

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Старчук Юрій Юрійович

УДК 544.6.018.2:544.653.2/3[546.74+661.878]

ДИСЕРТАЦІЯ
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ФІЗИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТУ NiWO₄/C

10 – Природничі науки

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового
ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Ю.Ю.Старчук

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

АНОТАЦІЯ

Старчук Ю.Ю. Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокompозиту NiWO_4/C . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2023.

Результатом дисертаційної роботи є встановлення закономірностей впливу синтезу та модифікації матеріалів на їхні структурно-морфологічні, фізичні та питомі електрохімічні характеристики.

У першому розділі дисертації проведено критичний аналіз літературних джерел, описано класифікацію пристроїв накопичення енергії, їхні характеристики, переваги та недоліки. Також розглянуто вибір оптимальних електродних матеріалів для цих пристроїв. Описано механізми накопичення енергії в таких пристроях, зокрема накопичення енергії подвійним електричним шаром (ПЕШ) та внаслідок швидких фарадеївських реакцій. Розглянуто різні класи електродних матеріалів, які застосовуються в пристроях накопичення енергії, зокрема перспективи використання вуглецевих матеріалів в пристроях накопичення енергії. Також розглянуто перспективи використання вольфраму нікелю, як електродного матеріалу для пристроїв накопичення енергії у складі композиту $\text{NiWO}_4/$ пористий вуглецевий матеріал (ПВМ).

В другому розділі дисертації розглянуто експериментальні методи дослідження матеріалів. Для кожного методу наведено його теоретичні основи, принцип дії та характеристики обладнання, які використовувалися під час експериментальних досліджень. Розглянуто такі методи: X-променева дифрактометрія (дозволяє визначити фазовий склад, структурні особливості, параметри елементарної комірки, розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) матеріалів; адсорбційна порометрія (дозволяє вимірювати питому площу поверхні, тип пор та розподіл пор за розмірами за допомогою адсорбції-десорбції газу на поверхні матеріалу); імпедансна спектроскопія (аналізує частотну залежність питомої провідності матеріалу, виявляє домінуючі механізми

перенесення заряду); раманівська спектроскопія (дає змогу визначити структурні характеристики матеріалів за їхніми спектрами, зокрема положення, ширину та інтенсивність певних піків); потенціодинамічний та гальваностатичний методи дослідження (дозволяють визначити питому ємність матеріалу за його циклами зарядки-розрядки, механізми накопичення енергії та співвідношення електростатичної та фарадеївської складових ємностей).

У третьому розділі описано методики отримання вольфрамату нікелю та пористих вуглецевих матеріалів. Для отримання вольфрамату нікелю було використано два методи синтезу: метод співосадження та гідротермальний метод синтезу з використанням поверхнево-активної речовини (ПАР). За допомогою X-променевої дифрактометрії встановлено, що отримані матеріали є аморфними. Отриманий вольфрамат нікелю додатково піддавався термічному відпалу за температури в інтервалі 860-890 К. Після відпалу матеріал кристалізувався, що підтверджує X-променева дифрактометрія. Дифракційні піки, що присутні на дифрактограмі, відповідають вольфрамату нікелю з бази даних кристалічних структур. Вольфрамат нікелю, отриманий методом співосадження, мав кращі питомі електрохімічні характеристики, тому він додатково піддавався лазерному опроміненню, ультразвуковій модифікації та сумісній дії ультразвукової та лазерної модифікацій. Хімічний склад отриманого методом співосадження NiWO_4 та модифікованого лазером NiWO_4 уточнювали за допомогою X-променевого флуоресцентного (ПФА) аналізу. ПФА аналіз показав, що відсотковий склад елементів (Ni, W, O) після лазерного опромінення не змінився. Проведені порометричні дослідження шляхом аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту для NiWO_4 , отриманого методом співосадження та після ультразвукової і лазерної модифікацій. Ультразвукова модифікація сприяє збільшенню кількості пор та появи пор розмірами 3-4 нм та 24-27 нм. Ці мікропори утворюються на стику частинок матеріалу. При цьому, загальний об'єм пор зростає на 46%, що позитивно впливає на електрохімічні властивості. Для NiWO_4 отримано раманівські спектри (спектри комбінаційного розсіювання КРС). Для NiWO_4 отриманого методом співосадження спостерігається одна смуга при 955 cm^{-1} ,

наявність якої пояснюється подвійними зв'язками W=O (вольфрам–кисень) на поверхні частинок. Ймовірною причиною спостережуваної інтенсивної моди є ефекти поверхневої реконструкції, які пов'язані з впливом Лапласівського тиску, що може бути опосередкованим свідченням слабкої агрегації частинок, як у вихідному матеріалі, так і в матеріалі після лазерної та ультразвукової обробок. Відпал призводить до зміни структурного впорядкування в приповерхневій зоні наночастинок вольфрамату нікелю, що відображається на раман спектрах.

Вуглецеві матеріали були отримані з фенолформальдегідних смол (ФС) та рослинної сировини (РС) шляхом карбонізації та активації гідроксидом калію.

Проведено порометричні дослідження вуглецевого матеріалу (ФС) методом адсорбції/десорбції азоту та визначено питому площу поверхні, яка становить 1200-1300 м²/г, залежно від вихідного матеріалу, з якого був отриманий пористий вуглецевий матеріал.

Отриманий нанопористий вуглецевий матеріал із РС піддавався багаторазовій термохімічній активації. Досліджено вплив багаторазової хімічної активації на морфологію, пористу структуру та електрохімічні властивості цього матеріалу. Результати дослідження показують, що нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), хімічно активований 4-5 разів, має найбільшу питому площу поверхні ($S_{\text{ВЕТ}} = 1286 \text{ м}^2/\text{г}$) та розвинену систему пор і відповідний розподіл пор за розмірами.

У четвертому розділі дисертації описано електрохімічні дослідження отриманих матеріалів та сформовано гібридні суперконденсатори на їхній основі.

Досліджено електрохімічні властивості НВМ, NiWO₄ та композитів на їх основі потенціодинамічним, гальваностатичним та імпедансним методами. Багаторазова хімічна активація покращує питомі електрохімічні характеристики вуглецевого матеріалу (РС), а саме: максимальне значення питомої ємності при струмах розряду 1 мА сягає 183 Ф/г, і цей показник є вдвічі вищим, ніж для одноразово активованого вуглецевого матеріалу.

Досліджено електрохімічні властивості NiWO₄, отриманого методом співосадження та гідротермальним методом з використанням ПАР. Питома

ємність при швидкості сканування 1 мВ/с для NiWO_4 отриманого методом співосадження становить 102 Ф/г. Дане значення в декілька разів перевищує аналогічне для NiWO_4 , отриманого гідротермальним методом з використанням ПАР. Термічний відпал отриманих матеріалів призвів до зменшення питомої ємності. Спостерігається падіння величини ємності, яке пов'язане з кристалізацією структури та зменшенням питомої площі матеріалу, яка доступна для електрохімічних реакцій. Дані значення питомих ємностей є надто малими для доцільності використання термічно відпаленого NiWO_4 в якості електродів для суперконденсаторів.

NiWO_4 , отриманий методом співосадження, піддавали дії ультразвукової та лазерної модифікацій. Результати показують, що NiWO_4 , підданий лазерному опроміненню, протягом 180 с показав вищі питомі характеристики, аніж вихідний матеріал. А саме, при струмі розряду 1 мА у NiWO_4 питома ємність відповідних пристроїв сягає 153 Ф/г, і це значення на 48% вище, ніж у вихідного матеріалу. Більш високі питомі характеристики модифікованого лазером NiWO_4 обумовлені здатністю матеріалу краще взаємодіяти з йонами електроліту за рахунок проходження швидких окисно-відновних реакцій і ємності подвійного електричного шару, що підтверджено імпедансними дослідженнями.

Результати дослідження показують, що модифікований ультразвуком NiWO_4 та підданий лазерному опроміненню протягом 420 с має найбільшу ємність 520 Ф/г при струмі розряду 1 мА. Дане значення ємності є вищим у 2.5 разів, аніж для модифікованого ультразвуком NiWO_4 , та у 3.4 разів вищим, аніж для NiWO_4 , отриманого методом співосадження. Підвищення ємності модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням NiWO_4 є результатом стимулювання швидких окисно-відновних реакцій, що підтверджується імпедансними дослідженнями. На основі отриманих матеріалів було сформовано композити NiWO_4/C . Найбільшого значення ємність досягала, коли співвідношення між компонентами композиту NiWO_4/C становило 80:20. Апробовано використання даних матеріалів, як електродів гібридних суперконденсаторів (ГК), в якості аноду та катоду відповідно. Сформовано

гібридну електрохімічну систему типу НВМ/КОН/ NiWO_4 /С. Використання такої системи дозволяє підвищити робочий діапазон напруги ГК на основі водних електролітів з 0-1 В до 0,6-1,6 В, а отже й підвищити енергетичні характеристики одиначної комірки більше, ніж удвічі. Було здійснено розділення ємності на ПЕШ та фарадеївську складові шляхом аналізу залежності ємностей від швидкості сканування. Відношення складових даних ємностей становить 25% і 75% відповідно.

Ключові слова: Пористий вуглецевий матеріал, вольфрамат нікелю, фарадеївські редокс-реакції, водний електроліт, лазерне опромінення, ультразвукова модифікація, хімічна активація, імпедансна спектроскопія, питома ємність, пристрої збереження електрохімічної енергії, гібридні електрохімічні суперконденсатори, раманівська спектроскопія.

SUMMARY

Starchuk Yu.Yu. Synthesis, structure, physical and electrochemical properties of NiWO_4/C nanocomposite. – Qualifying Scientific Work on the Rights of Manuscript.

Dissertation for Obtaining the Degree of Doctor of Philosophy, Specialization 105 – Applied Physics and Nanomaterials. – Vasyl Stepanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2023.

The result of the dissertation work is the establishment of regularities of influence of synthesis and modification of materials on their structural-morphological, physical and specific electrochemical characteristics.

In the first chapter of the dissertation provides a critical analysis of literary sources, describes the classification of energy storage devices, their characteristics, advantages and disadvantages. The optimal electrode materials for these devices are also considered. The mechanisms of energy storage in such devices are described, including energy storage by a double electric layer (DEL) and due to fast Faraday reactions. Various classes of electrode materials used in energy storage devices are considered, in particular, the prospects for using carbon materials in energy storage devices. The

prospects for using nickel tungstate as an electrode material for energy storage devices in the composition of NiWO₄ / porous carbon material are also considered.

The second chapter of the dissertation deals with experimental methods of materials research. For each method, its theoretical basis, principle of operation and characteristics of the equipment used during experimental studies are given. The following methods were considered: X-ray diffractometry (allows to determine the phase composition, structural features, parameters of the unit cell, the size of the regions of coherent scattering) of materials; adsorption porometry (allows to measure the specific surface area, type of pores and size distribution of pores by means of gas adsorption-desorption on the surface of the material); Impedance spectroscopy (analyzes the frequency dependence of the specific conductivity of the material, reveals the dominant charge transfer mechanisms); Raman spectroscopy (makes it possible to determine the structural characteristics of materials by their spectra, in particular the position, width and intensity of certain peaks); Potentiodynamic and galvanostatic methods of research (allow to determine the specific capacity of the material based on its charge-discharge cycles, mechanisms of energy accumulation and the ratio of electrostatic and Faraday component capacities);

The third chapter describes methods of obtaining nickel tungstate and porous carbon materials. Two methods were used to obtain nickel tungstate: the coprecipitation method and the hydrothermal synthesis method using surface-active substances (surfactants). Using X-ray diffractometry, it was established that the materials obtained are amorphous. The resulting nickel tungstate was additionally subjected to thermal annealing at temperatures in the range of 860-890 K. After annealing, the material crystallized, which was confirmed by X-ray diffractometry. Diffraction peaks present in the diffraction pattern correspond to nickel tungstate from the database of crystal structures. The nickel tungstate obtained by coprecipitation had better specific electrochemical characteristics, so it was additionally subjected to laser irradiation, ultrasonic modification, and the combined effect of ultrasonic and laser modifications. The chemical composition of NiWO₄ obtained by coprecipitation and after laser-modified NiWO₄ was determined using X-ray fluorescence analysis. X-ray fluorescence

analysis showed that the percentage composition of elements (Ni, W, O) did not change after laser irradiation. Porometric studies were carried out by analyzing nitrogen adsorption/desorption isotherms for NiWO₄ obtained by coprecipitation and after laser and ultrasonic modifications. Ultrasonic modification contributes to increase the number of pores with sizes of 3-4 nm and 24-27 nm. These micropores are formed at the junction of material particles. At the same time, the total pore volume increases by 46%, which positively affects the electrochemical properties. Raman spectra were obtained for NiWO₄. For NiWO₄ obtained by coprecipitation, one band is observed at 955 cm⁻¹, the presence of which is explained by double bonds W=O (tungsten–oxygen) on the surface of the particles. The probable cause of the observed intense mode is the surface reconstruction effects, which are related to the influence of the Laplacian pressure, which may be an indirect indication of the weak aggregation of particles, both in the original material and in the material after laser and ultrasonic modification. Annealing leads to a change in the structural arrangement in the near-surface zone of nickel tungstate nanoparticles, which is reflected in Raman spectra.

Carbon materials were obtained from phenol-formaldehyde resins (PF) and plant materials (PM) by carbonization and activation with potassium hydroxide.

Porometric studies of carbon material (CM) by the method of nitrogen adsorption/desorption was carried out and the specific surface area was determined, which is 1200-1300 m²/g, depending on the source material from which the porous carbon material was obtained.

The obtained nanoporous carbon material with PM was subjected to repeated thermochemical activation. The effect of repeated chemical activation on the morphology, porous structure, and electrochemical properties of this material was investigated. The results of the study show that the nanoporous carbon material (NCM), chemically activated 4-5 times, has the largest specific surface area ($S_{\text{BET}} = 1286 \text{ m}^2/\text{g}$) and a developed pore system and corresponding pore size distribution.

In the fourth chapter of the dissertation, electrochemical studies of the obtained materials are described and hybrid supercapacitors are formed on their basis.

Electrochemical properties of NCM and NiWO₄ were studied by potentiodynamic, galvanostatic and impedance methods. Repeated chemical activation improves the specific electrochemical characteristics of the carbon material (PM), namely: the maximum value of the specific capacitance at 1 mA discharge currents is 183 F/g, which is twice that of the one-time activated carbon material.

