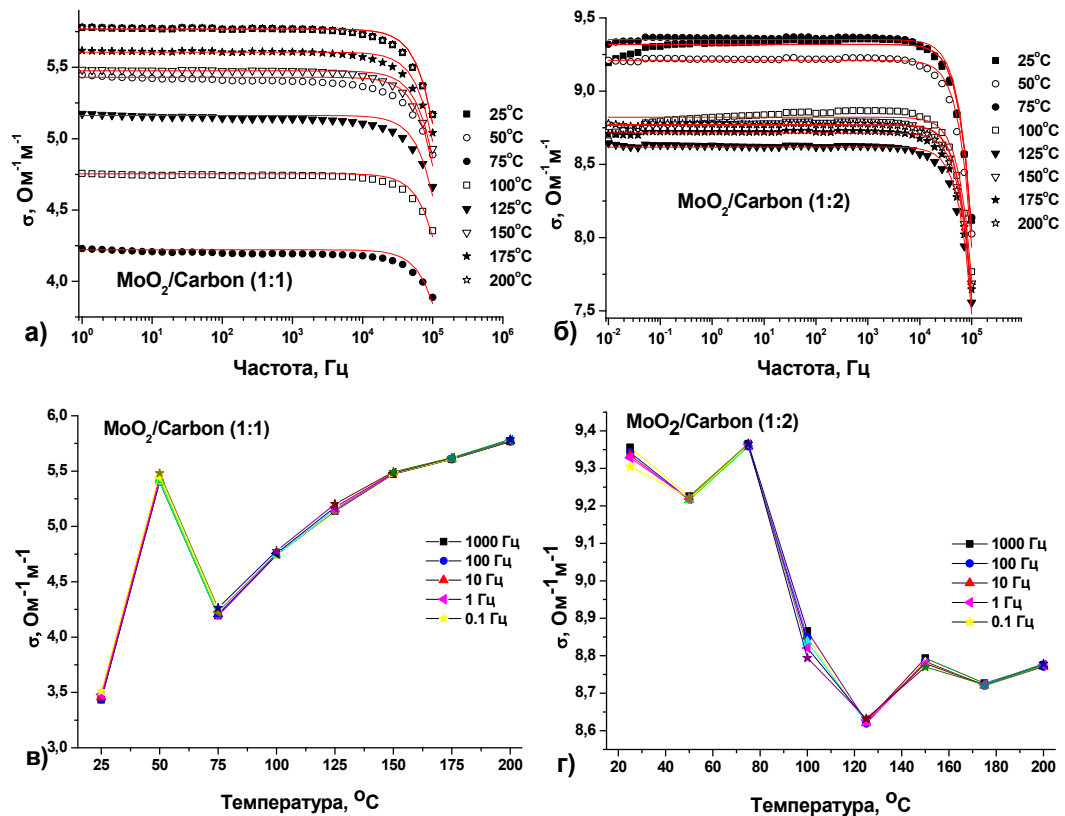
Розраховані з використанням побудова Ареніуса (рис. 4.1.176) значення енергій активації для цих складових рівні з  $(0,05 \pm 0,01)$  eV та  $(0,18 \pm 0,02)$  eV. Співставляючи результати дослідження температурних залежностей електропровідності матеріалів  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1) та  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) ми можемо однозначно стверджувати про експериментальну фіксацію домінування вкладів графенової та оксидної компонент відповідно на низьких та високих частотах. Співставляючи результати рентгенівської дифрактометрії, низькотемпературної адсорбції азоту, електронної мікроскопії та імпедансної спектроскопії, можна запропонувати наступну модель будови матеріалу. В процесі гідротермального синтезу частинки оксиду графену можуть стати центрами гетерогенної нуклеації фази  $\text{MoO}_2$ . В результаті формуватимуться вуглецеві пакети, які складатимуться з 2-3 графенових площин на яких локалізовані наночастинки діоксиду молібдену розмірами одиниці наноматерів. В процесі компактифікації матеріалу при осадженні та висушуванні відбуватимуться процеси коалесценції та агломерації, результатом яких і стане формування тримірної композитної структури  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$ . Цей матеріал представлятиме собою систему вкладених одна в одну тримірних сіток, сформованих з контактуючих між собою наночастинок  $\text{MoO}_2$  (оксидна складова) та відновленого оксиду графену (графенова складова).



**Рис. 4.1.18.** Модель формування матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  при гідротермальному синтезі та ймовірні шляхи електронного транспорту в оксидній та графеновій компонентах композитного матеріалу

Реалізований підхід дозволяє узгодити результати досліджень як структурних так і електрофізичних властивостей матеріалів системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$ .

При дослідженні електропровідності композитного матеріалу на основі  $\text{MoO}_2$  та вуглецю, було враховано методичні аспекти аналізу системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$ . Здійснювалося порівняння частотних залежностей питомої провідності матеріалів з масовим співвідношенням між оксидною та вуглецевою компонентами 1:1 та 1:2 (матеріали  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:1) і  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:2), відповідно). Як видно з рис. 4.1.19а та 4.1.19б, загалом отримані залежності мають близький характер, характерною особливістю обох матеріалів можна вважати спад провідності в області високих частот ( $>10^4$  Гц), що пояснюється проявами скін-ефекту.



**Рис. 4.1.19.** Спектральні залежності питомої провідності (а, б) та температурна залежність значень питомої провідності для вибраних частот збуджуючого сигналу (в, г) для матеріалів  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:1) і  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:2), отримані в діапазоні 25-200°C

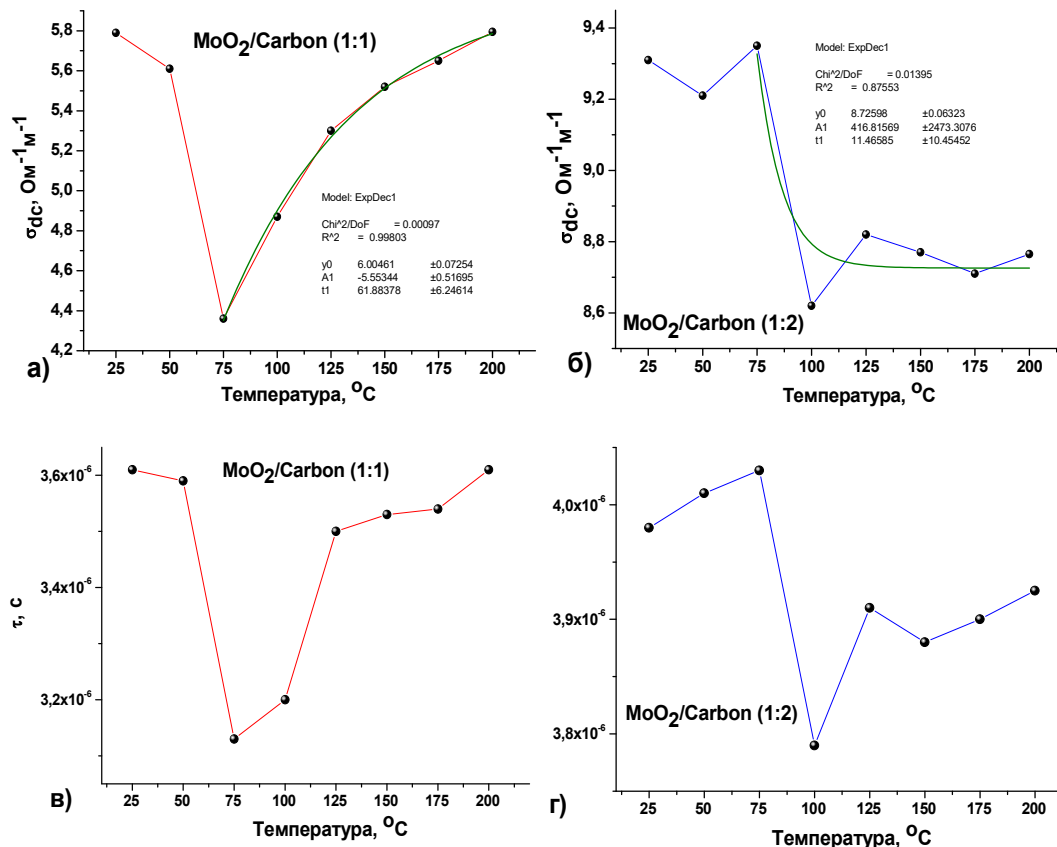
Частотна залежність питомої електропровідності  $\sigma(\omega)$  описується моделлю Друде-Сміта, в рамках якої передбачається ізотропний характер розсіювання вільних електронів [188]. Для випадку ультрадисперсних матеріалів  $\sigma(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1-i\omega\tau} \left[ 1 + \sum_j \frac{c_j}{(1-i\omega\tau)^j} \right]$ , де  $\tau$  – час релаксації провідності (час між двома послідовними актами розсіювання),  $\sigma_{dc}$  – провідність при постійному струмі,  $\sigma_{dk} = \pi f^2 \tau$ ,  $f$  – плазмова частота,  $c_j$  – коефіцієнт, який характеризує напрям і енергію носія заряду після  $j$ -ого зіткнення. При плазмовій частоті  $f = \sqrt{\frac{e^2 N_e}{m^* \epsilon_0}}$  відбувається зміна характеру провідності матеріалу від металічного до напівпровідникового. Змінне в часі електричне поле викликає поляризаційні ефекти в вуглецевих частинках, що може викликати зсув плазмової частоти в бік нижчих частот як результат резонансу Максвелла-Гарнетта [189]. Зменшення часу релаксації провідності при перевищенні зовнішньої електричної плазмової частоти веде до зниження енергії, яку поле надає носіям, що визначатиме умови їх проходження через потенціальні бар'єри, якими є границі розділу між частинками матеріалу.

При високих частотах зміни збуджуючої напруги, транспорт носіїв заряду здійснюється у приповерхневих шарах частинок, оскільки напруженість електричного поля експоненційно спадає з ростом глибини. В цьому випадку можна скористатися висновками теорії Друде-Сміта, відповідно до якої частино-температурні залежності дійсної частини провідності  $\sigma(\omega, T)$ , описується співвідношенням :

$$\sigma(\omega, T) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + \omega^2 \tau^2(T)} \quad (4.1.3)$$

де  $\sigma_{dc}$  – провідність при постійному струмі,  $\tau$  – середній час релаксації провідності (час між окремими актами розсіювання електрона в змінному електричному полі). Отримані в результаті апроксимації експериментальних кривих  $\sigma(\omega)$  температурні залежності параметрів  $\sigma_{dc}(T)$  та  $\tau(T)$  наведено на рис. 4.1.20. Виявлено, що для системи  $\text{MoO}_2/\text{Carbon (1:1)}$  крива  $\sigma_{dc}(T)$  характеризується різким спадом на початковому етапі росту температури з

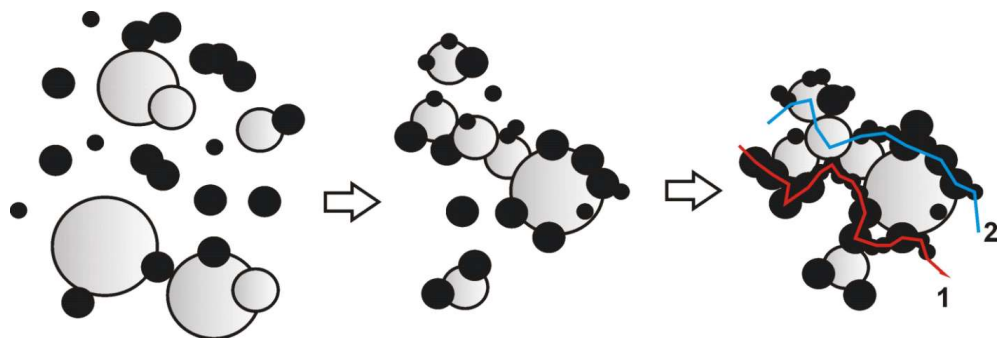
набуттям мінімального значення при 75°C та наступним ростом за експоненційною функцією з очікуваним виходом насичення при значеннях питомої провідності близьких до  $6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Для системи  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:2) спостерігається слабка залежність питомої провідності від температури в діапазоні 25-75°C з наступним експоненційним спадом та виходом на насичення при значенні питомої провідності близькому до  $8,7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ .



**Рис. 4.1.20.** Температурні залежності провідності при постійному струмі  $\sigma_{dc}$  та середній час між двома актами розсіювання  $\tau$  для систем  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:1) і  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:2)

Отриманий результат можна інтерпретувати наступним чином. Для системи  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:1) ріст температури експерименту викликатиме збільшення дійсної складової опору вуглецевої компоненти з електронним типом провідності. Саме цей ефект є причиною спаду питомої провідності матеріалу на початковому етапі. Подальше збільшення температури веде до збільшення відносного вкладу провідності оксидної компоненти. Для чистого  $\text{MoO}_2$  спостерігався систематичний спад провідності в діапазоні 125-200°C,

проте можна припустити, що присутність високопровідної вуглецевої компоненти з частинками, набагато меншими за розмір кластерів  $\text{MoO}_2$  дозволяє сформувати ефективні канали провідності, через які може ефективно реалізуватися транспорт носіїв струму. Важливим фактором впливу на електрофізичні властивості системи  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  є умови синтезу, при яких нуклеація оксидних наночастинок відбувається безпосередньо в реакційному середовищі, яке містить колоїдні частинки мезопористого вуглецю (рис. 4.1.21). Можна очікувати, що вуглецеві фрагменти не тільки вкривають поверхню кластерів  $\text{MoO}_2$ , але входять в склад агломератів, що додатково впливає на провідність матеріалу. При цьому електрони можуть переміщуватися каналами провідності, сформованими вуглецевими фрагментами, що більш імовірно при відносно низькій температурі (25-75°C), тоді як подальший ріст температури веде до можливості міграції носіїв струму між оксидними та вуглецевими частинками.