The electrochemical properties of NiWO₄ obtained by coprecipitation and hydrothermal methods using surfactants were studied. The specific capacitance at a scanning speed of 1 mV/s for NiWO₄ obtained by the coprecipitation method, is 102 F/g. This value is several times higher than that for NiWO₄ obtained by the hydrothermal method using surfactants. Thermal annealing of the obtained materials led to a decrease in specific capacity. A drop in the capacity is observed, which is associated with the crystallization of the structure and a decrease in the specific area of the material that is available for electrochemical reactions. These values of specific capacities are too small for the expediency of using thermochemically annealed NiWO₄ as electrodes for supercapacitors.

NiWO₄ obtained by coprecipitation was subjected to ultrasonic and laser modifications. The results show that NiWO₄ exposed to laser irradiation for 180 s showed higher specific characteristics than the original material. Namely, at a discharge current of 1 mA in NiWO₄, the specific capacity of the corresponding devices reaches 153 F/g, and this value is 48% higher than that of the original material. The higher specific characteristics of laser-modified NiWO₄ are due to the ability of the material to better interact with the ions of the electrolyte due to rapid redox reactions and the capacity of the electric double layer, which is confirmed by impedance studies.

The results of the study show that NiWO₄ modified by ultrasonic and subjected to laser irradiation for 420 s has the highest capacity of 520 F/g at a discharge current of 1 mA. This capacitance value is 2.5 times higher than that of ultrasonically modified NiWO₄ and 3.4 times higher than that of NiWO₄ obtained by coprecipitation. The increase in capacity of NiWO₄ modified by ultrasonic and laser irradiation is the result of stimulation of fast redox reactions, which is confirmed by impedance studies. NiWO₄/C composites were formed on the basis of the obtained materials. The capacity

reached its highest value when the ratio between the components of the NiWO₄/C composite was 80:20. The use of these materials as electrodes of hybrid supercapacitors (HS) as anode and cathode, respectively, was tested. A hybrid electrochemical system of the NCM/KOH/ NiWO₄/C type was formed. The use of such a system makes it possible to increase the working voltage range of HS based on aqueous electrolytes from 0-1 V to 0.6-1.6 V, and therefore to increase the energy characteristics of the unit cell more than twice. Separation of capacitance into DEL and Faraday components was carried out by analyzing the dependence of capacitance on scanning speed. The ratio of the components of these capacities is 25% and 75%, respectively.

Keywords: Porous carbon material, nickel tungstate, Faradaic redox reactions, Aqueous electrolyte, Laser irradiation, Ultrasonic modification, Chemical activation, Impedance Spectroscopy, Specific capacitance, Electrochemical energy storage devices, Hybrid electrochemical supercapacitors, Raman spectroscopy.

Перелік основних публікацій за темою дисертаційного дослідження

1. Rachiy B.I., Starchuk Yu.Yu., Kolkovskyy P.I., Budzulyak I.M., Yablon L.S., Kotsyubynsky V.O., Morushko O.V., Khemiy O.M. Accumulation of Charge Mechanisms in Electrochemical Systems Based on Carbon and Nickel Tungstate. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020. Vol.56, No.6. P. 697-703.

DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375520060149>

URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85098445801&partnerID=MN8TOARS>

2. Budzulyak I.M., Khemii O.M., Morushko O.V., Popovych D.I., Starchuk Yu., Yablon L.S. Electrochemical Properties of β -Hydroxide Nickel/Carbon Composites. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2019. Vol. 17, Iss. 4. P. 689-700.

DOI: <https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.689>

URL: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85097210577&partnerID=MN8TOARS>

3. Starchuk Yu.Yu., Rachiy B.I., Budzulyak I.M., Kolkovskyy P.I., Ivanichok N.Ya. Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed Based on Nanoporous Carbon and Nickel Tungstate. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol. 13, No 6. P. 06021.

DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.13\(6\).06021](https://doi.org/10.21272/jnep.13(6).06021)

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85123515220&origin=resultslist&sort=plf-f>

4. Starchuk Yu., Popovych O., Rachiy B., Budzulyak I. Structure and Electrochemical Properties of Laser-Modified NiWO₄. *Journal of Nano Research*. 2022. Vol. 73, P. 51-57.

DOI: <https://doi.org/10.4028/p-zsl471>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85130617421&origin=resultslist&sort=plf-f/>

5. Starchuk Yu., Ivanichok N., Budzulyak I., Sklepova S-V, Popovych O., Kolkovskyy P. Electrochemical properties of nanoporous carbon material subjected to

multiple chemical activation. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2022. Vol. 30, Iss. 9. P. 936-941.

DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2022.2043285>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85125697198&origin=resultslist&sort=plf-f>

6. Starchuk Yu., Budzulyak I., Popovych O., Rachiy B., Yablon L. Electrochemical behavior of NiWO₄ modified by ultrasonic and laser irradiation. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2023. Vol. 31, Iss. 5. P.459-463.

DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2023.2179039>

URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85148355987&origin=resultslist&sort=plf-f>

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРИСТРОЇВ НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ.....	20
1.1. Типи пристроїв накопичення енергії та їхня класифікація	20
1.2. Принцип роботи суперконденсаторів та механізми накопичення заряду	23
1.3. Розрахунок ємностей.....	35
1.4. Використання вуглецевих матеріалів в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів	37
1.5. Отримання та перспективи використання оксидів перехідних металів у пристроях накопичення електричної енергії	39
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОТРИМАНИХ МАТЕРІАЛІВ	47
2.1. Дослідження кристалічної структури матеріалів за допомогою X- променевого аналізу.....	47
2.2. Використання X-променевої флуоресцентної спектроскопії для визначення елементного складу речовини	50
2.3. Диференціальний термічний та термогравіметричний аналіз	52
2.4. Метод адсорбційної порометрії	56
2.5. Метод раманівської спектроскопії	64
2.6. Імпедансна спектроскопія	68
2.7. Потенціодинамічні та гальваностатичні методи дослідження	74
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ І ВОЛЬФРАМАТУ НІКЕЛЮ ЯК СКЛАДОВИХ КОМПОЗИТУ ДЛЯ ПРИСТРОЇВ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ	78

3.1. Отримання вольфрамату нікелю	78
3.2. Структура отриманих матеріалів $NiWO_4$	79
3.3. Раман-спектроскопія вольфрамату нікелю	84
3.4. Термогравіметричний аналіз отриманих матеріалів вольфрамату нікелю	86
3.5. Синтез та дослідження нанопористих вуглецевих матеріалів (НВМ), отриманих зі фенолформальдегідних смол (ФС)	87
3.6. Синтез та морфологія нанопористих вуглецевих матеріалів (НВМ), отриманих з рослинної сировини (РС).....	89
3.7. Морфологія отриманих модифікованих вуглецевих матеріалів.....	90
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТУ НІКЕЛЮ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ, ЇХНЄ ВИКОРИСТАННЯ В ЯКОСТІ ГІБРИДНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ.....	95
4.1. Потенціодинамічні та гальваностатичні дослідження НВМ в трьохелектродній комірці	95
4.2. Електрохімічні дослідження $NiWO_4$, отриманого методом співосадження	100
4.3. Електрохімічні дослідження лазерно-опроміненого $NiWO_4$	104
4.4. Електрохімічні дослідження модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням вольфрамату нікелю	110
4.5. Електрохімічні дослідження вольфрамату нікелю, отриманого гідротермальним методом за участю поверхнево-активної речовини.....	118
4.6. Композити $NiWO_4/C$	122
4.7. Симетричні та гібридні суперконденсатори	124
ВИСНОВКИ	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	137

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ПЕШ – подвійний електричний шар;
ПАР – поверхнево активна речовина;
ЕК – електрохімічний конденсатор;
ОКР – область когерентного розсіювання;
ЕІС – електрохімічна імпедансна спектроскопія;
СФЕ – сталий фазовий елемент;
ГК – гібридний конденсатор;
ФС – фенолформальдегідні смоли;
РС – рослинна сировина;
НВМ – нанопористий вуглецевий матеріал;
ПВМ – пористі вуглецеві матеріали;
ДТА – диференціальний термічний аналіз;
ДТГ – деривативна термогравіметрія;
ТГ – термогравіметричний аналіз;
ЦВА – циклічні вольтамперограми;
КРС – комбінаційне розсіювання світла (раманівська спектроскопія);

ВСТУП

Актуальність теми. В наші дні значні наукові зусилля спрямовані на розвиток екологічно чистих та ефективних пристроїв накопичення електричної енергії. Серед таких пристроїв суперконденсатори привертають велику увагу завдяки високій питомій потужності, тривалій циклічній стабільності, широкому діапазону робочих температур, екологічності та безпеці використання. Найпоширенішим матеріалом для виготовлення електродів суперконденсаторів є вуглецевий матеріал. Нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ) набув широкої популярності через низьку вартість, простоту отримання та універсальність існуючих форм (піна, порошки, композити, моноліти, фольга). Суперконденсатори на основі вуглецевих матеріалів працюють за принципом заряду/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). Саме тому, для ефективного заряджання ПЕШ потрібні матеріали з великою питомою площею поверхні та розміром пор, адаптованих до розміру йонів, що є визначальним для продуктивності електрохімічних конденсаторів (ЕК). Незважаючи на велику питому площу поверхні вуглецевих матеріалів, величина заряду, що накопичується в ПЕШ є недостатньо великою, що в свою чергу обмежує питому ємність та густину енергії готового пристрою. Одним зі шляхів збільшення густини енергії ЕК є формування гібридних суперконденсаторів, в яких позитивні та негативні електроди формуються із матеріалів з різними механізмами накопичення електричного заряду, завдяки чому відбувається розширення діапазону робочої напруги. Зростання напруги одиничної комірки призводить до значного підвищення її питомої енергії, а використання НВМ – до зростання питомої потужності пристрою. Широкого використання в якості електродів суперконденсаторів набули наноструктурні оксиди та гідроксиди перехідних металів, які дозволяють отримати вищі питомі характеристики пристроїв накопичення енергії. Однак практичне застосування оксидів металів обмежене їхньою низькою електропровідністю. Для збільшення електропровідності перспективним є формування композитів на основі оксидів перехідних металів та вуглецевих матеріалів. Тому, синтез та різноманітна модифікація (лазерна,

ультразвукова, термохімічна) мають важливе практичне значення для отримання оптимальних характеристик даних матеріалів у їхньому наступному застосуванні. Для модифікації наявних матеріалів застосовують ультразвук, лазерне опромінення, термічну та хімічну дії. Зокрема, відомо, що лазерне опромінення призводить до переведення системи у стабільніший енергетичний стан, що істотно впливає на електрохімічні властивості. Шляхом зміни параметрів лазерного опромінення (енергії, тривалості імпульсу, довжини хвилі) виникає можливість отримати матеріал з наперед заданими характеристиками. Однак, механізм взаємодії лазерного опромінення з матеріалами різної структури до кінця не з'ясований, тому використання лазерного опромінення для модифікації матеріалів є перспективним та актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства та новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Мета і завдання роботи: встановлення закономірностей впливу синтезу та модифікації матеріалів на їхні структурно-морфологічні, фізичні та питомі електрохімічні характеристики. При цьому, для досягнення поставленої мети розв'язувалися наступні **наукові задачі:**

- отримання пористих вуглецевих матеріалів та встановлення впливу багаторазової хімічної активації на їхні структурно-морфологічні та питомі електрохімічні характеристики;
- встановлення оптимальних методик синтезу вольфрамату нікелю з необхідними електрохімічними характеристиками;
- з'ясування впливу модифікації (ультразвукова, лазерна, термохімічна) на структурні, морфологічні та електрохімічні властивості отриманих композитів;
- дослідження зв'язку властивостей композитів вольфрамат нікелю/вуглецеві матеріали зі співвідношенням між складовими композиту

та вплив цього співвідношення на електрохімічні властивості відповідних пристроїв;

- формування гібридних суперконденсаторів на основі отриманих матеріалів та дослідження їхніх енергетичних параметрів;

Об'єкт дослідження: вплив умов отримання та модифікації вольфрамату нікелю, вуглецевих матеріалів та їхніх композитів на питомі електрохімічні характеристики пристроїв накопичення електричної енергії.

Предмет дослідження. Встановлення зв'язку між умовами отримання та модифікації NiWO_4 і нанопористого вуглецевого матеріалу з їхньою структурою, морфологією та електрохімічними властивостями.

Методи дослідження. Для досягнення мети поставлених задач використовувалися взаємодоповнювальні та взаємоконтролювальні методи, а саме: X-променевий аналіз, низькотемпературна адсорбційна порометрія, імпедансна спектроскопія, раманівська спектроскопія, потенціодинамічний та гальваностатичний метод, методи математичної обробки експериментальних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Запропоновані методики синтезу та оптимальні умови модифікації NiWO_4 , за яких матеріал демонструє найвищі енергетичні питомі характеристики.

2. Запропоновано методику отримання та багаторазової хімічної активації нанопористого вуглецевого матеріалу. Встановлено, що багаторазова хімічна активація підвищує ємність вуглецевого матеріалу вдвічі та зменшує його питомий опір.

3. Встановлені оптимальні умови і режими лазерної, термічної та термохімічної модифікації отриманих матеріалів в розрізі їхніх електрохімічних властивостей.

4. Сформовано нанокompозити NiWO_4/C та з'ясовано вплив відсоткового вкладу пористого вуглецевого матеріалу на їхні електрохімічні властивості.

5. Встановлено кількісне співвідношення між вкладами ємностей ПЕШ та фарадеївської ємності в гібридних суперконденсаторах.

Практичне значення

В роботі запропоновано методики синтезу та модифікації матеріалів, які можуть використовуватися в якості електродного матеріалу в пристроях накопичення та генерації електричної енергії. Сформовано гібридні суперконденсатори та показано перспективність застосування отриманих матеріалів.

Особистий внесок здобувача

Внесок дисертанта полягає у плануванні методів отримання та дослідження матеріалів [91, 115-118]; модифікації отриманих матеріалів [115-117]; проведенні X-променевого аналізу, раманівської спектроскопії, проведенні гальваностатичних та потенціодинамічних досліджень, імпедансних досліджень та підборі еквівалентних схем [91, 115-118]; дослідженні експлуатаційних характеристик сформованих електрохімічних систем на основі вуглецю та вольфрамату нікелю [91, 118]; участі в аналізі та обробці результатів роботи, написанні та оформленні публікацій [19, 91, 115-118].

Апробація результатів дисертації.

Матеріали роботи оприлюднено на конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2019». Збірка тез конференції (Травень, 13-15, 2019, Київ)

Публікації.

Матеріали дисертації викладені в 6 публікаціях, серед яких 6 публікацій у журналах, які індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science та одній всеукраїнській конференції.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і переліку використаних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 152 сторінки, містить 78 рисунків, 9 таблиць, 143 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРИСТРОЇВ НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ

1.1. Типи пристроїв накопичення енергії та їхня класифікація

До пристроїв генерування, накопичення та зберігання енергії для автономних споживачів ставляться високі вимоги до їхніх питомих енергетичних характеристик. Одним зі шляхів підвищення питомої потужності та питомої енергії є використання наноматеріалів для формування електродів, оскільки вони забезпечують велику питому поверхню та ефективне використання гостьових позицій у матеріалі господаря. Наноматеріали застосовуються в різних типах пристроїв, зокрема в акумуляторах та суперконденсаторах.

Акумулятори є одним з найважливіших технологічних досягнень сучасності, які забезпечують живлення переносних електронних пристроїв. Але їхня невелика потужність та малий термін служби роблять їх обмеженими у використанні для високопотужних пристроїв. Електрохімічні конденсатори заповнюють прогалини в системах зберігання електрохімічної енергії завдяки високим потужностям та довгому терміну служби. При цьому їх доволі просто обслуговувати [107].

Для порівняння питомих енергетичних характеристик пристроїв накопичення енергії використовують діаграму Рагоне (рис. 1.1), яка показує залежність питомої енергії від питомої потужності для різних пристроїв зберігання енергії. Час, показаний на графіку, є часом розряду, отриманим діленням густини енергії на густину потужності [143]. На діаграмі акумулятори займають крайнє верхнє положення і мають найбільшу питому енергію (10^1 - 10^3 Вт·год/кг), але найменшу питому потужність (10 - 10^3 Вт/кг). Конденсатори з діелектриком на діаграмі (рис.1.1) займають крайнє праве положення і мають найбільшу питому потужність (10^3 - 10^6 Вт/кг), але найменшу питому енергію (10^{-2} - 10^{-1} Вт·год/кг). Суперконденсатори займають проміжне положення між акумуляторами та конденсаторами. Суперконденсатори мають перевагу над

аккумуляторами завдяки циклічній стабільності заряду/розряду (біля 10^5 - 10^6) та мають широкий діапазон робочих температур (від -50 до $+85$ °C).

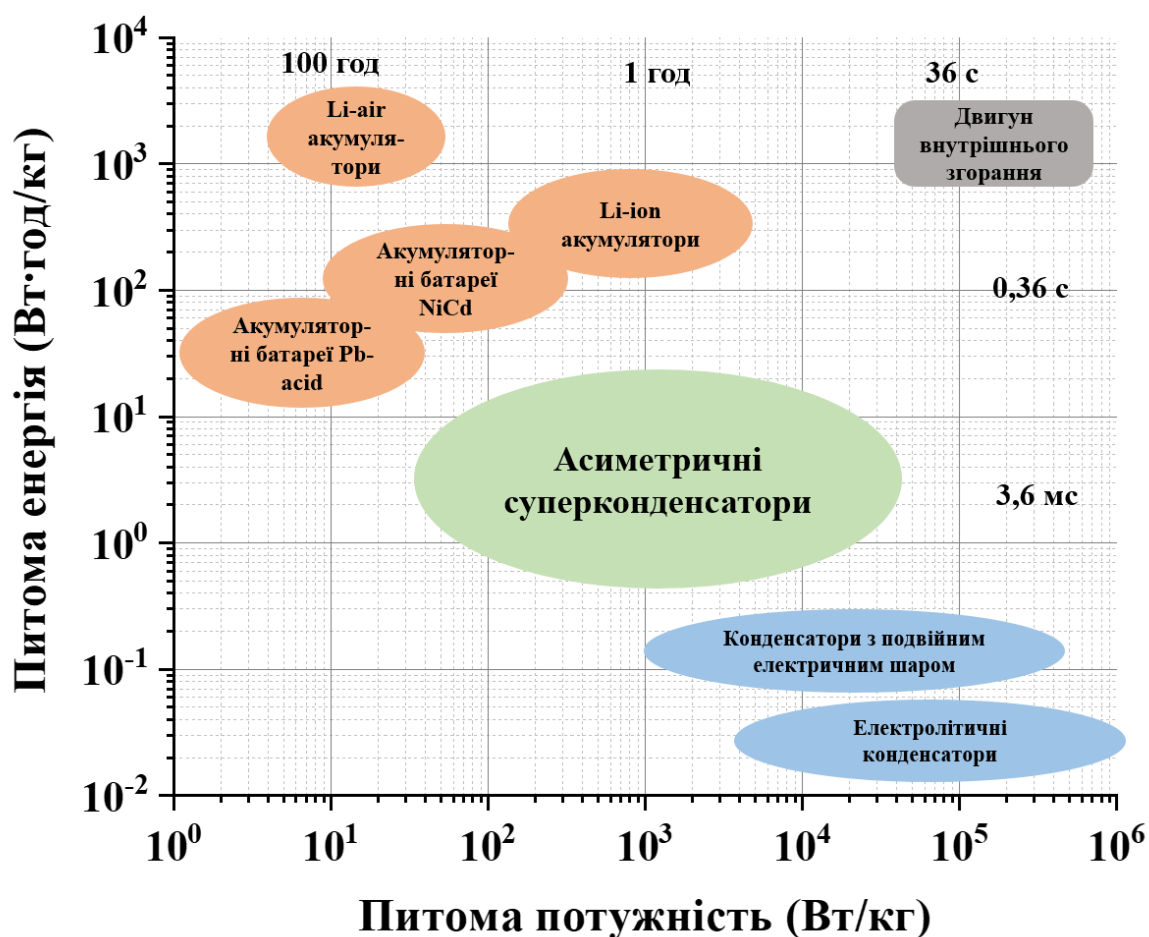


Рис. 1.1. Діаграма Рагоне [103]

Порівняння параметрів пристроїв накопичення енергії показано в таблиці 1.1. [46].

Одним із головних недоліків суперконденсаторів є мала питома густина енергії. Тому основне завдання — це розробка нових та удосконалення наявних електрохімічних конденсаторів з покращеними електрохімічними параметрами. Покращити електрохімічні параметри суперконденсаторів можна за допомогою нових методик синтезу та модифікації матеріалів. Одним зі способів підвищення питомої густини енергії суперконденсаторів є створення асиметричних суперконденсаторів [131]. Особливістю асиметричних суперконденсаторів є те, що вони використовують ширше вікно напруги, ніж у симетричних

суперконденсаторах [3]. Це дозволяє збільшити енергетичні характеристики пристрою за рахунок більшої робочої напруги.

Таблиця 1.1. Параметри конденсаторів, суперконденсаторів і батарей [46]

Пристрої та їхні характеристики	Конденсатори	ЕК з ПЕШ	Акумулятори
Час заряду, с	$10^{-6} - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^2$	$4 \cdot 10^4$
Час розряду, с	$10^{-6} - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^2$	$10^2 - 10^7$
Циклічне життя	10^6-10^8	10^6-10^8	200-1000
Питома потужність (Вт/кг)	10^3-10^4	$10^3 - 3 \cdot 10^3$	< 500
Питома енергія (Вт·год/кг)	< 0,1	1–10	20–300

Класифікація суперконденсаторів

Суперконденсатори можна поділити на три типи: конденсатори з ПЕШ, псевдоконденсатори та гібридні конденсатори (рис.1.2) [84, 6].

Загалом асиметричні суперконденсатори класифікуються на два типи, а саме: системи з двома симетричними електродами [26] або гібридні конденсатори [137, 88].

Особливістю гібридних конденсаторів є те, що на одному з електродів відбуваються фарадеївські процеси, а на іншому працює ємнісний механізм накопичення заряду за рахунок заряд/розряду ПЕШ. Це дозволяє гібридним конденсаторам досягати високої робочої напруги. Зокрема, якщо симетричний суперконденсатор на водному електроліті (наприклад КОН) може працювати за напруги, близької до 1-1,2 В, то асиметричний гібридний конденсатор може працювати за напруги понад 2,0 В [57]. Збільшення напруг дозволяє збільшити густину енергії гібридних конденсаторів, яка є одним з головних показників їхньої електрохімічної продуктивності.



Рис. 1.2. Класифікація суперконденсаторів

Густина енергії суперконденсатора (E) залежить від квадрату напруги за формулою

$$E = \frac{1}{2}CU^2, \quad (1.1)$$

де C – це ємність суперконденсатора, а U – це діапазон робочої напруги комірки. Відповідно до формули: якщо напруга подвоїться, то густина енергії збільшиться вчетверо за однакової ємності. Саме тому асиметричні суперконденсатори можуть мати високу густина енергії та мають перспективи використання у пристроях накопичення енергії.

1.2. Принцип роботи суперконденсаторів та механізми накопичення заряду

Суперконденсатори – це електрохімічні конденсатори, які відрізняються від звичайних високою ємністю, низьким внутрішнім опором і тривалим терміном

служби. Заряд в основному накопичується на межі розділу електрод/електроліт. Вони мають низьку питому енергію порівняно з акумуляторами, в яких відбуваються реакції Фарадея для накопичення заряду. Суперконденсатори зберігають заряд на поверхні електродів завдяки ПЕШ або псевдоємності.

Суперконденсатори порівняно з батареями мають більші швидкості заряду/розряду (протягом секунд або хвилин), але меншу питому енергію. Суперконденсатори також мають вищу безпеку експлуатації, тривалий термін служби, високу ефективність і високу стабільність продуктивності.

Для суперконденсаторів характерне лінійне збільшення напруги при постійному струмі заряду (зменшення при розряді) (рис.1.3, в). потенціодинамічна крива для суперконденсатора зберігає прямокутну форму (рис.1.3, а). На гальваностатичних кривих (рис.1.3, в) під час процесів заряду/розряду струм є майже незмінним. На відміну від суперконденсаторів, для акумуляторів спостерігаються піки на потенціодинамічних кривих (рис.1.3, б), які вказують на фарадеївські реакції. Гальваностатична крива заряду/розряду для акумуляторних пристроїв збереження енергії є нелінійною (рис. 1.3, г).

Ємність C – це характеристика електричного конденсатора, яка визначає, скільки заряду він може зберігати за певної напруги. Ємність електроду може бути обчислена за допомогою рівняння:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta U}, \quad (1.2)$$

де ΔQ – накопичений заряд, а ΔU – напруга, прикладена до електрода.

Що більша ємність електроду конденсатора, то більший заряд він може накопичити. Ємність вимірюється у фарадах (F), які дорівнюють кількості кулонів заряду на вольт напруги. Ємність C також пов'язана з реакцією Фарадея, яка описує, як електричний струм перетворюється на хімічну енергію в батареї. Ємність C батареї показує, скільки електричного заряду може бути витрачено на хімічну реакцію. Ємність батареї вимірюється в кулонах (Кл) або в мА·год. Дана формула (1.2) справедлива для оцінки ємності конденсаторів, для яких характерне лінійне збільшення напруги із часом при постійному струмі (рис.1.3, в)

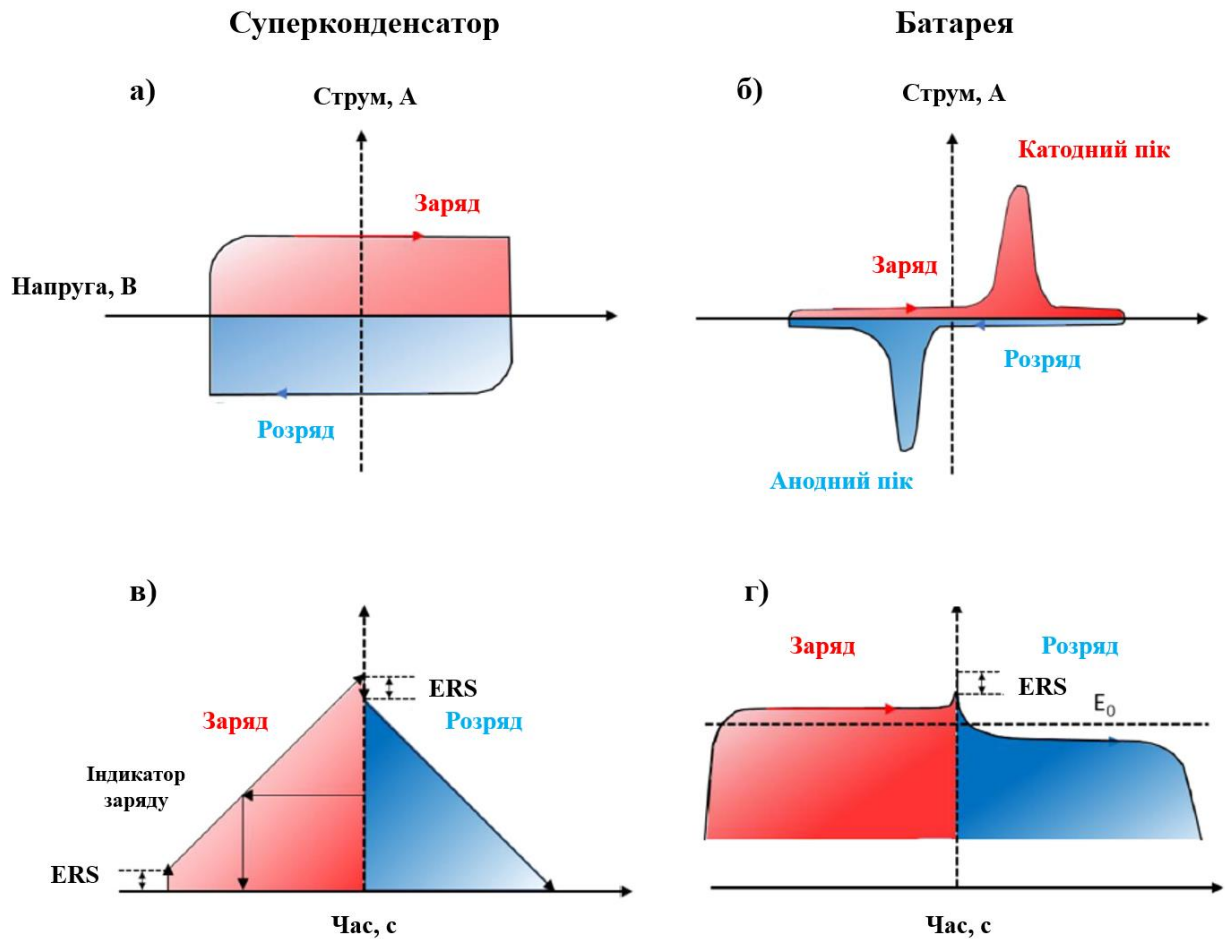


Рис. 1.3. Порівняння електрохімічної поведінки типового суперконденсатора та типової батареї: (а і б) циклічні вольтамперограми та (в) і (г) гальваностатичні криві заряду/розряду.