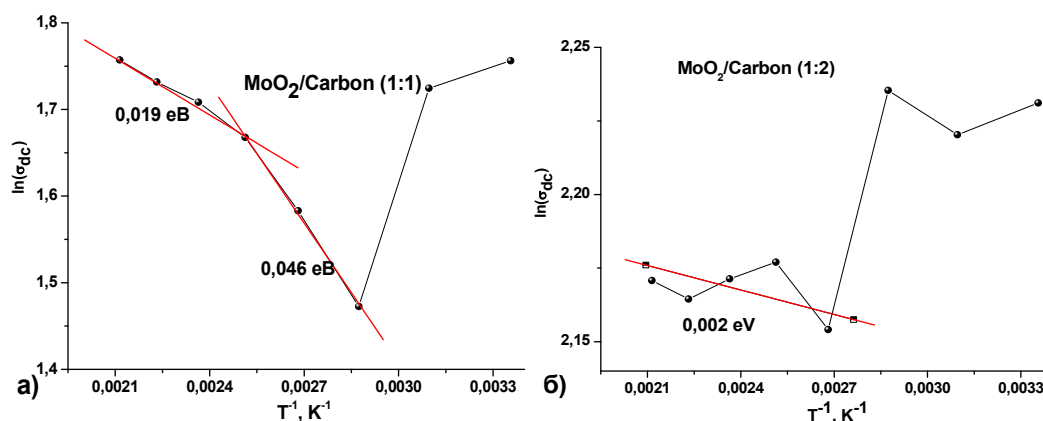
**Рис. 4.1.21.** Модель формування матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  при гідротермальному синтезі та ймовірні шляхи електронного транспорту в композиті

Збільшення відносного вмісту вуглецевої компоненти передбачає зменшення ймовірності перколяції носіїв струму через оксидні частинки і їх міграцію тільки по каналах сформованими вуглецевими частинками, що визначатиме виключно металічний тип провідності та її спад з ростом температури.

Загалом температурна залежність значень провідності на постійному струмі, визначених за рівнянням Друде, підкоряються закону Ареніуса:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp \left[ -\frac{E_a}{kT} \right] \quad (4.1.4)$$

де  $E_a$  – енергія активації процесу провідності [190]. Використовуючи отримані вище залежності  $\sigma_{dc}(T)$  для матеріалів, було побудовано залежності  $\ln(\sigma_{dc}) = f(T^{-1})$  для композитів з різним вмістом вуглецевої компоненти (рис. 4.1.22).



**Рис. 4.1.22.** Побудови Ареніуса для матеріалів  $MoO_2/Carbon (1:1)$  (а) і  $MoO_2/Carbon (1:2)$  (б)

Встановлено, що для матеріалу  $MoO_2/Carbon (1:1)$  можна виділити два види кінетичних процесів транспорту носіїв заряду з енергіями активації 0,046 та 0,019 eВ. Водночас, ріст відносного вмісту вуглецевої компоненти веде до різкого зниження енергії активації провідності, який для матеріалу  $MoO_2/Carbon (1:2)$  становить близько 0,002 eВ.

#### **4.2. Електродні матеріали гідридних суперконденсаторів на основі композитів $MoO_2/$ мезопористий вуглець та $MoO_2/$ відновлений оксид графену**

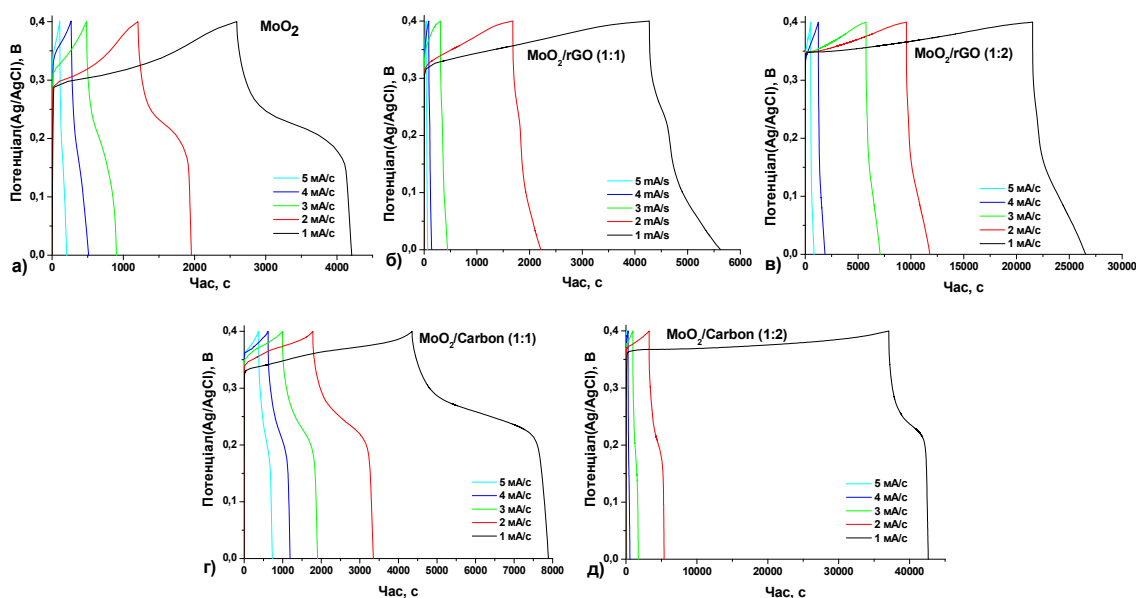
Отримані системи апробувалися в якості електродних матеріалів для гібридних суперконденсаторів. Заряд/розрядні криві отримувалися в потенціальному вікні 0-0.4 В при в гальваностатичних умовах при зміні величини струму в діапазоні 0.08  $A \cdot g^{-1}$  -0.40  $A \cdot g^{-1}$  (рис. 4.2.1).

Присутність плато на розрядних кривих в діапазоні потенціалів 0.18-0,23 В є свідченням псевдоємнісного відгуку електродного матеріалу, на поверхні якого можливі швидкі окисно-відновні процеси. Питома ємність

отриманих матеріалів розраховувалася з заряд-розрядних кривих (отриманих в триелектродній конфігурації) використовуючи співвідношення:

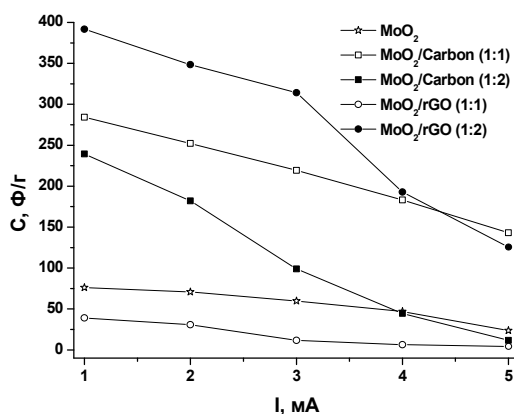
$$C_{spec} = \frac{I \Delta t}{m \Delta U} \quad (4.2.1)$$

де  $I$  – струм розряду,  $\Delta t$  – час розряду,  $m$  – маса активного електродного матеріалу,  $\Delta U$  – потенціальне вікно в якому здійснювався розряд.



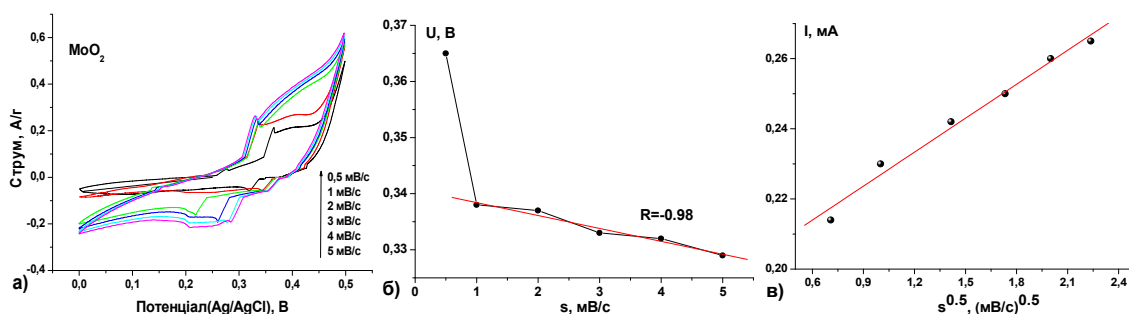
**Рис. 4.2.1.** Зарядно-розрядні криві модельних електрохімічних конденсаторів виготовленого на основі матеріалів систем  $\text{MoO}_2$  (а),  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1) (б),  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:1) (в),  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) (г) та  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:2) (д)

Результати розрахунку значень питомої ємності для матеріалів отриманих систем  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1),  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:1),  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) та  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:2) як функція струму розряду представлено на рис. 4.2.2. Максимальні значення питомої ємності (до 395 Ф/г) було досягнуто для випадку матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  з масовим співвідношенням оксидної та вуглецевої складових 1:2. Варто відмітити, що швидкість спаду значень питомої ємності з ростом струму розряду є максимальною саме для композитів з максимальним вмістом графенової чи вуглецевої складових. Цікавим є матеріал  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:1), ємність якого при збільшенні струму розряду стає рівною та перевищує ємність матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2). Саме цей матеріал продемонстрував оптимальні циклювальні характеристики від струму розряду в гальваностатичних умовах.



**Рис. 4.2.2.** Залежності питомої ємності матеріалів систем  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1),  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:1),  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) та  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:2)

Для ідентифікації окисно-відновних реакцій, що вносять вклад у загальну ємність, проводились потенціодинамічні дослідження електродів на основі отриманих композитних матеріалів. Вибір потенціального вікна циклювання визначався типом електродного матеріалу.



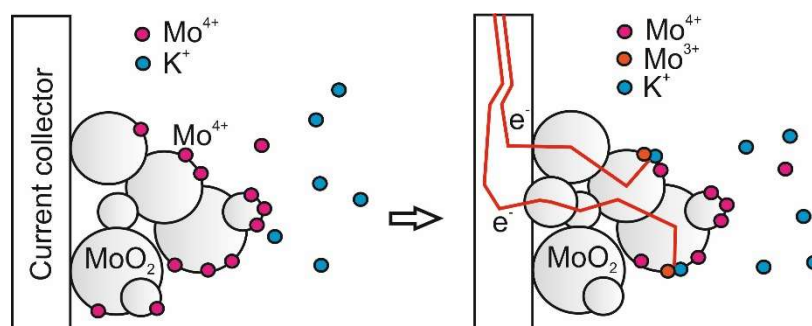
**Рис. 4.2.3.** ЦВА-криві отримані для електроду на основі матеріалу  $\text{MoO}_2$  (електроліт – водний розчин 1 М КОН) (а), залежність потенціалу електродного піку як функція швидкості розгортки (б) та залежність величини пікового струму від швидкості розгортки в степені 0,5 (в)

Отримані для вихідного матеріалу  $\text{MoO}_2$  при різних значеннях швидкості розгортки потенціалу ЦВА-криві є симетричними, причому як на анодній, так і на катодній вітках чітко спостерігаються піки, що відповідають максимальній швидкості перебігу окислювальних та відновлювальних процесів, відповідно. Зафіксовано, що величина потенціалу електродного піку починаючи з швидкості 1 мВ/с є дуже близькою до лінійної функцією величини швидкості сканування потенціалу. При цьому значення пікового струму, що описує окислювальний процес на анодній вітці добре



лінеаризується в координатах  $I = f(s^{0.5})$ , що однозначно свідчить про дифузійно-контрольовану природу виникнення піків на ЦВА-кривих, які відповідають реакціям окислення та відновлення поверхнево-локалізованих іонів молібдену [191].

Псевдоємнісні (фарадеївські) реакції, що відбуваються на поверхні і в приповерхневому шарі оксиду молібдену, є основними для опису накопичення заряду [36]. Загалом схему процесів, що відбуваються на оксидному електроді можна описати наступною схемою (рис. 4.2.4)



**Рис. 4.2.4.** Схема перебігу фарадеївського процесу відновлення іонів  $\text{Mo}^{4+}$  на поверхні електроду на основі ультрадисперсного  $\text{MoO}_2$  у водному розчині КОН

Перший етап поверхневої фарадеївської реакції передбачає електростимульовану адсорбцію катіонів  $\text{K}^+$  з водного електроліту на поверхні частинок діоксиду молібдену. Порушення електронейтральності викликає міграцію електрона зі струмознімача в приповерхневу область, де відбулася адсорбція. Локальний перерозподіл електронної густини в межах окремої наночастинки оксиду веде до відновлення одного з іонів молібдену  $\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Mo}^{3+}$ . Результатом таких процесів є формування стійких конфігураційних поверхневих об'єднань  $(\text{MoOOK})_{\text{поверхн}}$ :



Присутність сорбованої води в  $\text{MoO}_2$ , очевидно, впливає на реакційну здатність і термодинамічну стабільність різних фаз оксидів молібдену оскільки це викликає зміна в кристалічній решітці і, як наслідок, зміни в електропровідності та електродному потенціалі. Саме це, наймовірніше є

причиною відхилення спостережуваного методом ЦВА характеру катодних процесів від передбачуваного за умови тільки дифузійно-контрольованого переносу заряду. Глибина проникнення в тверду фазу фронту окислення/відновлення залежить як від опору матеріалу так і від морфологією компонент композитного матеріалу.