ERS – еквівалентний послідовний опір

ПЕШ конденсатор

Коли електрод занурюється в йонопровідний розчин електроліту, він утворює ПЕШ на межі розділу фаз. Цей шар є основою для роботи суперконденсаторів, які можуть зберігати велику кількість енергії за допомогою електростатичної адсорбції заряду [136, 60]. Один із типів суперконденсаторів – це ПЕШ конденсатори, котрі в якості електродних матеріалів використовують вуглецеві матеріали з високою питомою площею поверхні. В ПЕШ конденсаторах не відбуваються фарадеївські реакції на поверхні електродів, тому їхня ємність залежить лише від геометричних параметрів системи [41,83].

Ємність можна оцінити за допомогою наступної формули [139]:

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{d} A, \quad (1.3)$$

де ε_r – відносна діелектрична проникність (пов'язана з використанням електролітом), ε_0 – діелектрична проникність вакууму, A – ефективна площа поверхні електродних матеріалів, доступних для йонів електроліту, d – ефективна відстань поділу зарядів між ПЕШ (довжина Дебая). Час зарядки та розрядки ПЕШ конденсатора набагато менший ніж заряд/розряд псевдоконденсатора [106], оскільки процес заряду/розряду ПЕШ конденсатора включає лише перегрупування заряду без проходження реакцій Фарадея.

ПЕШ конденсатори можуть накопичувати набагато більше електричної енергії, ніж звичайні діелектричні конденсатори, оскільки мають на кілька порядків більшу ефективну площу та нанорозмірну відстань поділу зарядів.

Одним з найпоширеніших матеріалів для електродів ПЕШ конденсаторів є пористі вуглецеві матеріали. Крім того, використовують вуглецеві нанотрубки, графен, вуглецеві аерогелі. Вони також мають велику питому поверхню але із-за високої вартості вони, як правило, не використовуються в якості електродного матеріалу. Ефективна товщина подвійного електричного шару знаходиться в діапазоні 0,5-1 нм, який залежить від концентрації та розміру йонів електроліту [60]. Оптимальна питома площа поверхні (1000–3000 м²/г) пористих вуглецевих матеріалів теоретично дає змогу отримати суперконденсатори з ємностями 300-550 Ф/г [36]. Проте експерименти показують, що через недостатню провідність і недоступність усіх поверхневих ділянок, питома ємність ПЕШ на основі пористого вуглецевого матеріалу зазвичай обмежена ~ 100–250 Ф/г.

Суперконденсатори, що працюють за механізмом накопичення заряду ПЕШ, мають декілька переваг перед іншими типами конденсаторів та акумуляторів, а саме: високу питому потужність, низький внутрішній опір, швидку зарядку та розрядку, малу деградацію після багатьох циклів заряду/розряду, низьку токсичність матеріалів. Однак, вони також мають деякі

недоліки, такі як низька напруга, великий саморозряд, і також мала (порівняно з акумуляторами) питома енергія.

Псевдоконденсатори

Псевдоконденсатори – це тип конденсаторів, які використовують швидкі поверхневі редокс-реакції (*фарадеївські процеси*) для збереження енергії. Під час заряджання псевдоконденсатора, електроди окислюються або відновлюються, що призводить до накопичення електричного заряду. Під час розряджання відбувається зворотний процес, і електричний заряд вивільняється. Цей механізм пов'язаний зі зміною валентного стану матеріалу електрода в результаті перенесення електронів [142, 93].

Термін “псевдоємність” використовується для ідентифікації електродних матеріалів, електрохімічні ознаки яких є ємнісними, але накопичення заряду відбувається шляхом фарадеївських реакцій переносу заряду через ПЕШ [18]. Цей процес є фарадеївським за походженням, від швидких і оборотних поверхневих окисно-відновних термодинамічних процесів, але ємність виникає через лінійну залежність між ступенем заряду (ΔQ) і зміною потенціалу (ΔU). Активні центри, які вносять внесок у псевдоємність, розташовані поблизу поверхні оксидів металів, на відстані $\ll (2Dt)^{1/2}$, де D – коефіцієнт дифузії для йонів, що компенсують заряд ($\text{см}^2/\text{с}$), а t – час дифузії (с) [20]. Зберігання енергії за допомогою псевдоємності демонструє проміжну електрохімічну поведінку між чистими електростатичними ПЕШ конденсатором і твердотільною дифузією, де домінують реакції Фарадея.

Різні фарадеївські механізми можуть призводити до утворення псевдоємностей, таких як низькопотенціальне осадження на поверхні, окисно-відновна псевдоємність, інтеркаляційна псевдоємність (рис.1.4) [9, 29].

Підпотенціальне осадження (рис.1.4, б) відбувається, коли йони осідають на двовимірній межі метал/електроліт при потенціалах, додатних до оборотного окисно-відновного потенціалу (наприклад, H^+ на Pt) [121, 45].

Окисно-відновна псевдоємність утворюється, коли певний ступінь перетворення відновлених частинок електрохімічно поглинається на поверхні або

поблизу поверхні окислених частинок (або навпаки) у фарадеївській окисно-відновній системі (наприклад, RuO_2) [14, 135] або MnO_2 [29, 65, 64].

Інтеркаляційна псевдоємність (рис.1.4, г) утворюється, коли інтеркаляція йонів в окисно-відновний матеріал відбувається без кристалографічної фазової зміни та в часовому масштабі, близькому до ПЕШ (наприклад, Nb_2O_5 [58, 8]).

Осадження під потенціалом (рис.1.4, б) добре відоме адсорбцією атомів водню на каталітичних благородних металах, включаючи Pt, Rh, Ru та Ir, а також електроосадження катіонів металів при потенціалах, менш негативних, аніж їхній рівноважний потенціал для відновлення катіонів. Цей процес можна описати рівнянням:



де C – поглинені атоми (наприклад, H або Pd), M – благородний метал (наприклад, Pt або Au), x – кількість поглинених атомів, z – валентність поглинених атомів, а xz – число перенесених електронів [67]. Прикладена напруга має бути нижчою за окисно-відновний потенціал катіонів. Наприклад, потенціал має бути додатним до оборотного потенціалу водневого електрода, коли знижений потенціал водню використовується для осадження на Pt. У цьому випадку можна досягнути дуже високої питомої ємності (~ 2200 мкФ см^{-2}). Хороша оборотність кінетики заряду та розряду є головним фактором у досягненні хорошої питомої потужності для матеріалів псевдоємнісних пристроїв. Однак робочі діапазони потенціалів зазвичай невеликі, лише 0,3–0,6 В, а значення ємності залежать від потенціалу для процесу осадження під потенціалом. Таким чином, густина енергії обмежена порівняно з іншими псевдоємнісними системами. Псевдоємність, заснована на окисно-відновних реакціях, використовує перенесення електронів між окисленими видами Ox (наприклад, RuO_2 , [29] MnO_2 , [125] або провідні полімери з р-легуванням [67, 85]) і відновленими компонентами Red (наприклад, $\text{RuO}_2 - z(\text{OH})z$, $\text{MnO}_2 - z(\text{OH})z$, або n-доповані провідні полімери). Ці реакції описують, як електрохімічну адсорбцію катіонів на поверхні окислених частинок,

що супроводжує швидкий і оборотний перенос електронів, які перетинають межу розділу електрод/електроліт відповідно до рівняння:



де C – поверхнево-абсорбований катіон електроліту C^+ (H^+ , K^+ , Na^+ , ...), а z – кількість перенесених електронів. Максимальна ємність, якої можна досягти в системах окисно-відновних псевдоконденсаторів, становить $\sim 5000 \text{ Ф}\cdot\text{см}^{-3}$ і залежить від йонів реагентів та густини реагентів [28]. Це набагато більше, ніж максимально досяжна теоретична ємність із двошаровим конденсатором ($\sim 825 \text{ Ф}\cdot\text{см}^{-3}$) [129].

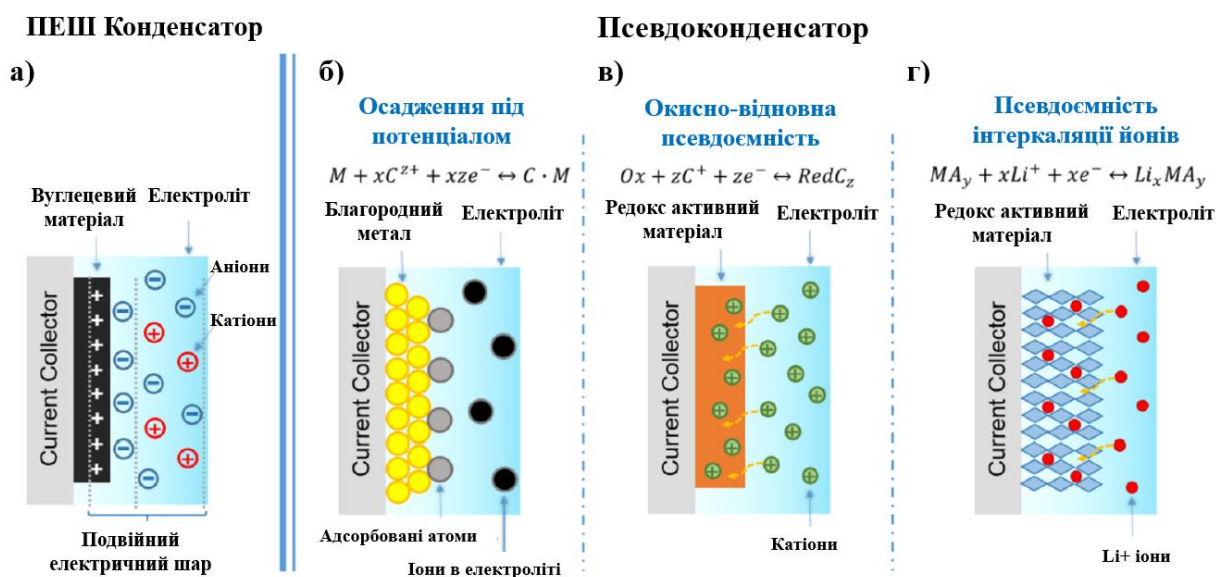
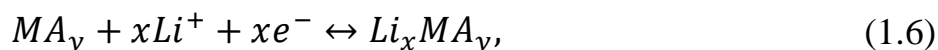


Рис. 1.4. Схеми механізмів накопичення заряду ПЕШ (а) і (б–г) різних типів псевдоємнісних електродів: (б) осадження під потенціалом, (в) окисно-відновна псевдоємність і (г) псевдоємність інтеркаляції йонів

Псевдоємність також може виникнути у випадку інтеркаляції йонів у шаруваті кристалічні матеріали відповідно до рівняння:



де MA_x – шар-гратковий інтеркаляційний основний матеріал (наприклад, Nb_2O_5 [8]), x – число перенесених електронів. Інтеркаляція супроводжується зміною валентності металу для збереження електричної нейтральності. Для катіонного інтеркаляційного псевдоконденсатора електрохімічні характеристики описуються як «перехідна» поведінка між літій-іонними батареями та суперконденсаторами [8]. Основна відмінність між цими двома процесами полягає в тому, що інтеркаляційна псевдоємність характеризується декількома електрохімічними характеристиками, подібними до конденсаторних, такими як швидка кінетика транспорту йонів, короткий час заряду, висока швидкість і циклічна стабільність, тоді як матеріали акумулятора обмежені твердотільною дифузією, що призводить до меншої питомої потужності. Завдяки своїй відносно високій ємності, широкому потенційному вікну та високій швидкості заряду/розряду, псевдоємнісні матеріали з інтеркаляцією йонів привертають усе більше уваги з моменту їхнього відкриття. У спробі визначити походження псевдоємності внаслідок інтеркаляції йонів, дослідники почали розрізняти «власні» та «зовнішні» псевдоємнісні матеріали. Псевдоємнісне накопичення заряду у вказаних матеріалах не пов'язане з розміром або морфологією кристалічного зерна. З іншого боку, деякі матеріали для пристроїв батарейного типу (такі як $LiCoO_2$) можуть демонструвати псевдоємнісні властивості при зменшенні розмірів частинок до нанорозмірів [9]. Таким чином, навіть один і той самий тип матеріалу може бути наділений псевдоємнісними або акумулювальними характеристиками накопичення енергії, залежно від розміру його частинок. Загалом, для систем накопичення заряду йонного інтеркаляційного типу загальний накопичений заряд можна розділити на три частини: (I) фарадеївський внесок від процесів інтеркаляції йонів з домінуванням дифузії у матеріалі, який знаходиться в твердому стані, (II) фарадеївський процес перенесення заряду на поверхнях та/або поверхні активних матеріалів із швидкою дифузією йонів, яка називається псевдоємністю, і (III) внесок нефарадеївської ПЕШ від електростатичної адсорбції/десорбції йонів [130]. Таким чином, необхідно розрізняти заряди, які накопичуються внаслідок ємнісного вкладу чи

внаслідок процесів інтеркаляції йонів Літію. Хоча процеси накопичення заряду в псевдоємнісних матеріалах є фарадеївськими за своєю природою, їхні ємнісні особливості, такі як, лінійна залежність накопичення заряду в потенційному вікні, є важливими кінетичними характеристиками для визначення відмінностей між процесами псевдоємнісного накопичення заряду від процесів накопичення електричного заряду типу батарей. Щоб відрізнити псевдоємнісний механізм накопичення заряду від механізму накопичення заряду в акумуляторах, потенціодинамічні вимірювання проводять при низьких швидкостях сканування. Тоді залежність зміни струму від швидкості сканування дає розуміння механізму накопичення заряду відповідно до рівняння:

$$i = av^b, \quad (1.7)$$

де i – струм, отриманий при певній швидкості сканування v , а a і b – регульовані параметри. Для реакцій Фарадея суто акумуляторного типу, інтеркаляція йонів обмежена процесами дифузії йонів. Таким чином, очікується, що струм i буде пропорційним кореню квадратному від швидкості сканування. Детальний зв'язок можна описати рівнянням [71, 99]:

$$i = nFAC \cdot D^{1/2} v^{1/2} \left(\frac{an_a F}{RT} \right)^{1/2} \pi^{1/2} \chi(bt) \quad (1.8)$$

Порівнюючи рівняння 1.7 і 1.8, коли нахил $b = 1/2$, рівняння Коттрелла відповідає умові:

$$i = av^{1/2}, \quad (1.9)$$

так що відповідна характеристика струму вказує на напівнескінченне накопичення заряду з домінуванням дифузії, так, як це відбувається в матеріалах для акумуляторних батарей.

Три псевдоємнісні механізми (рис. 1.4 б–г) протікають на основі різних електрохімічних міжфазних процесів. Однак, електрохімічні властивості демонструють подібні характеристики через однаковий взаємозв'язок між потенціалом (E) і частковим покриттям (X) йонів електроліту, що реагують на

поверхні та поблизу поверхні активного матеріалу під час процесів заряду/розряду [9]. Псевдоємнісний механізм накопичення заряду може виникнути на поверхні електродів, при цьому площа поверхні яка бере участь у накопиченні заряду може бути в 10-100 разів більша, ніж у процесах заряду/розряду ПЕШ. Як результат, він привертає багато уваги завдяки використанню відповідних матеріалів в асиметричних суперконденсаторних пристроях, які базуються або на окисно-відновній псевдоємності, або на інтеркаляційній псевдоємності. Варто зазначити, що ці результати щодо псевдоємнісної поведінки слід застосовувати лише до окремого електрода. При поєднанні ємнісного електрода з фарадеївським електродом важко розрізнити, чи належить фарадеївський електрод до псевдоємнісного чи акумуляторного механізму накопичення енергії. Навіть коли електрод батарейного типу поєднується з ємнісним електродом, потенціодинамічна крива все ще може мати майже прямокутну форму.

Псевдоконденсатори зберігають електричний заряд не лише на межі розділу фаз електрод-електроліт, але й у об'ємі електродного матеріалу. Псевдоконденсатори зазвичай використовують матеріали електродів, які мають високу енергетичну ємність, такі як оксиди металів, металогідроксиди або провідні полімери.. Це дозволяє їм мати більшу ємність за суперконденсатори з ПЕШ. Однак, їхня потужність менша за потужність ПЕШ конденсаторів. Псевдоконденсатори мають високу циклічну стабільність та довгий термін служби. Це робить їх корисними для застосувань, де потрібна надійність та довговічність. Псевдоконденсатори зазвичай використовуються у поєднанні з ПЕШ конденсаторами для отримання оптимального співвідношення між ємністю та потужністю. Це робить їх корисними для застосувань, де потрібна велика ємність, але не потрібна висока потужність. Прикладами таких застосувань можуть бути: резервне живлення для електронних пристроїв, збереження енергії відтворюваних джерел енергії, регенеративне гальмування у транспортних засобах.

Загально визнано, що «гібридний конденсатор» (рис.1.5) описує випадок, коли два електроди мають два різні механізми накопичення заряду: один ємнісний (ПЕШ) і один акумуляторного типу (Фарадеївські реакції) [79, 23, 108]. Асиметричні суперконденсатори теоретично охоплюють ширший діапазон. Ці пристрої містять два різні електродні матеріали (це означає, що вони можуть

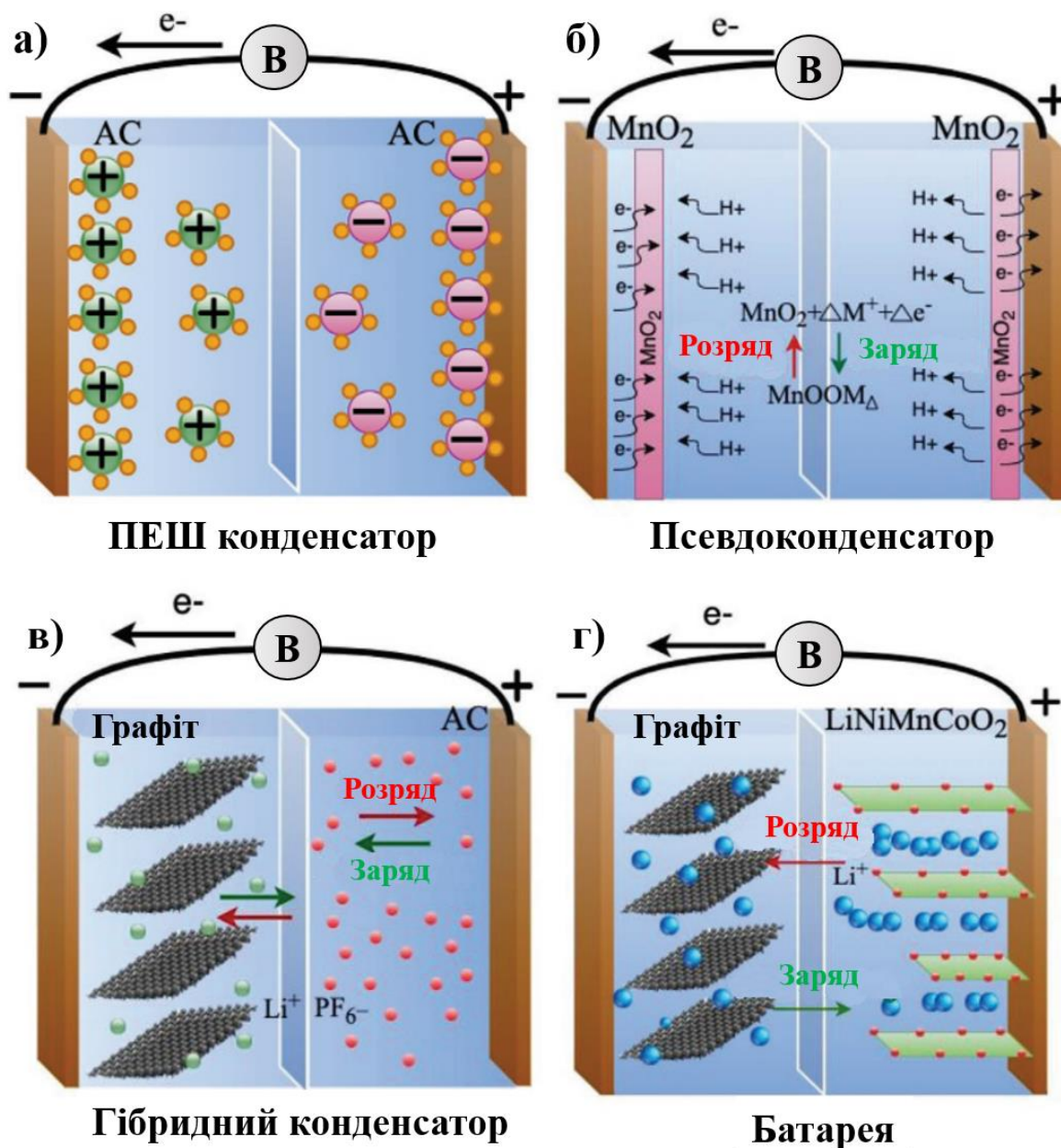


Рис. 1.5. Схематичне зображення систем зберігання електрохімічної енергії на основі різних механізмів збереження заряду. а) конденсатор з подвійним електричним шаром (ПЕШ), б) псевдоконденсатор, в) гібридний конденсатор з обома типами накопичення заряду, г) акумулятор

містити гібридний пристрій, якщо активні матеріали демонструють різні механізми накопичення заряду або мають різне співвідношення окисно-відновних центрів на матеріалі електрода), різні окисно-відновні електроліти або якщо вони містять той самий вуглецевий матеріал ПЕШ конденсатора з різними поверхневими функціональними групами. Гібридні пристрої є категорією асиметричних пристроїв. Крім того, пристрої, що складаються з фарадеївського електрода (наприклад, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ або Co_3O_4) і вуглецевого електрода, є типовими гібридними конденсаторними пристроями.

Гібридні конденсатори можуть мати більшу ємність за ПЕШ конденсатори та більшу потужність за псевдоконденсатори. Це робить їх корисними для застосувань, де потрібна висока ємність та потужність. Прикладами таких застосувань можуть бути регенеративне гальмування у транспортних засобах та збереження енергії у відтворюваних джерелах енергії [74].

На рис.1.6 схематично зображено потенціодинамічні та гальваностатичні криві акумулятора, асиметричного суперконденсатора та гібридного конденсатора. На рис. 1.6, а і 1.6, г потенціодинамічні та гальваностатичні криві для батареї з використанням обох електродів демонструють Фарадеївські піки і плато заряду/розряду. Для ємнісного асиметричного суперконденсатора обидва електроди демонструють ємнісні властивості, що призводить до ідеальної прямокутної потенціодинамічної кривої та трикутної гальваностатичної кривої для пристрою (рис. 1.6, б і 1.6, д). Електрохімічні характеристики ємнісного асиметричного суперконденсатора на основі ємнісних електродів можна оцінити з точки зору ємності, отриманої від співвідношення $\Delta Q/\Delta U$. Для гібридного конденсатора як ємнісні електроди, так і електроди акумуляторного типу об'єднані в один пристрій. Хоча, один електрод працює як електрод батареї з очевидними анодними та катодними піками, потенціодинамічні та гальваностатичні криві пристрою можуть демонструвати більш ємнісну поведінку з явним відхиленням від ідеальних ємнісних характеристик, як показано на рис. 1.6, в і 1.6, е. У такому випадку, оцінка електрохімічних

характеристик гібридного конденсатора за допомогою рівняння 1.7 може призвести до непропорційної неправильної оцінки співвідношення $\Delta Q/\Delta U$.

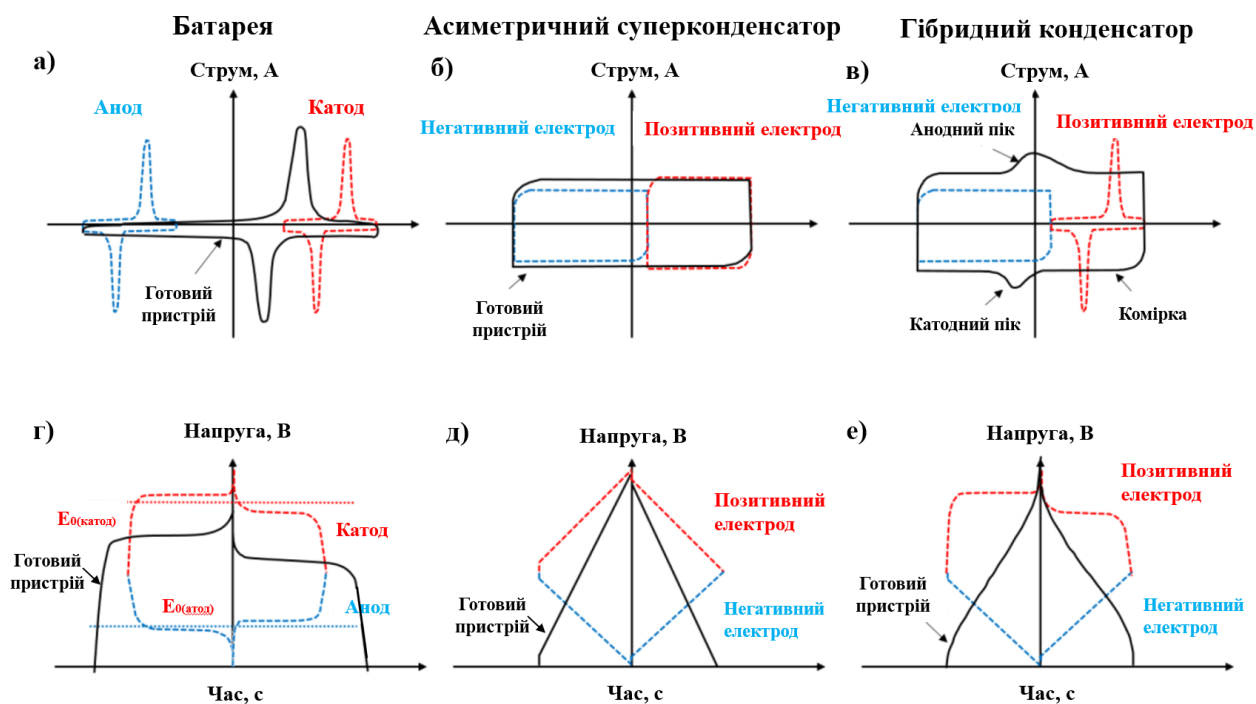


Рис. 1.6. Схематичне зображення типових потенціодинамічних кривих (вгорі) і гальваностатичних кривих (внизу): (а і г) батареї, (б і д) асиметричного суперконденсатора та (в і е) гібридного конденсатора (в, е) [4]

1.3. Розрахунок ємностей

Ємність електрода є важливим параметром, який характеризує кількість електричного заряду, який може зберігатися на електроді при певній напрузі. Цей параметр визначається за формулою $C = \Delta Q / \Delta U$, де ΔQ – це зміна заряду, а ΔU – це зміна напруги. Ємність можна виміряти за допомогою трьох електрохімічних методів: циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду-розряду та електрохімічної імпедансної спектроскопії. Гальваностатичний метод є найбільш практичним і точним методом для оцінки ємності суперконденсатора в реальних умовах застосування. З гальваностатичних кривих ємність можна розрахувати за формулою:

$$C = \frac{I}{dV/dt}, \quad (1.10)$$

де I – це струм розряду, а dV/dt – це нахил кривої розряду. Однак, через внутрішній опір електроду на початку розряду спостерігається стрибок напруги, який є падінням напруги IR . На рис.1.6 показано приклади кривих для електродів, що працюють за механізмами ПЕШ та фарадеївськими окисно-відновними реакціями. Видно, що ПЕШ-електроди мають лінійну гальваностатичну криву, а фарадеївські – нелінійну. Для нелінійної гальваностатичної кривої вказане рівняння не можна застосувати. Обчислити ємність можна, використовуючи інтегрування потенціодинамічних кривих за формулою:

$$C = \frac{\int IdV}{v\Delta V}, \quad (1.11)$$

де I – струм розряду (струм під віссю x), v – швидкість сканування, а ΔV – робочий діапазон потенціалу розряду.