У цьому випадку квазіоборотна реакція може бути описана рівнянням Рендлеса-Шевчика [192]:

$$i = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A \Delta C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4.2.3)$$

(при 25°C), де  $i$  – піковий струм,  $n$  – число електронів, що приймають участь в електрохімічному процесі ( $n = 1$  для випадку реакції  $\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Mo}^{3+}$ ),  $A$  – площа робочого електрода ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  – коефіцієнт дифузії йонів  $\text{K}^+$  ( $\text{cm}^2/\text{c}$ ),  $C$  – концентрація йонів  $\text{K}^+$  в електроліті,  $\nu$  – швидкість сканування ( $\text{В/с}$ ). Площу поверхні електрода  $A$  та середнє число частинок  $\text{MoO}_2$  в електродному матеріалі можна оцінити використовуючи значення питомої площі поверхні, маси електродного матеріалу та його густини ( $6.47 \text{ г / cm}^3$ ).

Використовуючи отримані дані за рівнянням:

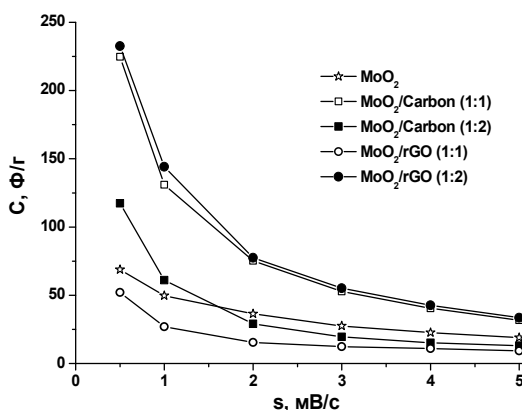
$$D = \left( \frac{1}{2,69 \times 10^5 n^{3/2} A \Delta C} \left( \frac{i}{\nu^{1/2}} \right) \right)^2 \quad (4.2.4)$$

було розраховано коефіцієнт дифузії йонів  $\text{K}^+$  в приповерхневому шарі  $\text{MoO}_2$ , який становить близько  $4,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{c}$ . При цьому накопичення заряду відбувається за рахунок перебігу окисно-відновної реакція за участю йонів електроліту та йонів  $\text{Mo}$  в ступенях окислення III і IV. Використовуючи результати ЦВА-аналізу було розраховано значення питомої ємності  $C$ , згідно з рівнянням:

$$C = \int_{U_1}^{U_2} I(U) dU / 2m\nu(U_2 - U_1) \quad (4.2.5)$$

де  $U_1$  і  $U_2$  це мінімальний та максимальний потенціали в якому здійснювалося сканування,  $I(U)$  – залежність струму від напруги,  $m$  – маса активного електродного матеріалу,  $\nu$  – швидкість сканування. Встановлено, що для

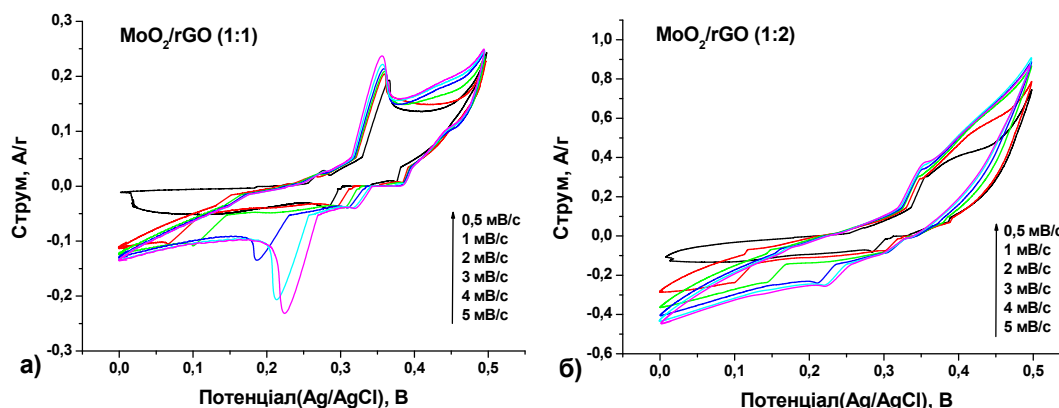
випадку застосування електродного матеріалу на основі отриманого гідротермальним методом  $\text{MoO}_2$  максимальне досягнуте значення питомої ємності (при швидкості сканування 0,5 мВ/с) становить близько 70 Ф/г.



**Рис. 4.2.5.** Залежності питомої ємності електродів на основі матеріалів систем  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1),  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:1),  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) та  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  (1:2), визначені за даними ЦВА, від швидкості сканування

Максимальна теоретична ємність діоксиду молібдену, яка відповідає повному відновленню всіх йонів  $\text{Mo}^{4+}$  до  $\text{Mo}^{3+}$  рівна 210 мА·год/г [193], яка відповідає для випадку водного електроліту (потенціальне вікно в околі 1 В) значенню близько 790 Ф/г, що звичайно, принципово недосяжно практично з багатьох міркувань. Загалом, оксиди молібдену демонструють питому ємність в діапазоні 100-150 Ф/г в розчинах солей кислот чи лугів. Зокрема, авторами [194] для  $\text{MoO}_2$  з морфологією впорядкованої системи одномірних наностержнів для випадку застосування в якості електроліту водного розчину 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  було досягнуто значення 140 Ф/г. Авторами [195] для  $\text{MoO}_2$  з впорядкованою системою мезопор отримали значення 146 Ф/г у 1 М водному розчині  $\text{LiOH}$ . Основною причиною є перебіг окисно-відновного процесу виключно в приповерхневому шарі, що безпосередньо контактує з електролітом. Іншими причинами зменшення реально досягнутих значень ємності порівняно з теоретично передбаченими є недостатня електропровідність високодисперсного матеріалу, що обмежує швидкість електронно-йонного транспорту та унеможливує досягнення високої потужності пристроїв накопичення енергії [196]. Для покращення

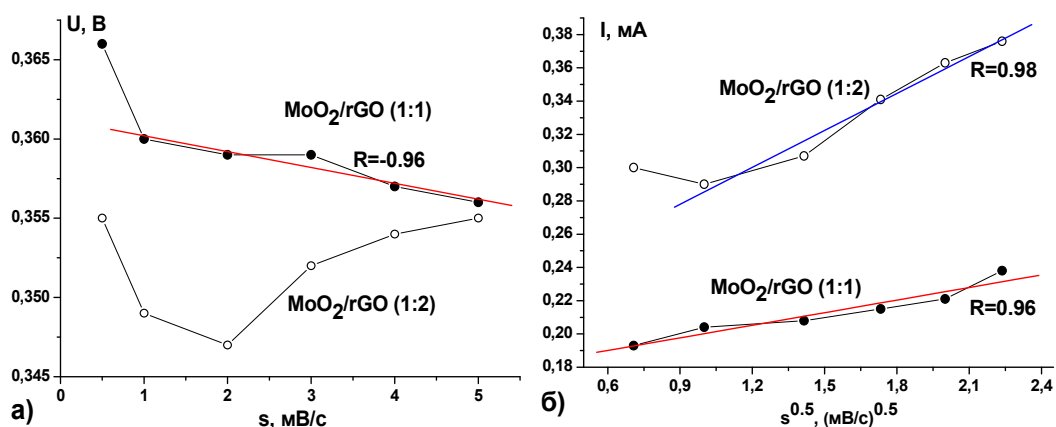
електропровідності й реалізації високих значень питомої ємності електродів на основі  $\text{MoO}_2$  значні дослідницькі зусилля спрямовані на вивчення гібридних композитних структур, де  $\text{MoO}_2$  поєднується з високопровідними вуглецевими матеріалами.



**Рис. 4.2.6.** ЦВА-криві отримані для електроду на основі матеріалів системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1) (а),  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) (б) (електроліт 1 М КОН),

ЦВА-криві, отримані при використанні в якості основи електродної композиції матеріалів системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  представлено на рис 4.2.6. Для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1) спостерігаються чіткі піки як на анодній, так і на катодній вітках, причому їх положення не змінилося в порівнянні з «чистим» матеріалом  $\text{MoO}_2$ . Водночас на катодній вітці в діапазоні потенціалів 0,3-0,4 В спостерігаються порівняно незначні за інтенсивністю піки, які можна поставити у відповідність електрохімічній активності відновленого оксиду графену [197]. Однозначна ідентифікація цих відновних процесів утруднена, проте можна запропонувати декілька варіантів, що володіють максимальною ймовірністю. Як ілюструє схема на рис. 4.2.8, для випадку композитних систем  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$ , основний вклад в псевдоємнісний відгук електродного матеріалу є наслідком окисно-відновних процесів  $\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Mo}^{3+}$ . Проте додатковий вклад можуть внести процеси, що відбуваються за участі функціональних груп на поверхні графенових площин:



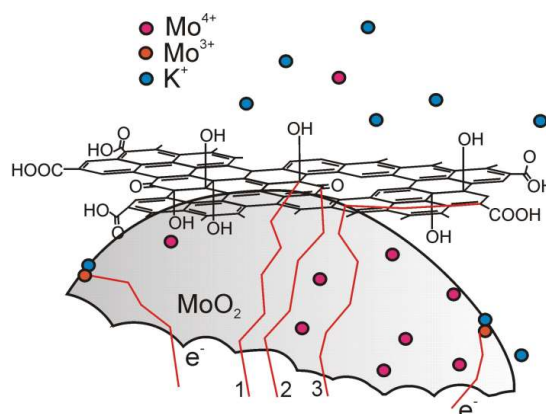


**Рис. 4.2.7.** Залежності потенціалу анодного піку як функція швидкості розгортки (а) та залежність пікового струму від швидкості розгортки в степені 0,5 (б)

Важливо, що на анодні вітці ЦВА-кривої для  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1) практично не спостерігається відгуку цих процесів, проте вони однозначно вносять вклад в загальну картину окисно-відновних процесів. Для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) зі збільшеним вдвічі вмістом графенової компоненти редокс реакції вносять відносно менший вклад в загальний накопичений заряд в порівнянні з процесами перезарядки подвійного електричного шару, що формується на частинках вуглецевої компоненти, які володіють високими електропровідними та поляризаційними властивостями. Водночас варто зауважити присутність окисно-відновних піків на обох вітках, причому відносна інтенсивність додаткових піків на анодній петлі в діапазоні потенціалів 0,3-0,4 В збільшується та стає співмірною в порівнянні з інтенсивністю піку, що відповідає окисному процесу  $\text{Mo}^{3+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ .

Для матеріалу зі збільшеним вмістом графенової компоненти спостерігається ріст площі, обмеженої петлею, що передбачає збільшення величини питомої ємності. Залежність питомої ємності електродних матеріалів системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  від швидкості сканування представлено на рис 4.2.5. Отримано цікавий результат – для випадку матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1) максимальна величина питомої ємності становить 52 Ф/г, що менше в порівнянні з електродом на основі «чистого»  $\text{MoO}_2$ . Водночас, збільшення відносного масового вмісту rGO вдвічі веде до зросту величини

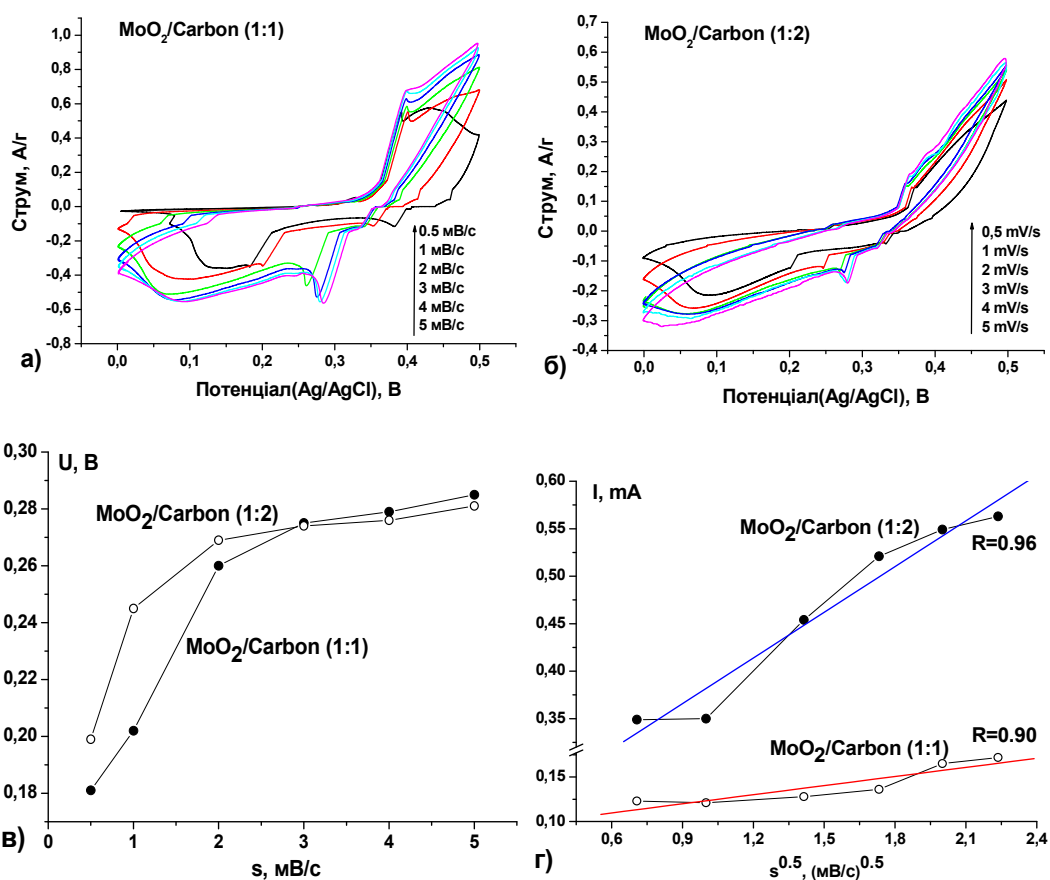
питомої ємності до 232 Ф/г. Ймовірними причинами спостережуваного ефекту можна вважати, окрім росту вкладу ПЕШ-ємності, зменшення розмірів частинок  $\text{MoO}_2$  для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2), про що свідчать результати рентгеноструктурного аналізу.



**Рис. 4.2.8.** Схема можливих механізмів редокс-відгуку електроду на основі  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (номери відповідають нумерації окисно-відновних процесів за участі функціональних груп на поверхні графенових площин)

Диспергація матеріалу при високій електропровідності дозволяє знизити дифузійні шляхи для йонів та підвищити електроактивність матеріалу. Для обох матеріалів системи  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  значення пікового струму для окислювального процесу на анодній вітці мають лінійний характер як функція швидкості сканування потенціалу в степені 0,5, причому для випадку матеріалу з підвищеним вмістом графенової компоненти спостерігається відносно вищий коефіцієнт нахилу, що якісно свідчить про порівняно вищі значення коефіцієнта дифузії. Розраховане на основі цих залежностей інтегральне значення коефіцієнта дифузії становить близько  $1,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ . Цікавою є поведінка залежностей потенціалу анодного піку як функція швидкості розгортки (рис. 4.2.7с). Якщо у випадку матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:1) вона має характер, дуже близький до зафіксованого для електроду на основі «чистого»  $\text{MoO}_2$ , то для композиту  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2) залежність стає немонотонною, зростаючи після набуття локального мінімуму при значенні швидкості сканування 2 мВ/с. Така поведінка однозначно пов'язується з ефектами домінування при різних швидкостях сканування різних механізмів

накопичення заряду – якщо при низьких значеннях швидкості сканування домінують фарадеївські процеси, то при високих основний вклад здійснюватиметься за рахунок формування та перезарядки ПЕШ.



**Рис. 4.2.9.** ЦВА-криві отримані для електроду на основі матеріалів системи MoO<sub>2</sub>/Carbon (1:1) (а), MoO<sub>2</sub>/Carbon (1:2) (б) (електроліт 1 М КОН), залежності потенціалу анодного піку як функція швидкості розгортки (в) та залежність пікового струму від швидкості розгортки в степені 0,5 (г)

Деякі закономірності трансформації ЦВА-кривих, зафіксовані для системи MoO<sub>2</sub>/rGO частково відтворюються для випадку матеріалів MoO<sub>2</sub>/Carbon (рис. 4.2.9). Зокрема спостерігається відносне зменшення редокс-відгуку для матеріалу MoO<sub>2</sub>/Carbon (1:2) з подвоєним вмістом мікропористого вуглецю. Водночас, площа під ЦВА-кривою зменшується, що означає переважний вклад саме дифузійно-контрольованих процесів у формуванні ємності електроду на основі матеріалу MoO<sub>2</sub>/Carbon (1:1). Максимальні зафіксовані значення питомої ємності для матеріалів MoO<sub>2</sub>/Carbon (1:1) та MoO<sub>2</sub>/Carbon (1:2) становлять 225 і 120 Ф/г (рис. 4.2.2).

### 4.3. Композити MoS<sub>2</sub>/мозопористий вуглець та MoS<sub>2</sub>/відновлений оксид графену: отримання, морфологія, електрохімічні властивості

При отриманні ультрадисперсного MoS<sub>2</sub> застосовувався двостадійний варіант синтезу фулереноподібного MoS<sub>2</sub>. На першій стадії 9,8 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> розчиняли в 68 мл 20% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Після 30 хв постійного помішування в розчині випав осад (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>.

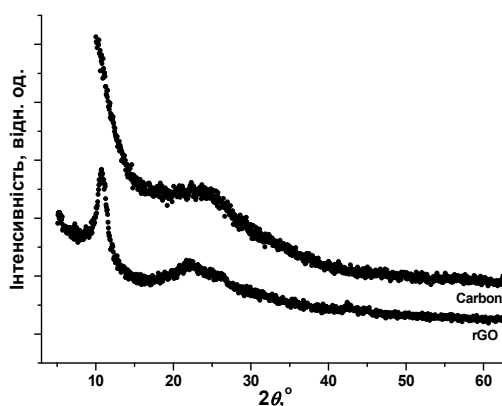


Отриманий (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> змішувався з 3,3 мл гідразину гідрату N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O та 100 мл дистильованої води. Введенням соляної кислоти HCl рівень pH реакційного середовища був доведений до значення 7,2-7,5. Після додавання 3 г цетилтриметиламонію броміду C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN розчин поміщався в автоклав з тефлоновим покриттям та витримувався при температурі 200°C протягом 24 год. Отриманий в результаті синтезу чорний осад промивався дистильованою водою та етанолом, та після центрифугування висушувався при температурі 80°C [198, 199].

Для отримання композиту MoS<sub>2</sub>/відновлений оксид графену синтез здійснювався за аналогічним протоколом, проте реакційне середовище формувалося не на основі дистильованої води, а з використанням колоїдного розчину оксиду графену попередньо отриманого методом Хамерса. Розрахунок умов експерименту здійснювався таким чином, щоб масове співвідношення між дисульфідом молібдену та оксидом графену становило 1:1. Для цього здійснювалися окремі дослідження, спрямовані на встановлення масового вмісту вуглецю в колоїдному розчині оксиду графену. Окрім того, додатково проводилась гідротермальна обробка колоїдного розчину оксиду графену за умов, аналогічних застосованих при синтезі композиту. Загалом використовувався експериментальний протокол, наведений в [200]. Отриманий таким чином матеріал після промивання, центрифугування та висушування при 85°C досліджувався рентгеноструктурним методом (рис. 4.3.1). На дифрактограмі відсутні піки, що відповідають вихідному матеріалу при графіту, що свідчить про ефективність процесу окислення та



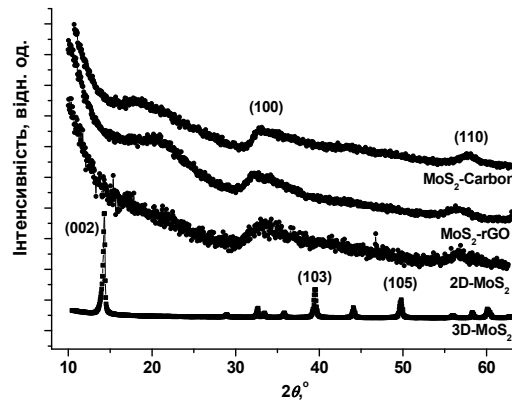
розшарування (ексфоліації) графіту. Збільшення інтенсивності, яке формує на дифрактограмі широкий пік в кутовому діапазоні  $2\theta = 20-25^\circ$  з максимумом на куті лічильника приблизно  $23,5^\circ$  відповідає рефлексу (002) відновленого оксиду графену [201]. Водночас на дифрактограмі чітко спостерігається рефлекс в околі  $11,0-11,5^\circ$ , який однозначно можна поставити у відповідність рефлексу (001) оксиду графену, що свідчить про його неповне відновлення. Разом з тим, застосування при синтезі  $\text{MoS}_2$  такого активного відновлювача, які гідрат гідразину дозволяє стверджувати, що ефективність відновлення оксиду графену в складі композиту та  $\text{MoS}_2$ /відновлений оксид графену є значно вищою [202].



**Рис. 4.3.1.** Рентгенівські дифрактограми вихідних матеріалів, які застосовувалися в якості вуглецевої компоненти композитів  $\text{MoS}_2$ /мезопористий вуглець та  $\text{MoS}_2$ /відновлений оксид графену

У випадку синтезу композитів  $\text{MoS}_2$ /мезопористий вуглець протокол експерименту передбачав формування реакційного середовища з застосуванням замість 100 мл дистильованої води колоїдної суміші, отриманої в результаті ультразвукової обробки мікропористого вуглецю MC-1-900-1 (величина питомої площі поверхні близько  $550 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [167]. Ультразвукова обробка здійснювалася впродовж 8 годин у водному середовищі. На рентгенівській дифрактограмі мікропористого вуглецю спостерігається аморфне гало в діапазоні  $2\theta = 20-35^\circ$ , що, загалом, типово для розупорядкованих чи частково впорядкованих вуглецевих наноматеріалів [203].

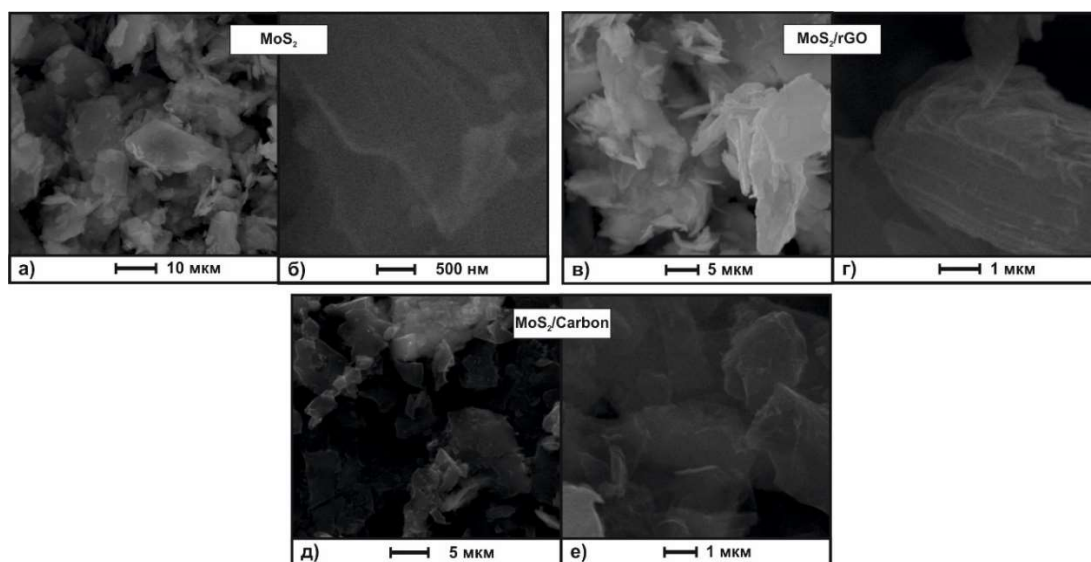
На дифрактограмі матеріалу, отриманого без присутності вуглецевої складової (рис. 4.3.2) спостерігаються області збільшення інтенсивності в діапазоні кутів  $2\theta = 30-38^\circ$  та  $2\theta = 56-59^\circ$ , які можна поставити у відповідність рефлексам (100) та (110), характерним для кристалічної структури 2H-MoS<sub>2</sub> (рис. 4.3.2). Ця структура належить до гексагональної сингонії, просторової групи симетрії R63/mmc, типові значення сталих ґраток  $a = 0,3161$  нм,  $c = 1,2295$  нм [204]. Для порівняння було отримано дифрактограму мікрокристалічного дисульфиду молібдену (JCPDS 6-009). Максимальний за інтенсивністю рефлекс (002), очікуваний для такої структури [205] в околі  $2\theta = 14-15^\circ$ , в нашому випадку не ідентифікується. Аналогічна ситуація спостерігалася в інших роботах, зокрема [79], відповідно до яких перехід 2H-MoS<sub>2</sub> в нанодисперсний стан супроводжувався значним спадом інтенсивності рефлексів (002) та (103) та ростом інтенсивності рефлексів (100) і (101). Такий перерозподіл інтенсивності свідчить про відсутність зв'язків між окремими шарами S-Mo-S і домінування квазідвовірних фрагментів [206].



**Рис. 4.3.2.** Рентгенівські дифрактограми синтезованих гідротермальним методом ультрадисперсного MoS<sub>2</sub> та композитів MoS<sub>2</sub>/відновлений оксид графену і MoS<sub>2</sub>/мезопористий вуглець

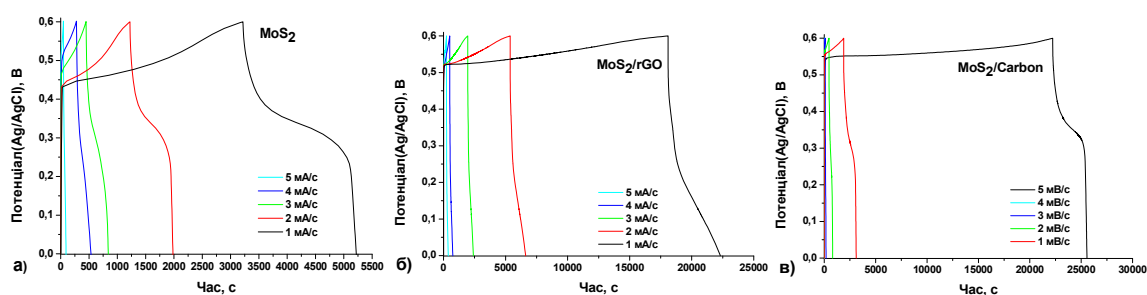
Дифрактограма композитів MoS<sub>2</sub>/відновлений оксид графену є близькою за характеристиками, її особливістю є гало в кутовому діапазоні  $2\theta = 15-25^\circ$ , що відповідає рефлексу (002) дифракційної картини графенової складової. Додатково, можна відзначити перерозподіл інтенсивності в рефлексах для складової MoS<sub>2</sub>, що може свідчити про ступінь кристалічності

незначно вищий в порівнянні з чистим  $\text{MoS}_2$ . Для матеріалу  $\text{MoS}_2$ /мезопористий вуглець гало на дифрактограмі є ширшим та без чітко вираженого максимуму. Цікавою особливістю цього матеріалу є зміщення рефлексу (110) у бік більших кутів, що передбачає зменшення відстані, перпендикулярної до цього сімейства кристалографічних площин.