Електричну енергію, що зберігається в суперконденсаторах (густина енергії), можна оцінити шляхом інтегрування гальваностатичних кривих. Для ПЕШ конденсаторів і псевдоконденсаторів з лінійними кривими заряду/розряду знаходження інтегралу перетворюється на обчислення площ трикутника (рис.1.6, д). Густина енергії можна розрахувати за формулою:

$$E = \int QdV = \int_0^{V_0} CVdV = \frac{1}{2}CV_0^2 \quad (1.12)$$

Щоб точно оцінити властивості, під час виготовлення та випробування асиметричного суперконденсатора необхідно спочатку провести потенціодинамічні вимірювання за допомогою трьохелектродної системи, щоб оцінити стабільні діапазони потенціалів і питомі ємності позитивних і негативних електродів [38, 39].

Для досягнення оптимальної продуктивності має бути розраховано баланс заряду між позитивним і негативним електродами. Загальний заряд, що зберігається в кожному електроді, визначається питомою ємністю (електрод),

активною масою та потенціальним вікном (ΔE) кожного електрода. Його можна розрахувати за формулою:

$$Q_{electrode} = C_{electrode} \times m \times \Delta E \quad (1.13)$$

Для досягнення зарядового балансу $Q^+ = Q^-$ потрібно, аби зберігався баланс маси:

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_{electrode-} \times \Delta E_-}{C_{electrode+} \times \Delta E_+} \quad (1.14)$$

Таким чином, оптимальне співвідношення мас між двома електродами m_+/m_- можна регулювати, щоб отримати оптимальну продуктивність асиметричного суперконденсатора.

1.4. Використання вуглецевих матеріалів в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) є важливими для багатьох технологічних застосувань, таких як сорбція, каталіз, електрохімічні реакції та зберігання енергії. ПВМ можна одержати з різних природних або синтетичних джерел вуглецю, таких як деревина, нафтова смола, карбіди металів тощо. При цьому використовуються різні методи карбонізації та активації, що впливають на будову, пористість та поверхню ПВМ. ПВМ переважно складається з графенових шарів, які утворюють пакети та мікрокристали з різною орієнтацією та зв'язками між ними. Пористість ПВМ характеризується об'ємом, розміром, розподілом та сполученням пор у матеріалі. Поверхнева хімія ПВМ визначається наявністю функціональних груп на поверхні та краях графенових шарів, які можуть бути окисними, основними або ароматичними.

На поверхні вуглецевих матеріалів можуть бути присутні різні функціональні групи, які визначають їхню хімічну активність і властивості [101]. Функціональні групи можуть бути кислотними, основними або нейтральними залежно від типу вуглецевого матеріалу і температури його синтезу і обробки. Кислотні групи (карбоксильні, складноефірні і фенольні) утворюються при

окисленні вуглецю в атмосфері кисню або в розчинах окисників за температурах 473-1073 К. Основні і нейтральні групи (аміно, пірол, пірон) стабільніші і з'являються після термообробки вуглецевого матеріалу при кімнатній температурі. Функціональні групи змінюють електрохімічну поведінку вуглецевих електродів, покращують їхнє змочування електролітом і сприяють проникненню розчину в пори. Також функціональні групи впливають на граничний розмір графенових площин у структурі вуглецевого матеріалу, який коливається в межах 0,33-0,37 нм. Можна контролювати тип і кількість функціональних груп і гетероатомів (кисню, азоту, сірки, водню) шляхом зміни параметрів синтезу і постобробки вуглецевого матеріалу, що дає можливість модифікувати активований вуглець для різних застосувань.

Електрохімічна активність поверхневих функціональних груп залежить від їхнього характеру та кількості на поверхні вуглецевого матеріалу. Ці групи можуть брати участь у редокс-реакціях, змінюючи стан заряду та електронну структуру вуглецю. Одним із способів покращення псевдоємнісних властивостей вуглецевих матеріалів є допування їх гетероатомами, такими як азот (рис.1.7). Азотовмісні функціональні групи можуть покращувати змочування поверхні електролітом, підвищити електроактивність поверхні, забезпечувати донорно-акцепторний механізм накопичення заряду у вуглецевих матеріалах [15].

Допування азотом вуглецевих нанотрубок є одним зі способів покращення їхніх каталітичних властивостей [102]. Азот може вступати в різні типи зв'язків з атомами вуглецю, змінюючи електронну структуру та хімічну активність нанотрубок. Допування азотом сприяє зростанню питомої ємності електродів ГК навіть за умови зменшення величини питомої поверхні матеріалу.

Також показано, що НВМ мають найбільшу провідність, коли вихідна органічна сировина вуглецевих матеріалів була карбонізована при 973, 1073, 1173 К [56].

Питомий опір вуглецевих матеріалів залежить від контактного опору, який залежить від форми, розміру частинок та щільності упаковки. Чим щільніша упаковка частинок, тим менший опір. Питомий опір збільшується зі зменшенням

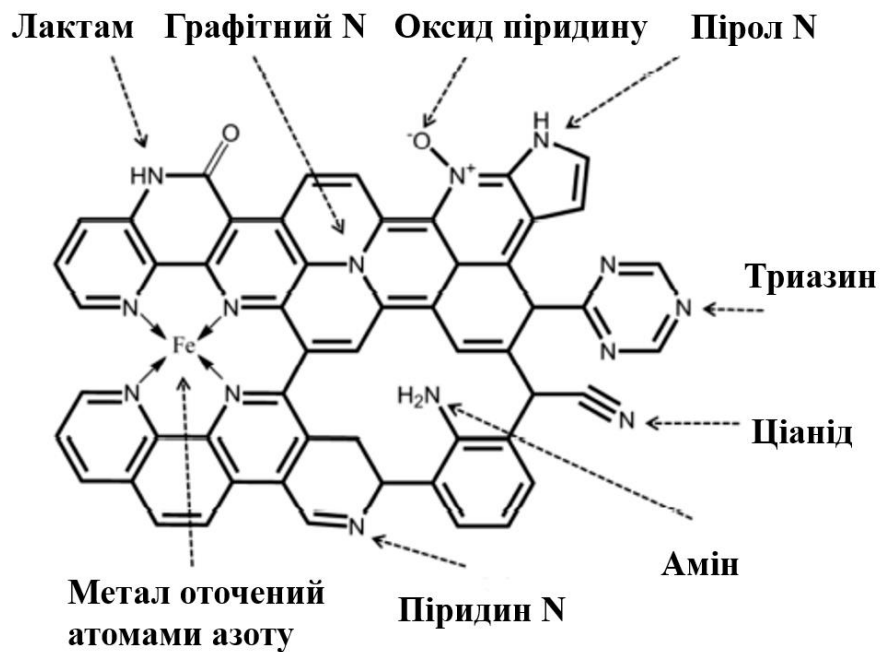


Рис. 1.7. Типи функціональних азотних включень, а також впроваджених атомів металу (Fe) що спостерігаються у вуглецевих матеріалах

розміру частинок. Для зменшення питомого опору та збільшення електропровідності використовують електропровідні добавки, такі як ацетиленова сажа. Для отримання пористого вуглецю застосовують активацію та карбонізацію органічної сировини (рослинного походження) [42, 48]. Процес активації відбувається в активаційному газовому середовищі (вуглекислий газ, кисень, продукти згоряння) з температурами в межах 873-1273 К. Метод активаційної карбонізації матеріалу дозволяє отримувати контрольований розподіл пор за їхніми розмірами. Процеси карбонізації і активації можуть виконуватись незалежно у вакуумі чи інертному газі [18].

1.5. Отримання та перспективи використання оксидів перехідних металів у пристроях накопичення електричної енергії

Серед перспективних матеріалів в якості електродів для суперконденсаторів широко використовуються вуглецеві матеріали завдяки простоті отримання, низькій вартості та можливості формування великої кількості пор, які беруть участь в накопиченні заряду. Для асиметричних

суперконденсаторів використовуються добре відомі матеріали, такі як NiO, Co₃O₄, MnO₂, Ni(OH)₂ та ін [32]. Однак оксиди металів мають високий електричний опір і зазвичай їх потрібно поєднувати з електропровідними матеріалами, такими як вуглецеві матеріали, вуглецеві волокна чи вуглецеві нанотрубки [128]. Допуючи окремий оксид металу іншими перехідними металами, можна отримати новий матеріал із кількома ступенями окислення, індукуючи окисно-відновні реакції, аналогічно електроду акумулятора, і зменшуючи опір передачі заряду [138].

NiO є перспективним матеріалом для застосування в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів, але основним недоліком NiO є його низька провідність (близько 10^{-13} См·см⁻¹). Чистий оксид нікелю має кубічну структуру і є ізолятором Мотта-Хаббарда. Його провідність становить 10^{-13} См·см⁻¹. Із-за низької провідності його недоцільно використовувати в електрохімічних пристроях накопичення заряду [13].

Провідність оксиду нікелю можна підвищити на два порядки, «додавши» до нього кобальту [24]. А саме, легко можуть бути синтезовані бінарні оксиди перехідних металів, такі як NiMn₂O₄, CoMoO₄, NiMoO₄·xH₂O [140, 72], які використовуються в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів. Пошук та дослідження нових бінарних оксидів перехідних металів з високою електропровідністю та хорошими електрохімічними параметрами є доволі актуальним.

Вольфрамат нікелю може мати провідність $10^{-7} - 10^{-3}$ См·см⁻¹. Включення в структуру оксиду нікелю атомів вольфраму може підвищити провідність порівняно з чистим NiO. Для покращення електропровідності в матеріалі включення вуглецевмісних матеріалів є також важливим. Очікується, що NiWO₄ може мати кращу електропровідність та електрохімічні характеристики порівняно з іншими оксидами перехідних металів.

Методи отримання матеріалів можна класифікувати на дві групи. До однієї групи належать методи, які базуються на диспергуванні частинок («метод «зверху-вниз»»), до іншої – конденсації частинок (методи «знизу-вгору»). До методів «зверху-вниз» належить механічний синтез, детонаційний синтез,

гідротермальний синтез, лазерна абляція, термічний розклад, а до методів «знизу-вгору» належить плазмохімічний синтез, осадження з колоїдних розчинів, термічний розклад, золь-гель метод.

Завдяки різноманітним застосуванням вольфрамату нікелю існує багато різних методик синтезу нанорозмірних кристалів NiWO_4 з різною морфологією. Для отримання NiWO_4 використовують співосадження [89], метод полімерного прекурсора [1], техніку модифікованого цитратного комплексу [97], гідротермальний метод [33], метод розплавленої солі [114], розпилювальний піроліз [87]. Ці методи синтезу мають власні переваги та пов'язані з ними обмеження.

Одним з найпоширеніших методів синтезу є спікання порошків вольфраму та нікелю при високій температурі та тиску. Цей метод дозволяє отримати однорідну структуру вольфрамату нікелю з високою густиною. Однак, цей метод потребує значних енергетичних витрат та складного обладнання.

Метод осадження

Співосадження є одним із найпоширеніших та найпростіших методів отримання наночастинок матеріалів. Даний метод має багато переваг, таких як простота отримання, низька вартість, відсутність високих витрат енергії або забезпечення особливих чи складних умов синтезу [134].

Часто кінцевий порошок отримують після термічної обробки, яка видаляє органічні залишки та стабілізує кристалічну структуру матеріалу. Умови термічної обробки залежать від складу та структури синтезованого матеріалу. Однак, через те, що термічна обробка зазвичай не вимагає дуже високих температур, це сприяє утворенню частинок малих розмірів [92].

Під час синтезу методом співосадження, одночасно відбуваються такі процеси, як зародкоутворення, зростання, збільшення та агломерація. Зародкоутворення є важливим етапом, оскільки при цьому формуються дуже малі частинки, які визначають кінцеву структуру матеріалу. Наступні етапи, такі як ріст та агломерація змінюють розмір, морфологію та деякі функціональні властивості матеріалу.

На практиці, як можна побачити на рис.1.8, процес синтезу починається з прекурсорів, що містять катіони, які мають бути в кінцевому порошку, який стає гомогенним у відповідному розчиннику. Коли розчин досягає перенасичення, починається процес нуклеації, а потім сам процес росту. Після чого, отриманий осад відфільтровують і піддають термічній обробці отримуючи кінцевий порошкоподібний матеріал [27].

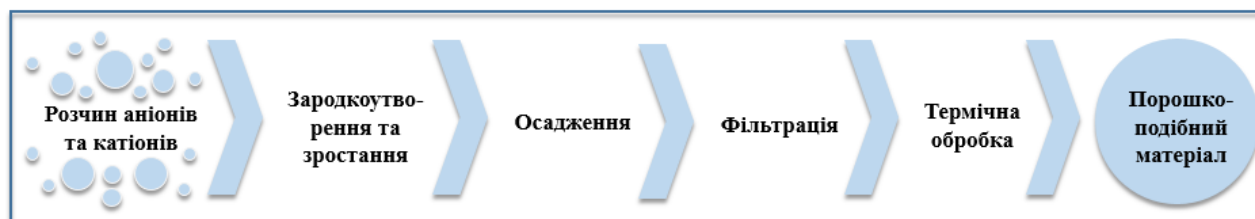


Рис. 1.8. Загальна схема синтезу методом співосадження

Результати синтезу сильно залежать від таких параметрів, як концентрація реагентів, час і послідовність додавання реагентів до розчину, температура термічного відпалу, рН розчину та застосування поверхнево-активних речовин. Крім того, необхідно підбирати таке значення розчинності реагентів, яке забезпечує ефективний синтез та отримання бажаного матеріалу. Існують інші зовнішні фактори, які можуть впливати на якість отриманого матеріалу, а саме: швидкість перемішування, вплив світла та чистоти скляного посуду [10].

Основними недоліками цього методу синтезу є необхідність використання особливо чистих матеріалів для уникнення побічних реакцій та складність контролю швидкості росту частинок, що призводить до широкого розподілу частинок за розмірами. Основною перевагою цього методу є його простота та можливість отримати широкий діапазон нанокompatитних матеріалів [2].