**Рис. 4.3.3.** СЕМ зображення синтезованих гідротермальним методом ультрадисперсного  $\text{MoS}_2$  та композитів  $\text{MoS}_2$ /відновлений оксид графену і  $\text{MoS}_2$ /мезопористий вуглець

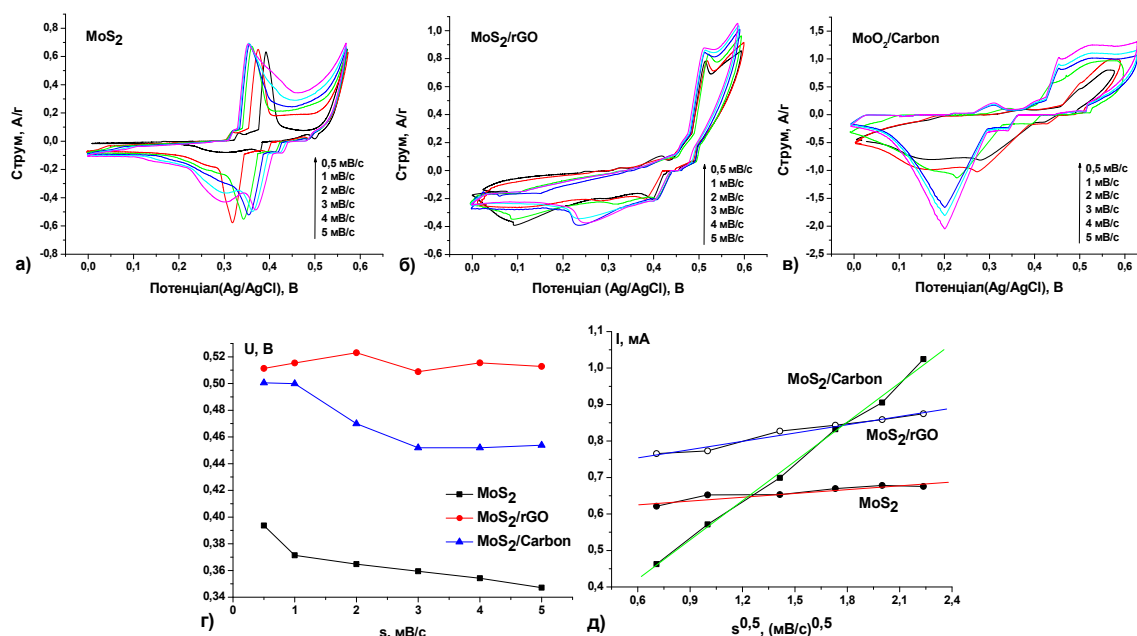
СЕМ-зображення отриманих матеріалів (рис. 4.3.3) дозволяють говорити про домінування ламелярної морфології для ультрадисперсного  $\text{MoS}_2$  (рис. 4.3.3а, б) та композиту  $\text{MoS}_2$ /відновлений оксид графену (рис. 4.3.3в, г), тоді як у випадку системи  $\text{MoS}_2$ /мезопористий вуглець це практично не проявляється (рис. 4.3.3д, е).



**Рис. 4.3.4.** Зарядно-розрядні криві модельних електрохімічних конденсаторів виготовленого на основі матеріалів систем  $\text{MoS}_2$  (а),  $\text{MoS}_2$ /rGO (б) та  $\text{MoS}_2$ /Carbon (в)

Розрядні криві для електродів на основі отриманих матеріалів при різних значеннях густини струму наведено на рис. 4.3.4, зміни потенціалу вимірювалися відносно хлор-срібного електроду.

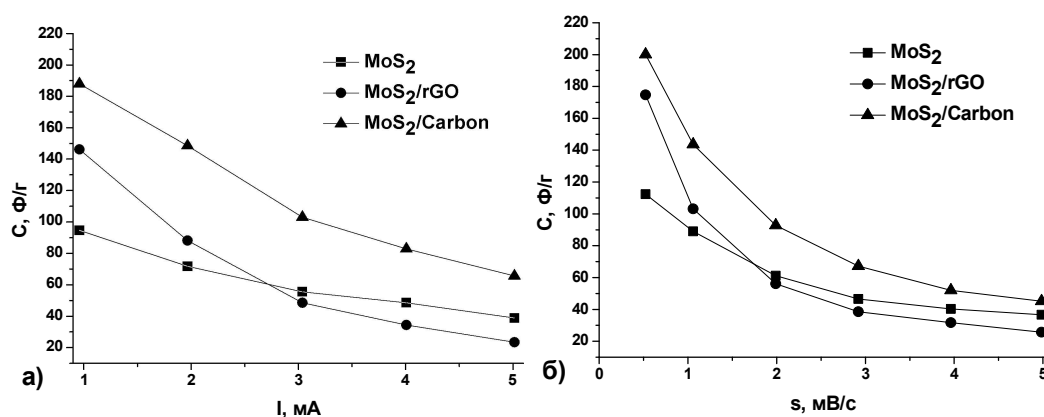
Характерною особливістю розрядних кривих "чистого"  $\text{MoS}_2$  є наявність чітко вираженого плато в діапазоні потенціалів 0,25-0,35 В, що свідчить про перебіг редокс-реакцій. Менш виражено це плато присутнє і на розрядних кривих для композитних систем (рис. 4.3.4б-в). Ідентифікація типу окисно-відновної реакції була проведена з використання методу циклічної вольтамперометрії з діапазоні швидкостей сканування потенціалу 0,5-5,0 В/с (рис. 4.3.5а-в).



**Рис. 4.3.5.** ЦВА-криві отримані для електроду на основі матеріалів системи  $\text{MoS}_2$  (а),  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  (б) та  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  (в) (електроліт 1 М  $\text{KOH}$ ), залежності потенціалу анодного піку як функція швидкості розгортки (г) та залежність пікового струму від швидкості розгортки в степені 0,5 (д)

На ЦВА-кривих отриманих для випадку електрода на основі "чистого"  $\text{MoS}_2$  спостерігаються чітко виражені піки як на анодній, так і на катодній вітках. Чітко виражені піки на катодних вітках спостерігаються і для випадку матеріалу системи  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  (рис. 4.3.5в), причому спостерігається зміщення в бік нижчих потенціалів. На анодній вітці також спостерігається

пік, що відповідає реакціям окислення, проте він виражений не настільки чітко, з одночасним зміщенням відносно положення відповідного піку на анодній вітці, як для чистого  $\text{MoS}_2$ . Для випадку композиту  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  спостережувані піки на ЦВА-кривих як для катодної, так і анодної реакції є уширеними, що передбачає перебіг ряду реакцій при різних потенціалах. Значення потенціалів піків на анодній вітці при зміні швидкості сканування мають тенденцію до зсуву в область низьких потенціалів, що відповідає присутності складової необоротних процесів. Водночас, пікові значення анодних струмів для усіх трьох систем добре лінеаризуються в координатах "величина струму – швидкість сканування потенціалу в степені 0,5", що передбачає квазіоборотний характер редокс-реакцій, що відбуваються на границі розділу електрод/електроліт.



**Рис. 4.3.6.** Залежності питомої ємності електродів на основі матеріалів систем  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  та  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  від величини струму гальваностатичного розряду (а) та швидкості зміни потенціалу (б)

Порівнюючи результати розрахунків значень питомої ємності для матеріалів систем  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  та  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  на основі аналізу даних гальваностатичного циклювання та результатів ЦВА-циклювання, можна зробити узагальнюючий висновок про те, що в обох випадках максимальна розрядна ємність фіксується для випадку композиту  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  (близько 190 Ф/г при розрахунку з гальваностатичного циклювання та близько 200 Ф/г для ЦВА-циклювання [199]) (рис. 4.3.6). Окрім того, можна зауважити, що

саме цей матеріал характеризується порівняно найменшою швидкістю спаду ємності з ростом струму розряду чи ростом швидкості сканування потенціалу.

Матеріали для електрохімічних систем гібридних конденсаторів на основі оксиду та сульфїду молібдену і вуглецевих матеріалів виготовляли шляхом гідротермального синтезу при безпосередньому додаванні вуглецю або відновленого оксиду графену в якості темплату для формування вихідних композитів.

Для систем оксид молібдену/вуглецевий матеріал спостерігалось звуження розподілу розмірів пор і зменшення розміру областей когерентного розсіювання для компонента  $\text{MoO}_2$  матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  порівняно з чистим  $\text{MoO}_2$ .

Підвищена електропровідність композиційних матеріалів дозволяє ефективно використовувати окисно-відновну складову питомої ємності  $\text{MoO}_2$ . Значення питомої ємності композиту  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2), розрахована з даних гальваностатичного циклу при густині струму 1 А/г, досягає 395 Ф/г. Питома ємність цього матеріалу з даних циклічної вольтамперограми становить 232 Ф/г при швидкості сканування 0,5 мВ/с. Аналогічні дані спостерігаються для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  з масовим співвідношенням компонентів 1:1.

Запропоновано схему можливих механізмів окисно-відновних реакцій на матеріалах електродів  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$ . Розраховано значення коефіцієнта дифузії, які становлять  $1,3 \cdot 10^{-12}$  і  $4,1 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с для матеріалів  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  з співвідношенням компонентів 1:1 і 1:2.

Для композитів  $\text{MoO}_2$ /мезопористий вуглець (масове співвідношення компонентів 1:1)  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (масове співвідношення компонентів 1:2) спостерігаються близькі залежності питомої ємності від швидкості сканування потенціалу, але подальше збільшення вмісту вуглецю викликало зменшення фарадеївської складової і спаду загальної питомої ємності.

Для матеріалів систем  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  та  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  при аналізі даних гальваностатичного циклювання та результатів вольтамперометричного

циклювання спостерігається максимальна розрядна ємність для випадку композиту  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  (близько 190 Ф/г при розрахунку з гальваностатичного циклювання та близько 200 Ф/г для ЦВА). Окрім того, саме цей матеріал характеризується порівняно найменшою швидкістю спаду ємності з ростом струму розряду чи ростом швидкості сканування потенціалу.

### **Література до розділу**

36, 79, 167, 176-206

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Проведені у дисертації дослідження дали можливість встановити природу і загальні зако-номірності накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих на основі  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  та нанокompозитів  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  які працюють на основі по-двійного електричного шару та протікання оборотних фарадеїських процесів й досліджено транспортні процеси у даних структурах. При цьому:

1. Встановлено, що єдиним механізмом накопичення заряду для конденсаторів на основі лужно-активованих матеріалів є процеси перезарядки подвійного електричного шару без участі редокс-реакцій. Максимальна питома ємність при гальваностатичних умовах зафіксовано для матеріалу активованого при  $600^\circ\text{C}$ , причому спостерігається її зменшення лише на 7-8% при рості струму розряду в діапазоні 10-200 мА.

2. Досліджено, що внаслідок двократної термохімічної активації пористого вуглецевого ма-теріалу за участю активуючого агента  $\text{NaOH}$  та при допуванні вуглецевої матриці  $\text{HNO}_3$  відбува-ється збільшення об'єму пор та додатково спостерігається формування азотних груп  $\text{NO}_2$  на поверхні вуглецевих частинок.

3. Вперше показано, на основі аналізу побудови Мотта-Шотткі, що положення потенціалу плоских зон та концентрація носіїв струму для двократно активованого вуглецю, отриманого при температурі термохімічної активації  $600^\circ\text{C}$  і співвідношенні мас вугілля та активатора 1:0,75 характеризується найвищою концентрацією носіїв в поєднанні з високим значенням потенціалу плоских зон, що задовільняє практично всім вимогам до електродного матеріалу для суперконденсаторів.

4. З'ясовано, що питома електропровідність композиційних матеріалів, є на порядок вища, в порівнянні з чистим  $\text{MoO}_2$ , та дозволяє ефективно використовувати окисно-відновну складову питомої ємності  $\text{MoO}_2$  при створенні гібридних електрохімічних систем. Значення питомої ємності композиту  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (1:2), розрахована з даних гальваностатичного циклу



при густині струму 1 А/г, досягає 395 Ф/г, та з даних циклічної вольтамперограми становить 232 Ф/г при швидкості сканування 0,5 мВ/с. Аналогічні дані спостерігаються для матеріалу  $\text{MoO}_2/\text{Carbon}$  з масовим співвідношенням компонентів 1:1.

5. Запропоновано схему можливих механізмів окисно-відновних реакцій на матеріалах електродів  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$ . Розраховано значення коефіцієнта дифузії, які становлять  $1,3 \cdot 10^{-12}$  і  $4,1 \cdot 10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  для матеріалів  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  з співвідношенням компонентів 1:1 і 1:2, відповідно.

6. Для композитів  $\text{MoO}_2/\text{мезопористий вуглець}$  та  $\text{MoO}_2/\text{rGO}$  (масове співвідношення компонентів 1:1) спостерігаються близькі залежності питомої ємності від швидкості сканування потенціалу, проте подальше збільшення вмісту вуглецю викликало зменшення фарадеївської складової і спаду загальної питомої ємності.