Синтез NiWO_4 методом співосадження полягає в одночасному осажденні гідроксидів нікелю та вольфраму з водних розчинів їхніх солей. Цей метод має ряд переваг, таких як простота, низька вартість, висока чистота та однорідність продукту. Однак, для отримання NiWO_4 з високою кристалічністю та гомогенним складом необхідно контролювати умови синтезу (концентрація реагентів, рН

середовища, температура та час осадження). Цей метод має перевагу у тому, що він не потребує високих температур та тисків, а також дозволяє контролювати склад та морфологію продукту.

У роботі [80] отримано NiWO_4 шляхом змішування $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а також встановлено оптимальну температуру отримання NiWO_4 методом співосадження при якій матеріал демонструє найкращі питомі ємнісні характеристики. У роботі показано перспективи використання вольфрамату нікелю в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів, отриманого методом співосадження.

Гідротермальний синтез

Гідротермальний синтез – це метод синтезу, при якому розчини твердих матеріалів у воді реагують за температурах і тисках вищих за 373 К та 10^5 Па. Цей метод має багато переваг, таких як висока швидкість реакції, низька енергетична витрата, контрольована морфологія і структура матеріалу. Основна ідея цього методу полягає у використанні високої розчинності більшості неорганічних сполук у воді при підвищених температурах і тисках, і наступному виділенні розчинених матеріалів у формі кристалів з розчинника. Головними факторами, що впливають на результат гідротермальної обробки, є концентрація і склад розчину, тиск і температура, час і швидкість змішування. Вода при високих температурах має особливий вплив на перетворення матеріалу-попередника, оскільки її тиск пари є значно вищим при гідротермальному синтезі. Під час синтезу, також змінюються властивості речовин, що беруть участь у гідротермальних реакціях, зокрема, змінюється їхня розчинність і хемосорбційна активність. Розчинником може бути не тільки вода, а й інші полярні чи неполярні рідини, наприклад бензол. У такому разі, процес синтезу доцільніше називати сольвотермічним синтезом у залежності від типу розчинника [21].

Гідротермальний синтез проводять у автоклавах (рис. 1.9) у якому використовується ємність з тефлоновим покриттям задля уникнення додаткових хімічних реакцій. Тефлонове покриття витримує максимальну температуру синтезу 520 К та тиск 10^8 Па. А тиск в автоклаві змінюється в залежності від його

заповненості [90].

У роботі [47] було отримано NiWO_4 гідротермальним методом синтезу з використанням $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ із додавання щавлевої кислоти і гідроксиду натрію. Дослідження показали, що синтез NiWO_4 гідротермальним методом є перспективним варіантом із подальшим застосуванням матеріалу в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів.



Рис. 1.9. Автоклав у якому проводився гідротермальний синтез

Використання ПАР під час синтезу матеріалів для пристроїв накопичення енергії

Під час синтезу матеріалів, які використовуються у пристроях зберігання енергії часто використовуються різні поверхнево-активні речовини (ПАР), які відіграють вирішальну роль у визначенні властивостей кінцевих продуктів.

Поверхнево-активні речовини – це речовини, які здатні змінювати міжфазну поведінку речовин на границі розділу фаз. Багатофункціональні ПАР можуть ефективно адаптуватися та контролювати розмір частинок, кристалічність, морфологію, пористість, структуру та склад матеріалів, досягаючи значного підвищення ємності та циклічної стабільності.

Молекулярні структури ПАР включають неполярні довголанцюгові гідрофобні групи та полярні гідрофільні групи. Довжина та тип груп впливають на властивості ПАР, такі як критична концентрація міцел, поверхневий натяг. Залежно від природи полярної групи, ПАР можуть бути аніонними, катіонними, неіоногенними або амфотерними. При певних умовах ПАР можуть самоорганізовуватись в розчинах у впорядковані структури, такі як міцели. Це дає можливість формувати нанопористі матеріали з регульованими

характеристиками, такими як розмір пор, площа поверхні та електрична провідність [66].

Структурна нестабільність, низька провідність є основними факторами, які обмежують розробку ефективних електродних матеріалів для пристроїв накопичення енергії [55]. Для покращення електрохімічних властивостей акумуляторів необхідно раціонально проектувати морфологію наноструктурованих електродних матеріалів, які мають високу площу поверхні, високу електронну та іонну провідність. Поверхнево-активні речовини можуть бути використані для регулювання морфології та структури наноструктурованих електродних матеріалів, а також для модифікації їх хімічного складу та поверхневої хемосорбції. Наноструктуровані електродні матеріали з різноманітними ієрархічними та пористими мікро/наноструктурами показали значне покращення електрохімічних характеристик батарей завдяки їхньому оптимальному поєднанню функціональних властивостей [95].

У синтезі пористих матеріалів ПАР відіграє важливу роль, не тільки, як утворювач пор, але, як регулятор морфології та структури вуглецевого матеріалу. У роботі [59] показано, що використання ПАР сприяло проникненню електроліту у пори матеріалу, а також забезпечило високу швидкість транспортування електронів/іонів через структуру матеріалу.

Також ПАР використовують для синтезу [25] композитів MoS_2/C . ПАР використовувався, як «вуглецевий скелет» на якому контролювався ріст MoS_2 під час карбонізації. На поверхні MoS_2 утворився однорідний вуглецевий шар. У роботі [25] було показано, що ПАР значно збільшила циклічну стабільність матеріалу, а також покращила енергетичні параметри матеріалу.

Використання композитних матеріалів на основі вуглецю

В якості електродного матеріалу в асиметричних суперконденсаторах використовуються різні типи матеріалів, які мають псевдоємнісні властивості. Однак, багато з цих матеріалів є напівпровідниками з великою шириною забороненої зони, що обмежує їх електропровідність та впливає на процеси переносу заряду. Це призводить до зниження потужності та енергоефективності

пристроїв накопичення енергії. Щоб подолати це обмеження, було проведено значну кількість досліджень, спрямованих на створення електродних матеріалів з більшою електропровідністю та покращеною кінетикою окисно-відновних реакцій. Один із загальних підходів полягає у синтезі композитних матеріалів, які поєднують окислювально-відновний матеріал зі струмопровідною сажею [44]. Інший підхід полягає у використанні вуглецевих матеріалів в якості струмопровідного матеріалу. До таких матеріалів відносяться вуглецеві волокна, нанотрубки або графен. Це дозволяє створити композитний електрод для гібридного суперконденсатора, який має високу пористість та провідну структуру [19]. Прикладом такого електроду є композитний матеріал $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{графен}$, який було отримано гідротермальним методом [52]. Ця структура має тривимірну пористу морфологію, яка сприяє дифузії та транспортуванню іонів електроліту. Графен також служить провідником для швидкої передачі електронів. Цей гібридний суперконденсатор мав високі значення густини енергії та потужності. Також показано, що використання вуглецевих пін у складі композитного матеріалу $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{C}$ дозволило підвищити питому ємність матеріалу у двічі [105].

Отже, застосування оксидів перехідних металів із провідним вуглецевим матеріалом є дієвим способом покращення ефективності гібридних суперконденсаторів. Ця методика збільшує електропровідність і сприяє суттєвому зростанню густини потужності та циклічної стабільності гібридних суперконденсаторів.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОТРИМАНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Дослідження кристалічної структури матеріалів за допомогою X-променевого аналізу

X-променевим аналізом називають методику дослідження атомної структури кристалу, заснованому на явищі дифракції X-променів. X-променевий аналіз використовують для якісного та кількісного аналізу зразка [110]. Кількісний аналіз включає в себе кут 2θ , пікову інтенсивність, сталу ґратки. Якісний аналіз включає в себе фазовий аналіз, зокрема ідентифікація типу фази, фазового складу (відсоток) чи розмірів кристалів або їхньої орієнтації [77].

В основі X-променевої дифрактометрії лежить дифракція світла у кристалічній ґратці. Дифракція світла відбувається у кристалічній ґратці, коли довжина електромагнітного випромінювання є співмірною міжплощинній відстані між атомами ґратки. Електромагнітне випромінювання використовується у вигляді X-променів (від 10 нм до 0,01 нм). Під час взаємодії X-випромінювання з матеріалом, частина променів поглинається, частина пропускається, а інша частина розсіюється і дифрагується. Ці розсіяні промені фіксуються. Коли X-промені потрапляють на кристалічну ґратку досліджуваного кристалу, вони дифрагуються і утворюють певні візерунки (дифрактограми). З отриманих дифрактограм можна отримати певні параметри на основі яких можна ідентифікувати досліджуваний матеріал. Результати X-променевого аналізу порівнюють з даними кристалографічних баз даних (наприклад база даних ICSD), які мають інструкції, як зчитувати дифрактограми. Наприклад, на основі інтенсивності піків в дифрактограмі можна визначити тип атомів і їхню кількість, що формують кристалічну ґратку. За положенням цих піків (кута 2θ) можна визначити положення атомів в кристалічній ґратці, параметри елементарної комірки і просторову симетрію. За шириною дифракційних піків можна визначити величину області когерентного розсіювання (ОКР) досліджуваного матеріалу [62].

Основний принцип X-променевої дифрактометрії полягає в тому, що X-промені падають на досліджуваний зразок (рис.2.1), а потім ці промені дифрагуються в усіх напрямках відповідно за законом Вульфа-Брегга. Детектор рухається з постійною кутовою швидкістю, щоб виявити X-промінь. Досліджуваний матеріал має площини ґратки, які розташовані випадковим чином з різними можливими орієнтаціями. Отримана X-дифрактограма є типовою дифракційною картиною для кожного матеріалу.

На рис.2.1 показано, як промінь S_0 утворює кут θ із системою паралельних площин (d – міжплощинна відстань). Це викликає хвильову інтерференцію. Дане явище можна проаналізувати за допомогою рівняння Вульфа-Брегга [120]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

де n – порядок дифракції (1, 2, 3 ...), d – міжплощинна відстань, θ – кут дифракції, λ – довжина хвилі. Отримана дифрактограма має дифракційні піки з відносною інтенсивністю, що змінюється разом з певним значенням кута 2θ . Відносна інтенсивність піків залежить від кількості атомів і їхнього розподілу в елементарній комірці матеріалу. Дифракційна картина кожного кристалічного твердого тіла дуже характерна, що залежить від кристалічної ґратки, одиниць параметрів і довжини хвилі X-випромінювання.

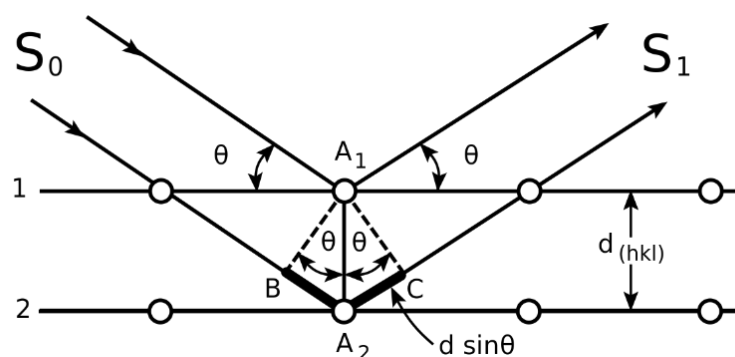


Рис. 2.1. Основний принцип роботи X-променевої дифрактометрії

X-променева дифракція може бути використана для визначення ОКР кристалів з певною фазою (рис.2.2) [43]. ОКР можна визначити за допомогою рівняння Дебая-Шеррера:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (2.2)$$

де D – розмір кристаліту, K – стала Шеррера (0.9), λ – довжина хвилі X-випромінювання, β – повна ширина на половині максимуму ($FWHM$, радіани), а θ – положення піку (радіани).

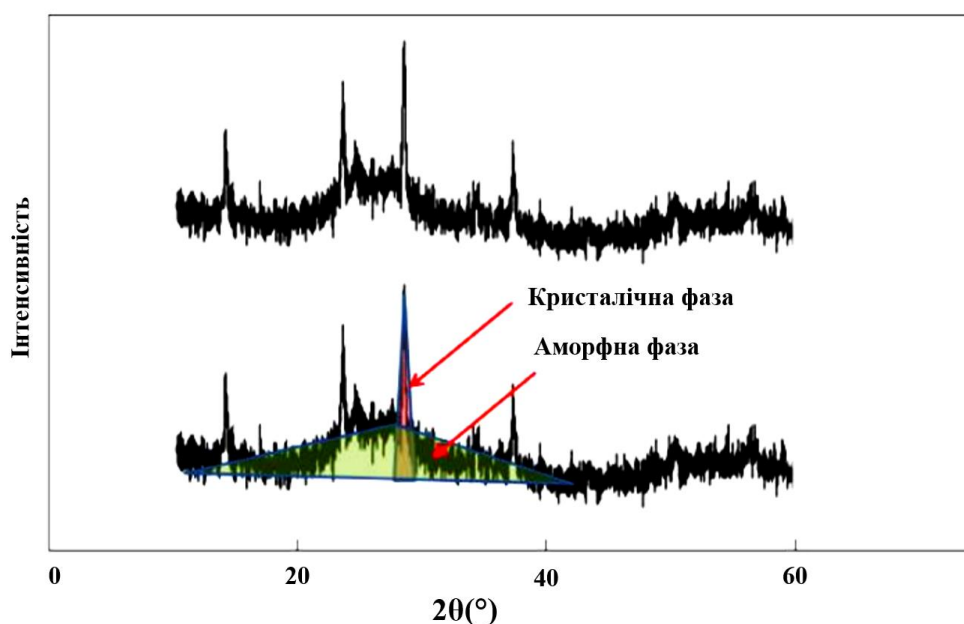


Рис. 2.2. Ілюстрація аморфної та кристалічної фази на дифрактограмі

Для визначення розміру кристала за допомогою X-дифрактограми потрібно визначити значення K , значення λ та значення $FWHM$ (β).

Для визначення повної ширини на половині максимуму дифракційного піку $FWHM$ (β) потрібно знайти пік чи кристалічну область на дифракційній картині, положення 2θ піку з максимальною інтенсивністю та визначити значення половини максимальної пікової інтенсивності, а також мінімальне і максимальне значення 2θ на половині максимальної інтенсивності піку (рис.2.3).