7. Встановлено, що для матеріалів систем  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  та  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  при аналізі даних гальваностатичного циклювання та результатів ЦВА-циклювання спостерігається максимальна розрядна ємність для випадку композиту  $\text{MoS}_2/\text{Carbon}$  (близько 190 Ф/г при розрахунку з гальваностатичного циклювання та близько 200 Ф/г для ЦВА-циклювання). Окрім того, саме цей матеріал характеризується порівняно найменшою швидкістю спаду ємності з ростом струму розряду чи ростом швидкості сканування потенціалу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. González A., Goikolea E., Barrena J. A., Mysyk R. Review on supercapacitors: technologies and materials *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 58. P. 1189-1206.
2. Obreja V. V. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material—a review. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008 .V. 40. № 7. P. 2596-2605.
3. Patent 7319306 US. Supercapacitor engine starting system with charge hysteresis. Publ. 13.03.2015.
4. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. № 2. P. 797-828.
5. Ренне В. Т. Электрические конденсаторы. Ленинград. 1969. 592 с.
6. Коровин Н. В., Скундин А. М. Химические источники тока. Справочник. Москва. 2003. 740 с.
7. Conway B. E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. N-Y. 1999. 698 p.
8. Belhachemi F., Rael S., Davat B. A physical based model of power electric double-layer supercapacitors *Thirty-Fifth IAS Annual Meeting and World Conference on Industrial Applications of Electrical Energy (IEEE Industry Applications Conference 2000) (Rome, Italy 8-12 October 2000) Rome, 2000*. V. 5. P. 3069-3076.
9. Wang F., Xiao S., Hou Y., Hu C., Liu L., Wu Y. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors *Rsc Advances*. 2013. V. 3. № 32. P. 13059-13084.
10. Lyklema J. *Fundamentals of interface and colloid science: soft colloids*. Elsevier. 2005. 844 p.
11. Kant R., Singh M. B. Generalization of the Gouy-Chapman-Stern model of an electric double layer for a morphologically complex electrode: Deterministic and stochastic morphologies *Physical Review*. 2013. V. 88. № 5. 052303.

12. Bockris J. O. M., Gileadi E., Müller K. Dielectric relaxation in the electric double layer. *The Journal of Chemical Physics*. 1966. V. 44. № 4. P. 1445-1456.
13. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Москва. 1989. 454 с.
14. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects *Electrochimica Acta*. 1963. V. 8. № 10. P. 751-780.
15. Itagaki M., Suzuki S., Shitanda I., Watanabe K., Nakazawa H. Impedance analysis on electric double layer capacitor with transmission line model *Journal of Power Sources*. 2007. V. 164. № 1. P. 415-424.
16. Song H. K., Hwang H. Y., Lee K. H., Dao L. H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45. № 14. P. 2241-2257.
17. Endo M., Takeda T., Kim Y. J., Koshiba K., Ishii K. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons *Carbon letters*. 2001. V. 1. № 3-4. P. 117-128.
18. Zheng J. P., Huang J., Jow T. R. The limitations of energy density for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997. V. 144. № 6. P. 2026-2031.
19. Yoo H. D., Jang J. H., Ryu J. H., Park Y., Oh S. M. Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors *Journal of Power Sources*. 2014. V. 267. P. 411-420.
20. Paasch, G., Micka K., Gersdorf P. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes *Electrochimica Acta*. 1993. V. 38. № 18. P. 2653-2662.
21. Randin J. P., Yeager E. Differential capacitance study on the basal plane of stress-annealed pyrolytic graphite *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1972. V. 36. № 2. P. 257-276.
22. Vangari M., Pryor T., Jiang L. Supercapacitors: review of materials and fabrication methods. *Journal of Energy Engineering*. 2012. V. 139. № 2. P. 72-79.

23. Conway B. E., Pell W. G. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2003. V. 7. № 9. P. 637-644.
24. Portet C., Taberna P. L., Simon P., Flahaut E., Laberty-Robert C. High power density electrodes for carbon supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*. 2005. V. 50. № 20. P. 4174-4181.
25. Augustyn V., Simon P., Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*. 2014. V. 7. № 5. P. 1597-1614.
26. Belyakov A. I. Asymmetric electrochemical supercapacitors with aqueous electrolytes. *3<sup>rd</sup> European Symposium on Supercapacitors and Applications*. (Roma, Italy, 2008). Roma, 2008.
27. Conway B. E., Andreas H., Pell W. G. Specific Ion Effects on Double Layer Capacitance of a C-Cloth Electrode Showing Extended Charge Acceptance *Proc. 14<sup>th</sup> international seminar on double layer capacitor and hybrid energy storage devices* (Deerfield Beach, USA, 5-7 December 2004). Deerfield Beach, 2004. P. 155-176.
28. Yu A., Chabot V., Zhang J. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications. CRC press. 2013. 373 p.
29. Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М. Электрохимические конденсаторы *Электрохимия*. 2002. Т. 38. № 9. С. 1043-1061.
30. Yoo H. D., Jang J. H., Ka B. H., Rhee C. K., Oh S. M. Impedance analysis for hydrogen adsorption pseudocapacitance and electrochemically active surface area of Pt electrode. *Langmuir*. 2009. V. 25. № 19. P. 11947-11954.
31. Galizzioli D., Tantardini F., Trasatti S. Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1974. V. 4. № 1. P. 57-67.
32. Conway B. E., Birss V., Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 1997. V. 66. № 1-2. P. 1-14.

33. Rochefort D., Pont A. L. Pseudocapacitive behaviour of RuO<sub>2</sub> in a proton exchange ionic liquid *Electrochemistry communications*. 2006. V. 8. № 9. P. 1539-1543.
34. VanderVen A., Bhattacharya J., Belak A. A. Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds *Accounts of chemical research*. 2012. V. 46. № 5. P. 1216-1225.
35. Коровин Н. В. Интеркаляция в катодные материалы. Электродные потенциалы *Электрохимия*. 1998. Т.34. № 7. С. 748-754.
36. Kim H. S., Cook J. B., Tolbert S. H., Dunn B. The development of pseudocapacitive properties in nanosized-MoO<sub>2</sub>. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. V. 162. № 5. A5083-A5090.
37. Conway B. E. Pseudocapacitance; its Nature and Relation to Double Layer Capacitance of Electrochemical Capacitors *14<sup>th</sup> ISDLC*.
38. Ohzuku T., Ueda A. Phenomenological Expression of Solid-State Redox Potentials of LiCoO<sub>2</sub>, LiCo<sub>1/2</sub>Ni<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub>, and LiNiO<sub>2</sub>. *Insertion Electrodes. Journal of the Electrochemical Society*. 1997. V. 144. № 8. P. 2780-2785.
39. Woolf J. Theory into practice. *Axion Power*. 2006.
40. Seredych M., Hulicova-Jurcakova D., Lu G. Q., Bandosz T. J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. *Carbon*. 2008. V. 46. № 11. P. 1475-1488.
41. Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994. V. 32. № 5. P. 759-769.
42. Lota G., Lota K., Frackowiak E. Nanotubes based composites rich in nitrogen for supercapacitor application. *Electrochemistry communications*. 2007. V. 9. № 7. P. 1828-1832.
43. Sevilla M., Yu L., Zhao L., Ania C. O., Titiric M. M. Surface modification of CNTs with N-doped carbon: an effective way of enhancing their performance in supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014. V. 2. № 4. P. 1049-1055.

44. Fechler N., Fellingner T. P., Antonietti M. “Salt templating”: a simple and sustainable pathway toward highly porous functional carbons from ionic liquids. *Advanced Materials*. 2013. V. 25. № 1. P. 75-79.
45. Liang C., Hong K., Guiochon G. A., Mays J. W., Dai S. Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. V. 43. № 43. P. 5785-5789.
46. Kennedy L. J., Vijaya J. J., Sekaran G. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk. *Materials chemistry and physics*. 2005. V. 91. №. 2-3. P. 471-476.
47. Racine B., Benlahsen M., Zellama K., Bouzerrar R., Kleider J. P., Von Bardeleben J. P. Electronic properties of hydrogenated amorphous carbon film deposited using ECR-RF plasma method. *Diamond Relat. Mater.* 2001. V. 10. P. 200–206.
48. Palinginis K. C., Cohen J. D., Ilie A., Conway N. M. J., Milne W. I. Defect band distributions in hydrogenated tetrahedral amorphous carbon/crystalline silicon heterostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 266. P. 1077-1081.
49. Gamby J., Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F., Chesneau M. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of power sources*. 2001. V. 101. №. 1. P. 109-116.
50. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2007. V. 11. №. 9. P. 1966-2005.
51. Budinova T., Ekinci E., Yardim F., Grimm A., Björnbom E., Minkova V., Goranova M. Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation. *Fuel processing technology*. 2006. V. 87. №. 10. P. 899-905.
52. Yu Z., Tetard L., Zhai L., Thomas J. Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy & Environmental Science*. 2015. V. 8. №. 3. P. 702-730.

53. Brewer L., Lamoreaux R. H. Phase diagrams. *In Molybdenum: Physico-chemical properties of its compounds and alloys*. 1980.
54. Buchanan I., Minelli M., Ashby M. T., King T. J., Enemark J. H., Garner C. D. Crystal structure and spectroscopic studies of  $[\text{MoO}_2(\text{L-Cys-OMe})_2]$ . *Inorganic Chemistry*. 1984. V. 23. №. 4. P. 495-500.
55. Eyert V. Electronic structure calculations for crystalline materials. *Density functional methods: applications in chemistry and materials science*. 1997. P. 233-304.
56. Sorantin P. I., Schwarz K. Chemical bonding in rutile-type compounds. *Inorganic Chemistry*. 1992. V. 31. №. 4. P. 567-576.
57. Liu J., Zhang Z., Pan C., Zhao Y., Su X., Zhou Y., Yu D. Enhanced field emission properties of  $\text{MoO}_2$  nanorods with controllable shape and orientation. *Materials Letters*. 2004. V. 58. №. 29. P. 3812-3815.
58. Camargo A. C., Igualada J. A., Beltrán A., Llusar R., Longo E., Andrés J. An ab initio perturbed ion study of structural properties of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{GeO}_2$  rutile lattices. *Chemical physics*. 1996. V. 212. №. 2-3. P. 381-391.
59. Goodenough J. B. Metallic oxides. *Progress in solid state chemistry*. 1971. V. 5. P. 145-399.
60. Scanlon D. O., Watson G. W., Payne D. J., Atkinson G. R., Egdell R. G., Law D. S. L. Theoretical and experimental study of the electronic structures of  $\text{MoO}_3$  and  $\text{MoO}_2$ . *The Journal of Physical Chemistry*. 2010. V. 114. №. 10. P. 4636-4645.
61. Gulino A., Parker S., Jones F. H., Egdell R. G. Influence of metal-metal bonds on electron spectra of  $\text{MoO}_2$  and  $\text{WO}_2$ . *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1996. V. 92. №. 12. P. 2137-2141.
62. Rogers D. B., Shannon R. D., Sleight A. W., Gillson J. L. Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures. *Inorganic Chemistry*. 1969. V. 8. №. 4 – P. 841-849.

63. Alves L. M. S., Benaion, S. S., Romanelli C. M., dos Santos C. A. M., da Luz M. S., de Lima B. S., Mossaneck R. J. O. Electrical resistivity in non-stoichiometric MoO<sub>2</sub>. *Brazilian Journal of Physics*. 2015. V. 45. № 2. P. 234-237.
64. Mai L., Yang F., Zhao Y., Xu X., Xu L., Hu B., Luo Y., Liu H. Molybdenum Oxide Nanowires: Synthesis and Properties. *Materials Today*. 2011. V. 14. № 7–8. P. 346–353.
65. Han B., Hu Y. H. MoS<sub>2</sub> as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water. *Energy Science & Engineering*. 2016. V. 4 № 5. P. 285-304.
66. Dungey K. E., Curtis M. D., Penner-Hahn, J. E. Structural characterization and thermal stability of MoS<sub>2</sub> intercalation compounds. *Chemistry of Materials*. 1998. V. 10 № 8. P. 2152-2161.
67. Guo X., Yang G., Zhang J., Xu X. Structural, mechanical and electronic properties of in-plane 1T/2H phase interface of MoS<sub>2</sub> heterostructures. *AIP Advances*. 2015. V. 5 № 9. 097174.
68. Toh R. J., Sofer Z., Luxa J., Sedmidubský D., Pumera M. 3R phase of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> out performs the corresponding 2H phase for hydrogen evolution. *Chemical Communications*. 2017. V. 53 № 21. P. 3054-3057.
69. Kumar A., Ahluwalia P. K. A first principle comparative study of electronic and optical properties of 1H–MoS<sub>2</sub> and 2H–MoS<sub>2</sub>. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 135 № 2-3. P. 755-761.
70. Enyashin A. N., Seifert G. Electronic properties of MoS<sub>2</sub> monolayer and related structures. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2014. V. 5. № 4.
71. Ahmad S., Mukherjee S. A comparative study of electronic properties of bulk MoS<sub>2</sub> and its monolayer using DFT technique: application of mechanical strain on MoS<sub>2</sub> monolayer. *Graphene*. 2014. V. 3 № 04. P. 52.
72. McMenamin J. C., Spicer W. E. Photoemission studies of layered transition-metal dichalcogenides: MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*. 1977. V. 16. № 12. P. 5474.



73. Ahmad S., Mukherjee S. A comparative study of electronic properties of bulk MoS<sub>2</sub> and its monolayer using DFT technique: application of mechanical strain on MoS<sub>2</sub> monolayer. *Graphene*. 2014. V. 3 № 04. P. 52.
74. Kadantsev E. S., Hawrylak P. Electronic structure of a single MoS<sub>2</sub> monolayer. *Solid State Communications*. 2012. V. 152. № 10. P. 909-913.
75. Mak K. F., Lee C., Hone J., Shan J., Heinz T. F. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*. 2010. V. 105. № 13. P. 136805.
76. Viršek M., Novak N., Filipič C., Kump P., Remškar M., Kutnjak Z. Transport properties in MoS<sub>2</sub> selective morphology system. *Journal of Applied Physics*. 2012. V. 112. № 10. P. 103710.
77. Ji S., Yang Z., Zhang C., Liu Z., Tjiu W. W., Phang I. Y., Liu T. Exfoliated MoS<sub>2</sub> nanosheets as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*. 2013. V. 109. P. 269-275.
78. Liu Y., Zhao Y., Jiao L., Chen J. A graphene-like MoS<sub>2</sub>/graphene nanocomposite as a high performance anode for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. V. 2. № 32. P. 13109-13115.
79. Imanishi N., Kanamura K., Takehara Z. I. Synthesis of MoS<sub>2</sub> thin film by chemical vapor deposition method and discharge characteristics as a cathode of the lithium secondary battery. *Journal of the Electrochemical Society*. 1992. V. 139. № 8. P. 2082-2087.
80. Rheem Y., Han Y., Lee K. H., Choi S. M., Myung N. V. Synthesis of hierarchical MoO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> nanofibers for electrocatalytic hydrogen evolution. *Nanotechnology*. 2017. V. 28. № 10. P. 105605.
81. Jiang H., Ren D., Wang H., Hu Y., Guo S., Yuan H., Li C. 2D monolayer MoS<sub>2</sub>-carbon interoverlapped superstructure: engineering ideal atomic interface for lithium ion storage. *Advanced Materials*. 2015. V. 27 № 24. P. 3687-3695.
82. Koroteev V. O., Bulusheva L. G., Asanov I. P., Shlyakhova E. V., Vyalikh D. V., Okotrub A. V. Charge transfer in the MoS<sub>2</sub>/carbon nanotube

composite. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. V. 115. № 43. P. 21199-21204.

83. Huang G., Chen T., Chen W., Wang Z., Chang K., Ma L., Lee J. Y. Graphene-Like MoS<sub>2</sub>/Graphene Composites: Cationic Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Reversible Storage of Lithium. *Small*. 2013. V. 9. № 21. P. 3693-3703.

84. Zhou J., Xiao H., Zhou B., Huang F., Zhou S., Xiao W., Wang D. Hierarchical MoS<sub>2</sub>-rGO nanosheets with high MoS<sub>2</sub> loading with enhanced electrocatalytic performance. *Applied Surface Science*. 2015. V. 358. P. 152-158.

85. da Silveira Firmiano E. G., Rabelo A. C., Dalmaschio C. J., Pinheiro A. N., Pereira E C., Schreiner W. H., Leite E. R. Supercapacitor electrodes obtained by directly bonding 2D MoS<sub>2</sub> on reduced graphene oxide. *Advanced Energy Materials*. 2014. V. 4 № 6. P. 1301380.

86. Li X., Zhang C., Xin S., Yang Z., Li Y., Zhang D., Yao P. Facile synthesis of MoS<sub>2</sub>/reduced graphene oxide@polyaniline for high-performance supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*. 2016. V. 8. № 33. P. 21373-21380.

87. Zeng L., Zheng C., Deng C., Ding X., Wei M. MoO<sub>2</sub>-ordered mesoporous carbon nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*. 2013. V. 5. № 6. P. 2182-2187.

88. Bhaskar A., Deepa M., Narasinga Rao T. MoO<sub>2</sub>/multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) hybrid for use as a Li-ion battery anode. *ACS applied materials & interfaces*. 2013. V. 5. № 7. P. 2555-2566.

89. Wang S., Liu B., Zhi G., Xu G., Wang Q., Zhang J. 2D layered mesoporous MoO<sub>2</sub>/rGO composites for high performance anode materials in lithium-ion battery. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. V. 246. P. 14-23.

90. Gao Q., Yang L., Lu X., Mao J., Zhang Y., Wu Y., Tang Y. I. Synthesis, characterization and lithium-storage performance of MoO<sub>2</sub>/carbon hybrid nanowires. *Journal of Materials Chemistry*. 2010. V. 20. № 14. P. 2807-2812.

91. Wang Y., Huang Z., Wang Y. A new approach to synthesize MoO<sub>2</sub>@C for high-rate lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3 № 42. P. 21314-21320.
92. Wang Z., Chen J. S., Zhu T., Madhavi S., Lou X. W. One-pot synthesis of uniform carbon-coated MoO<sub>2</sub> nanospheres for high-rate reversible lithium storage. *Chemical Communications*. 2010. V. 46 № 37. P. 6906-6908.
93. Мерена Р. І., Будзуляк І. М., Мандзюк В. І., Лісовський Р. П., Рачій Б. І., Іванічок Н. Я. Вплив виду електроліту на питому ємність електрохімічних конденсаторів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. V. 12. № 1. P. 236-243.
94. Вольфкович Ю. М., Сердюк Т. М. Электрохимические конденсаторы. *Электрохимия*. 2002. V. 38 № 39. P. 1043-1068.
95. Patent 5754393 US. Electric double layer capacitor and manufacture of polarization electrode. Publ. 07.10.1997.
96. Ramesh S., Bing K. N. Conductivity, mechanical and thermal studies on poly (methyl methacrylate)-based polymer electrolytes complexed with lithium tetraborate and propylene carbonate. *Journal of materials engineering and performance*. 2012. V. 21. № 1. P. 89-94.
97. Liu Z., Wang W., Liu H., Wang T., Qi M. Formation and characterization of titania coatings with cortex-like slots formed on Ti by micro-arc oxidation treatment. *Applied Surface Science*. 2013. V. 266. P. 250-255.
98. Ue M., Ida K., Mori S. Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 1994. V. 141. № 11. P. 2989-2996.
99. Frackowiak E., Lota G., Machnikowski J., Vix-Guterl C., Béguin F. Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content. *Electrochimica Acta*. 2006. V. 51 № 11. P. 2209-2214.
100. Endo M. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons. *Carbon Science*. 2000. V. 1 № 3. P. 91-97.

101. Raccichini R., Varzi A., Passerini S., Scrosati B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature materials*. 2015. V. 14 № 3. P. 271.
102. Chen H., Wang M. Q., Yu Y., Liu H., Lu S. Y., Bao S. J., Xu M. Assembling hollow cobalt sulfide nanocages array on graphene-like manganese dioxide nanosheets for superior electrochemical capacitors. *ACS applied materials & interfaces*. 2017. V. 9 № 40. P. 35040-35047.
103. Huang G., Guo X., Cao X., Tian Q., Sun H. Formation of graphene-like 2D spinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  and its lithium storage properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 695. P. 2937-2944.
104. Chen D., Chen W., Ma L., Ji G., Chang K., Lee J. Y. Graphene-like layered metal dichalcogenide/graphene composites: synthesis and applications in energy storage and conversion. *Materials Today*. 2014. V. 17. № 4. P. 184-193.
105. Compton O. C., Nguyen S. T. Grapheneoxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*. 2010. V. 6 № 6. P. 711-723.
106. Hummers Jr, W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*. 1958. V. 80 № 6. P. 1339-1339.
107. Chen T., Zeng B., Liu J. L., Dong J. H., Liu X. Q., Wu Z., Li, Z. M. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. *Journal of Physics: Conference Series*. 2009. V. 188. № 1. P. 012051.
108. Chen J., Yao B., Li C., Shi G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*. 2013. V. 64. P. 225-229.
109. Hofmann U., Holst R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*. 1939. V. 72. P. 754–771.
110. Ruess G. Über das Graphitoxhydroxyd (graphitoxyd). *Monatsh. Chem*. 1946. V. 76. P. 381–417.
111. Scholz W., Boehm H. P. Untersuchungen am Graphitoxid. *VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids*. 1969. V. 369. P. 327–340.

112. He H., Klinowski J., Forster M., Lerf A. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287. P. 53–56.
113. Szabo T., Berkesi O., Forgo P. et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 11. P. 2740–2749.
114. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
115. Chua C. K., Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews.* 2014. V. 43 № 1. P. 291-312.
116. Acik M., Lee G., Mattevi C., Pirkle A., Wallace R. M., Chhowalla M., Chabal Y. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2011. V. 115. № 40. P. 19761-19781.
117. Chen W., Yan L., Bangal P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon.* 2010. V. 48 № 4. P. 1146-1152.
118. McAllister M. J., Li, J. L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu, J., Aksay, I. A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials.* 2007. V. 19 № 18. P. 4396-4404.
119. deBoer J. H. *The Structure and Properties of Porous Materials.* London, 1958. 68 p.
120. Hill T. L. Corresponding States in Multilayer Step Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry.* 1955. V. 59 № 10. P. 1065-1067.
121. Everett, D. H., Haul L. Moscou, RA Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57 № 4. P. 603-619.
122. Fagerlund G. Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Construction.* 1973. V. 6. № 3. P. 239-245.

123. Lowell S., Shields J., Charalambous G., Manzione, J. Adsorbate cross-sectional area as a function of the BET C constant. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1982. V. 86. № 1. P. 191-195.
124. NOVA operating manual. «Quantachrome Instruments». 2010
125. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Москва. 1982. 632 с.
126. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Том 1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии. 1979. Москва. 384 с.
127. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. Москва. 1963. 380 с.
128. Кузнецова Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ. Иркутск. 2005. 28 с.
129. Штольц А. К., Медведев А. И. Курбатов Л. В. Рентгеновский фазовый анализ. Екатеринбург. 2005. 24 с.
130. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. Москва. 1991. 336 с.
131. de Levie R., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. VI. New York. 1967. 329 p.
132. Raistrick I. D. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices*. NJ. 1992. 297–355 p.
133. Pajkossy T., Wandlowski T., Kolb D. M. Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996. V. 414 № 2. P. 209-220.
134. Motheo A. J., Sadkowski A., Neves R. S. Electrochemical immittance spectroscopy applied to the study of the single crystal gold/aqueous perchloric acid interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997. V. 430. № 1-2. P. 253-262.
135. Kerner Z., Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998. V. 448. № 1. P. 139-142.

136. Gelderman K., Lee L., Donne S. W. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. *Journal of chemical education*. 2007. V. 84 № 4. P. 685.

137. Boukamp B. A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid state ionics*. 1986. V. 20. № 1. P. 31-44.

138. Boukamp, B. A. A package for impedance/admittance data analysis. *Solid State Ionics*. 1986. V. 18. P. 136-140.

139. Morrison S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. New York. 1980. 416 p.

140. Brownson D. A., Banks C. E. *The handbook of graphene electrochemistry*. 2014. London. 208 p.

141. Qu D., Shi H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*. 1998. V. 74. № 1. P. 99-107.

142. Conway B. E., Pell W. G. Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices. *Journal of power sources*. 2002. V. 105. № 2. P. 169-81.

143. Kurzweil P., Frenzel B., Gallay R.. Capacitance characterization methods and ageing behaviour of supercapacitors. *Proc. 15<sup>th</sup> International Seminar On Double Layer Capacitors* (Deerfield Beach, FL., USA, 2005) Deerfield Beach, FL., 2005. P. 14-25.

144. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. *Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ*. Москва. 1984. 348 с.

145. Zhou W., Wang Z. L. *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. New York. 2007. 522 p.

146. Зеер Г. М., Фоменко О. Ю., Ледеява О. Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения. *Journal of Siberian Federal University*. 2009. V. 4. № 2. P. 287-293.

147. Reimer L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. New York. 2013. 528 p.

148. Ji H., Zhao X., Qiao Z., Jung J., Zhu Y., Lu Y., Ruoff R. S. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. *Nature communications*. 2014. V. 5. P. 3317.

149. Borenstein A., Hanna O., Attias R., Luski S., Brousse T., Aurbach D. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. V. 5 № 25. P. 12653-12672.

150. Shen H., Liu E., Xiang X., Huang Z., Tian Y., Wu Y., Xie H. A novel activated carbon for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*. 2012. V. 47. № 3. P. 662-666.

151. Conway B. E., Birss V., Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 1997. V. 66. № 1-2. P. 1-14.

152. Li B., Dai F., Xiao Q., Yang L., Shen J., Zhang C., Cai M. Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor. *Energy & Environmental Science*. 2016. V. 9. № 1. P. 102–106.

153. Gao Z., Liu X., Chang J., Wu D., Xu F., Zhang L., Jiang K. Graphene incorporated, N doped activated carbon as catalytic electrode in redox active electrolyte mediated supercapacitor. *Journal of Power Sources*. 2017. V. 337. P. 25-35.

154. Usachov D., Vilkov O., Grüneis A., Haberer D., Fedorov A., Adamchuk V. K., Vyalikh, D. V. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties. *Nano Letters*. 2011. V. 11. № 12. P. 5401–5407.

155. Chen T., Guo S., Yang J., Xu Y., Sun J., Wei D., Ding W. Nitrogen-Doped Carbon Activated in Situ by Embedded Nickel through the Mott–Schottky Effect for the Oxygen Reduction Reaction. *ChemPhysChem*. 2017. V. 18. № 23. P. 3454-3461.



156. Nykoliuk M. O., Rachiy B. I., Budzulyak I. M., Kachmar A. I. Ultrasonic modification of carbon materials for nelectrochemical capacitors. *International research and practice conference: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2016): materials of conf.* (Lviv, 24-27 August 2016). Lviv, 2016. P. 203.

157. Rachiy B. I., Nykoliuk O. M., Budzulyak I. M., Kachmar A. I. Ultrasonic modification of carbon materials for electrochemical capacitors. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12 P. 79.

158. Ostafiychuk B. K., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Kuzyshyn M. N., Vaschynskyy V. N., Mykyteychuk P. M., Ivanichok N. J., Merena R. I. Adsorption properties of carbon activated with orthophosphoric acid. *ChemPhysTechnolSurf*. 2014. V. 5. № 2. P. 204–209.

159. Sing K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*. 1985. V. 57. № 4. P. 603-619.

160. Volfkovich Y. M., Serdyuk T. N. Electrochemical capacitors. *Elektrokhimiya*. 2002. V. 38. № 9. P. 1043-1068.

161. Ostafiychuk B. K., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Kachmar A. I., Lisovsky R. P., Mandzyuk V. I. Nanoporous carbon as electrode material for electrochemical capacitors. *The 7<sup>th</sup> conference on functional and nanostructured materials (FNMA'17), The 7th international conference of physics of disordered systems (PDS'17): material of conf.* (Lviv & Yaremche, 25-29 September 2017). Lviv & Yaremche, 2017. P. 116.

162. Kachmar A. I., Nykoliuk M. O., Rachiy B. I., Budzulyak I. M., Ilnitsky R. V. The heating temperature influence of activated carbon on the capacitance of electrochemical capacitor. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI): material of conf.* (Yaremche, 15-20 May 2017). Yaremche, 2017. P. 116.

163. Ostafiychuk B. K., Budzulyak I. M., Kachmar A. I., Tadeush O. H., Rachiy B. I., Lisovsky R. P., Merena R. I., Berkeshchuk M. V. Effect of Thermochemical Modification of Activated Carbon Materials on Specific Capacity

of Electrochemical Capacitors *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2018. Vol. 16, N. 2, P. 303.

164. Karnaukhov A P. Adsorption. Texture of disperse and porous materials. Novosibirsk. 1999. 469 p.

165. Kurzweil P. AC Impedance Spectroscopy – a powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources. *The 12<sup>th</sup> International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices* (Deerfield Beach, Florida, USA, 9-11 December 2004) Deerfield Beach, Florida, USA, 2004. V. 14. P. 18–32.

166. Wang H. Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric doublelayer capacitances. *ElectrochimicaActa*. 2012. V. 64. P. 130– 139.

167. Kachmar A. I., Rachiy B. I., Budzuliak I. M. The influence of isothermal annealing on electrochemical properties of carbon materials. *International research and practice conference: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2018): materials of conf.* (Kyiv, 27-30 August, 2018). Kyiv, 2018. P. 391.

168. Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Podyacheva O. Y., Ischenko A. V., Kibis L. S., Boronin A. I., Buryakov T. I. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon*. 2009. V. 47. № 8. P. 1922-1929.

169. Yuan D. S., Zeng J., Chen J., Liu Y. Highly ordered mesoporous carbon synthesized via in situ template for supercapacitors. *International Journal of Electrochemical Science*. 2009. V. 4. № 4. P. 562-570.

170. Sugimoto W., Iwata H., Yokoshima K., Murakami Y., Takasu Y. Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: the origin of large capacitance. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109. № 15. P. 7330-7338.

171. Batalla García B., Feaver A. M., Zhang Q., Champion R. D., Cao G., Fister T. T., Seidler G. T. Effect of pore morphology on the electrochemical properties of electric double layer carbon cryogel supercapacitors. *Journal of Applied Physics*. 2008. V. 104. № 1. P. 014305.

172. Bera B., Chakraborty A., Kar T., Leuaa P., Neergat M. Density of States, Carrier Concentration, and Flat Band Potential Derived from Electrochemical Impedance Measurements of N-Doped Carbon and Their Influence on Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. V. 121. № 38. P. 20850-20856.

173. Lota G., Frackowiak E. Pseudocapacitance effects for enhancement of capacitor performance. *Fuel Cells*. 2010. V. 10. № 5. P. 848-855.

174. Chen W., Fan Z., Gu L., Bao X., Wang C. Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes. *Chemical Communications*. 2010. V. 46. № 22. P. 3905-3907.

175. Nguyen T., Boudard M., Carmezim M. J., Montemor M. F. Layered Ni(OH)<sub>2</sub>-Co(OH)<sub>2</sub> films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors. *Scientific reports*. 2017. V. 7. P. 39980.

176. Saha A., Mondal A., Maiti S., Ghosh S. C., Mahanty S., Panda A. B. A facile method for the synthesis of a C@MoO<sub>2</sub> hollow yolk-shell structure and its electrochemical properties as a faradaic electrode. *Materials Chemistry Frontiers*. V. 1. № 8. P. 1585-1593.

177. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Bieloshapka I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2014. V. 195. P. 145-154.

178. Alothman Z. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*. 2012. V. 5. № 12. P. 2874-2902.

179. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва. 1984. 310 с.

180. Labani M. M., Rezaee R., Saedi A., Al Hinai A. Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2013. V. 112. P. 7-16.

181. Zhang Y., Shao D., Yan J., Jia X., Li Y., Yu P., Zhang T. The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations. *Journal of Natural Gas Geoscience*. 2016. V. 1. № 3. P. 213-220.

182. Olivier J. P., Conklin W., Szombathely M. V. Determination of pore size distribution from density functional theory: a comparison of nitrogen and argon results. *In Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994. V. 87, P. 81-89.

183. Yaul A. R., Dhande V. V., Aswar A. Synthesis, characterization, electrical and biological studies of VO (IV), MoO<sub>2</sub> (VI), WO<sub>2</sub> (VI), Th (IV) and UO<sub>2</sub> (VI) complexes with hydrazine ligand. *Rev. Roum. Chim.* 2010. V. 55. № 9. P. 537-542.

184. Jonscher A. K. Universal relaxation law: a sequel to Dielectric relaxation in solids. London. 1996. 415 p.

185. Chakraborty T., Yadav R., Elizabeth S., Bhat H. L. Evolution of Jahn–Teller distortion, transport and dielectric properties with doping in perovskite NdFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1) compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. V. 18. № 7. P. 5316-5323.

186. Pu E., Liu D., Ren P., Zhou W., Tang D., Xiang B., Miao J. Ultrathin MoO<sub>2</sub> nanosheets with good thermal stability and high conductivity. *AIP Advances*. 2017. V. 7. № 2. P. 025015.

187. Ben-Dor L., Shimony Y. Crystal structure, magnetic susceptibility and electrical conductivity of pure and NiO-doped MoO<sub>2</sub> and WO<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin*. 1974. V. 9. № 6. P. 837-844.

188. Smith N. V. Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity. *Physical Review B*. 2001. V. 64. № 15. P. 155106.

189. Hövel M. Electrodynamics of ultrathin gold film at the insulator-to-metal transition. *Thin Solid Films*. 2011. V. 519. P. 2955–2958.

190. Chakraborty K., Chakrabarty S., Pal T., Ghosh S. Synergistic effect of zinc selenide–reduced graphene oxide towards enhanced solar light-responsive

photocurrent generation and photocatalytic 4-nitrophenol degradation. *New Journal of Chemistry*. 2017. V. 41 № 11. P. 4662-4671.

191. Lu Q. L., Zhao S. X., Chen C. K., Wang X., Deng Y. F., Nan C. W. A novel pseudocapacitance mechanism of elm seed-like mesoporous  $\text{MoO}_{3-x}$  nanosheets as electrodes for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. V. 4 № 38. P. 14560-14566.

192. Li B. B., Liang Y. Q., Yang X. J., Cui Z. D., Qiao S. Z., Zhu S. L., Yin K.  $\text{MoO}_2$ -CoO coupled with a macroporous carbon hybrid electrocatalyst for highly efficient oxygen evolution. *Nanoscale*. 2015. V. 7. № 40. P. 16704-16714.

193. Chen A., Li C., Tang R., Yin L., Qi Y.  $\text{MoO}_2$ -ordered mesoporous carbon hybrids as anode materials with highly improved rate capability and reversible capacity for lithium-ion battery. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. V. 15. № 32. P. 13601-13610.

194. Rajeswari J., Kishore P. S., Viswanathan B., Varadarajan T. K. One-dimensional  $\text{MoO}_2$  nanorods for supercapacitor applications. *Electrochemistry Communications*. 2009. V. 11. № 3. P. 572-575.

195. Li X., Shao J., Li J., Zhang L., Qu Q., Zheng H. Ordered mesoporous  $\text{MoO}_2$  as a high-performance anode material for aqueous supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2013. V. 237. P. 80-83.

196. Hemiya O. M., Yablun L. S., Budzulyak I. M., Budzulyak S. I., Morushko O. V., Kachmar A. I. Electrochemical Properties of Nanocomposite Nanoporous Carbon/Nickel Hydroxide. *Journal of nano- and electronic physics*. 2016. Vol. 8 No 4(2), P. 04074-04079-5.

197. Sankar K. V., Selvan R. K. Improved electrochemical performances of reduced graphene oxide based supercapacitor using redox additive electrolyte. *Carbon*. 2015. V. 90. P. 260-273.

198. Yablun L. S., Budzulyak I. M., Morushko O. V., Ilnytsky R. V., Hemiya O. M., Kachmar A. I. Formation and properties of  $\text{MoS}_2/\text{C}$  composite for Lithium Current Sources. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. Vol. 15, N. 4. P. 741-755.

199. Boychuk V. M., Shyyko L. O., Kotsyubynsky V. O., Kachmar A. I. Structure and Morphology of MoS<sub>2</sub>/Carbon Nanocomposite Materials. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, N. 1, P. 63-68.
200. Ghorbani M., Abdizadeh H., Golobostanfard M. R. Reduction of graphene oxide via modified hydrothermal method. *Procedia Materials Science*. 2015. V. 11. P. 326-330.
201. Fu C., Zhao G., Zhang H., Li S. Evaluation and characterization of reduced graphene oxide nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. № 5. P. 6269-6280.
202. Park S., An J., Potts J. R., Velamakanni A., Murali S., Ruoff R. S. Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon*. 2011. V. 49. № 9. P. 3019-3023.
203. Wang K., Zhang L. Synthesis of ordered mesoporous carbon and its electrochemical performances. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013. V. 8. № 2. P. 2892-2897.
204. Schönfeld B., Huang J. J., Moss S. C. Anisotropic mean-square displacements (MSD) in single-crystals of 2H-and 3R-MoS<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 1983. V. 39. № 4. P. 404-407.
205. Zappa D. Molybdenum dichalcogenides for environmental chemical sensing. *Materials*. 2017. V. 10. № 12. P. 1418.
206. Ma L., Huang G., Chen W., Wang Z., Ye J., Li H., Lee J. Y. Cationic surfactant-assisted hydrothermal synthesis of few-layer molybdenum disulfide/graphene composites: Microstructure and electrochemical lithium storage. *Journal of Power Sources*. 2014. V. 264. P. 262-271.

## ДОДАТКИ

### Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Hemiy O. M., Yablon L. S., Budzulyak I. M., Budzulyak S. I., Morushko O. V., Kachmar A. I. Electrochemical Properties of Nanocomposite Nanoporous Carbon/Nickel Hydroxide. *Journal of nano- and electronic physics*. 2016. Vol. 8 No 4(2), P. 04074-04079-5.
2. Rachiy B. I., Nykoliuk O. M., Budzulyak I. M., Kachmar A. I.. Ultrasonic modification of carbon materials for electrochemical capacitors. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12 P. 79.
3. Yablon L. S., Budzulyak I. M., Morushko O. V., Ilnythky R. V., Hemiy O. M., Kachmar A. I.. Formation and properties of MoS<sub>2</sub>/C composite for Lithium Current Sources. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. Vol. 15, N. 4. P. 741-755.
4. Ostafiychuk B. K., Budzulyak I. M., Kachmar A. I., Tadeush O. H., Rachiy B. I., Lisovsky R. P., Merena R. I., Berkeshchuk M. V. Effect of Thermochemical Modification of Activated Carbon Materials on Specific Capacity of Electrochemical Capacitors *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2018. Vol. 16, N. 2, P. 303.
5. Boychuk V. M., Shyyko L. O., Kotsyubynsky V. O., Kachmar A. I. Structure and Morphology of MoS<sub>2</sub>/Carbon Nanocomposite Materials. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, N. 1, P. 63-68.
6. Nykoliuk M. O., Rachiy B. I., Budzulyak I. M., Kachmar A. I. Ultrasonic modification of carbon materials for nelectrochemical capacitors. *International research and practice conference: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2016): materials of conf.* (Lviv, 24-27 August 2016). Lviv, 2016. P. 203.
7. Ostafiychuk B. K., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Kachmar A. I., Lisovsky R. P., Mandzyuk V. I. Nanoporus carbon as electrode material for electrochemical capacitors. *The 7<sup>th</sup> conference on functional and nanostructured materials (FNMA'17), The 7<sup>th</sup> international conference of physics of disordered*

*systems (PDS'17)*: material of conf. (Lviv & Yaremche, 25-29 September 2017). Lviv & Yaremche, 2017. P. 116.

8. Kachmar A. I., Nykoliuk M. O., Rachiy B. I., Budzulyak I. M., Ilnitsky R. V. The heating temperature influence of activated carbon on the capacitance of electrochemical capacitor. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)*: material of conf. (Yaremche, 15-20 May 2017). Yaremche, 2017. P. 116.

9. Kachmar A. I., Rachiy B. I., Budzuliak I. M. The influence of isothermal annealing on electrochemical properties of carbon materials. *International research and practice conference: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2018)*: materials of conf. (Kyiv, 27-30 August, 2018). Kyiv, 2018. P. 391.

### **Відомості про апробацію результатів дисертації**

- International research and practice conference «Nanotechnology And Nanomaterials «NANO-2016» (Lviv, Ukraine, 2016);
- The 7<sup>th</sup> conference on functional and nanostructured materials (FNMA'17), The 7th international conference of physics of disordered systems (PDS'17) (Lviv & Yaremche, Ukraine, 2017).
- International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI) (Yaremche, Ukraine, 2017).
- International research and practice conference: Nanotechnology And Nanomaterials «NANO-2018» (Kyiv, Ukraine, 2018).