Значення $FWHM$ (β) визначається за допомогою рівняння:

$$\beta = (2\theta_{max} - 2\theta_{min})/2 \quad (2.3)$$

Для експериментальних досліджень структури зразків використовувався дифрактометр ДРОН (випромінювання $\text{Cu K}\alpha$), в якому фокусування відбувається

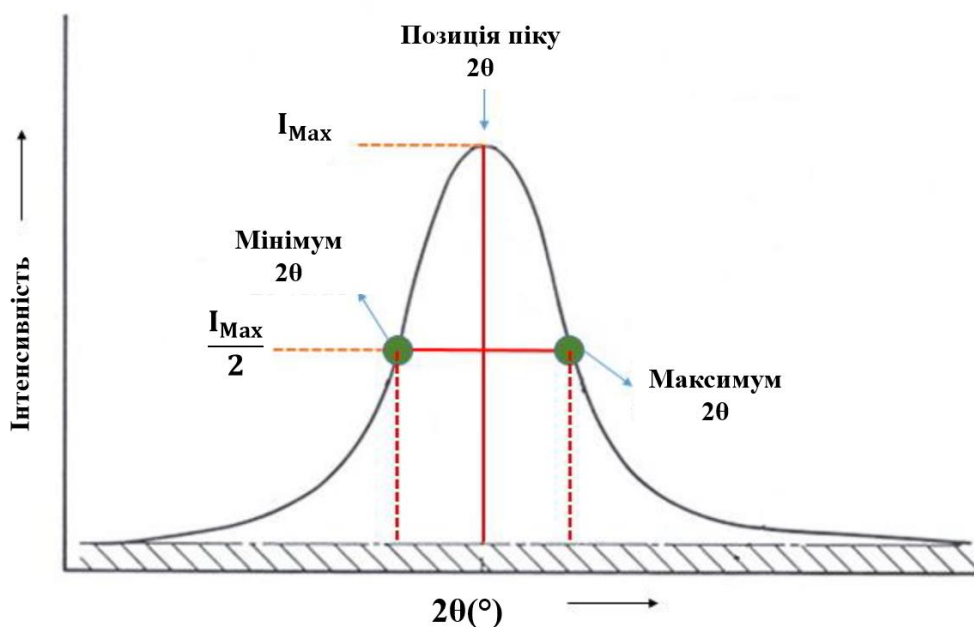


Рис. 2.3. Положення мінімального та максимального значення на половині максимальної інтенсивності піка

за схемою Брега-Брентано, а сам зразок розташовувався так, щоб досліджувана поверхня була на осі гоніометра.

2.2. Використання X-променевої флуоресцентної спектроскопії для визначення елементного складу речовини

X-променева флуоресцентна спектроскопія (ПФА) – це аналітичний метод, який використовує взаємодію X-променів з матеріалом для визначення його елементного складу. ПФА-спектроскопія дозволяє якісно та кількісно ідентифікувати елементи у порошкоподібних, твердих і рідких зразках.

Коли X-промені потрапляють на речовину, частина X-променів проходить крізь речовину, а частина поглинається. Поглинуте X-випромінювання взаємодіє з речовиною на атомному рівні та викликає такі явища, як розсіювання, випромінювання фотонів, електронів і флуоресцентне X-випромінювання (рис.2.4).

Коли атом опромінюється X-променями, він може втратити один або кілька електронів з внутрішніх оболонок. Це створює вакансію, яку заповнює електрон

з вищої оболонки. При переході електронів з вищих енергетичних рівнів на нижчі, випромінюється квант X-випромінювання, який має певну енергію для даного елемента. Це випромінювання називається характеристичним або флуоресцентним.

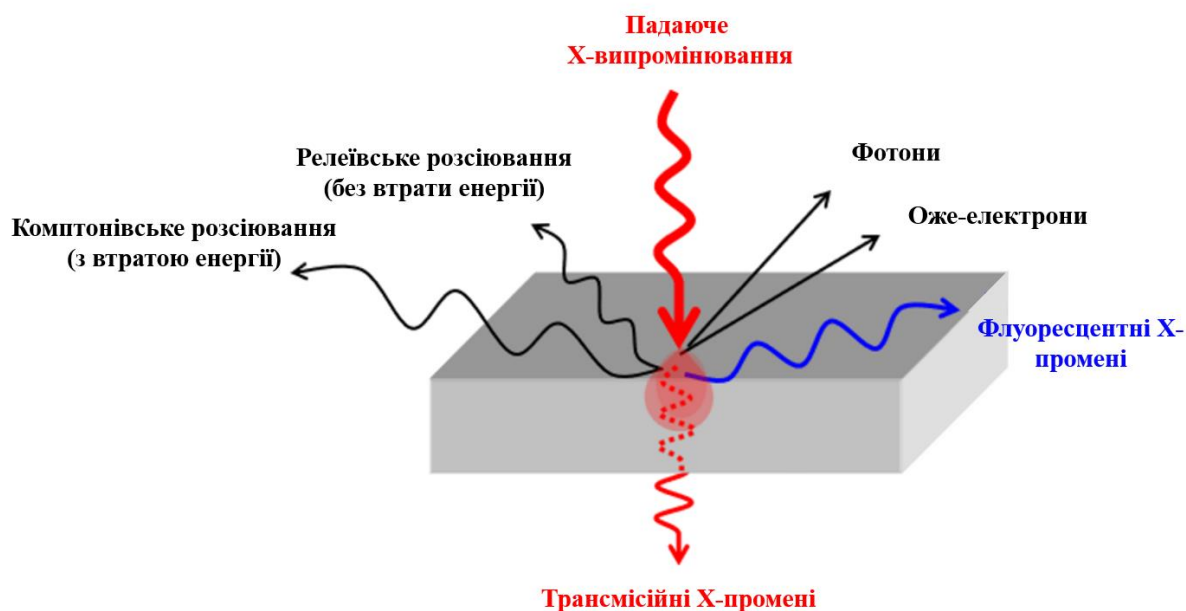


Рис. 2.4. Взаємодія X-випромінювання з речовиною

За допомогою спеціального детектора можна виміряти інтенсивність та енергію цього випромінювання, і таким чином, ідентифікувати та кількісно оцінити елементи у зразку. ПФА спектроскопія є швидким, неруйнівним і чутливим методом аналізу, який можна застосовувати до порошкоподібних, твердих і рідких зразків.

Рентгенівський флуоресцентний спектрометр – це прилад, який дозволяє визначати хімічний склад речовин за спектрами X-випромінювання. Для ідентифікації елементного складу матеріалів після лазерної модифікації використовувався X-променеий флуоресцентний спектрометр Expert 3L (Рис.2.5). Цей прилад має рентгенівську трубку, яка випромінює X-промені на зразок, та детектор, який реєструє випромінювання, що відбивається від зразка.

Рентгенівська трубка може генерувати як гальмівне, так і характеристичне випромінювання, залежно від матеріалу анода та напруги на ньому. Гальмівне випромінювання має широкий спектр енергій, тоді як характеристичне випромінювання має дискретні лінії, що відповідають переходам електронів між різними



Рис. 2.5. Загальний вигляд X-променевого флуоресцентного спектрометра Expert 3L

оболонками атома. Коли X-випромінювання потрапляє на зразок, частина його поглинається атомами зразка, а частина – випромінюється. Поглинання залежить від енергії квантів випромінювання та енергії зв'язку електронів у атомах. Якщо енергія кванта перевищує енергію зв'язку електрона на внутрішньому рівні (K, L або M оболонка), то електрон може бути вибитий із свого енергетичного рівня, а на його місце переходить електрон з вищого енергетичного рівня, при цьому випромінюється квант X-випромінювання, який має характеристичну для даного елемента енергію. Це називається характеристичною флуоресценцією. Детектор ПФА спектрометра розподіляє захоплене випромінювання за енергетичними каналами і будує спектри інтенсивностей. За цими спектрами можна ідентифікувати елементи у зразку та оцінити їх концентрації [17].

2.3. Диференціальний термічний та термогравіметричний аналіз

Термічний аналіз – це метод дослідження зразків речовини, який полягає у вимірюванні їх фізичних та хімічних характеристик в залежності від температури або часу. Зазвичай, термічний аналіз проводиться на твердих зразках, які піддаються термічним перетворенням, таким як плавлення, кристалізація, фазовий перехід, сублімація, окиснення. Термічний аналіз дозволяє визначити температури цих перетворень, а також кінетику та механізми їх протікання.

Термогравіметричний аналіз (ТГ) – це метод, який дозволяє дослідити залежність зміни маси зразка в залежності від температури або часу при певних умовах атмосфери. За допомогою ТГ аналізу можна визначити термічну стабільність та хімічний склад матеріалу, а також виявити реакції, що відбуваються при нагріванні, а саме дегідратацію, розкладання, десорбція та окислення. ТГ аналіз є важливим інструментом для визначення характеристик матеріалів, особливо для полімерів, композитів чи каталізаторів.

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) є найбільш поширеним термічним методом аналізу, який полягає у вимірюванні різниці температур між зразком і еталонним матеріалом під час нагрівання/охолодження зразка. Температура має бути однаковою, поки не відбудеться термічна зміна, така як плавлення, розкладання або зміна кристалічної структури. Якщо всередині зразка відбувається ендотермічна подія, температура зразка буде відставати від температури порівняння, і на кривій спостерігатиметься мінімум. І навпаки, якщо має місце екзотермічна подія, то температура зразка буде перевищувати температуру еталонного зразка і на кривій спостерігатиметься максимум.

Термічна крива ТГ (або термограма) – це графічне зображення зміни маси зразка в залежності від температури або часу. Термограми є унікальними для кожної сполуки. В загальному, термограму можна розділити на 5 ділянок (рис.2.6) [76, 75]:

1. За температури нижче 420 К виділяється сорбована вода, низькомолекулярні леткі сполуки, розчинники та захоплені гази.
2. Між 420-520 К відбувається втрата маси через хемосорбовану воду та низькомолекулярні сполуки, такі як добавки та леткі продукти розкладання.
3. За температури вище 520 К, сполуки починають розкладатися. Для багатокомпонентних систем і для реакцій з проміжними стадіями, можливі декілька температур початку і кінця.
4. Матеріал, що залишився вище кінцевої температури, включає нелеткі неорганічні сполуки.

5. В окислювальному середовищі металічні сполуки підвищують ступінь окиснення і набирають масу.

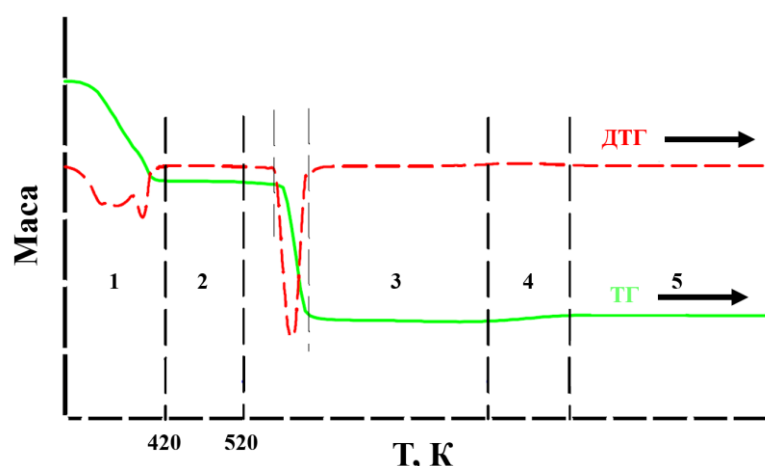


Рис. 2.6. П'ять ділянок термограми: крива ТГ (зелена), крива ДТГ (червона) для $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нагрітого до 1173 К на повітрі

Деривативна термогравіметрія (ДТГ) є методом термічного аналізу, який дозволяє визначати зміни маси речовини в залежності від температури або часу. ДТГ використовується для дослідження термічних перетворень, таких як сублімація, випаровування, дегідратація, окиснення, піроліз, кристалізація [37].

Фізичні властивості, які змінюються в залежності від часу t , є джерелами кінетичних даних, а в термогравіметрії зміна маси пов'язана зі ступенем перетворення (α) згідно:

$$\alpha = \frac{W_0 - W(t)}{W_0 - W_\infty}, \quad (2.4)$$

де $W(t)$ – маса зразка при t , початкова та залишкова маси W_0 , W_∞ , α змінюється від 0 до 1. Зміни на термограмі відображають окремі процеси. Основними факторами для ідентифікації цих процесів є температура (T), тиск (P) і час (t) [127]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(p), \quad (2.5)$$

Багатоетапні процеси, такі, як дві паралельні реакції, потребують більше параметрів для повного опису системи:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(T)f_1(\alpha)h_1(p) + k_2(T)f_2(\alpha)h_2(p), \quad (2.6)$$

де k – лінійне рівняння Арреніуса з відносною еталонною температури T_0 :

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right), \quad (2.7)$$

де E_a – енергія активації, k_0 – опорна константа кінетичної швидкості при T_0 . Тиск впливає на кінетику реакцій, що утворюють газоподібні сполуки, і реакцій, які залежать від парціального тиску концентрацій газів, що вводяться з продувним газом. Модель реакції в різних математичних формах визначає залежність α . Степеневий закон, [22], стягуюча сфера, стискаючий циліндр, одновимірна дифузія, моделі двовимірної реакції дифузії та тривимірної дифузії (Яндера або Гінстлінга-Броунштейна) [122] є одними з поширених кінетичні моделей в твердому тілі [98]. Для отримання кінетичних даних, необхідно забезпечити умови помірної швидкості розкладу та вибрати таку швидкість потоку продувного газу, яка забезпечить миттєве усунення виділених газів. Миттєве усунення газів запобігає оберненим реакціям. Регулюючими факторами є маса зразка, газова атмосфера та умови нагрівання, які не пов'язані між собою. Збільшення швидкості нагрівання або початкової маси зразка призводить до зсуву термограм у бік вищих температур [98].

Для вирішення багатьох завдань вигідно використовувати як ДТА, так і ТГ аналіз. Для прикладу, на рис. 2.7 у діапазоні температур від 773 до 973 К на кривій ТГ відбувається зміна маси, яка відповідає дегідратації $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, і ця дегідратація відображається на кривій ДТА, як ендотерма. За температури від 1100 до 1200 К виникає другий ефект ДТА, але цей ефект не відображається на кривій ТГ, оскільки ця зміна відповідає перекристалізації зневодненого каоліну. Цей процес рекристалізації є екзотермічним [133].

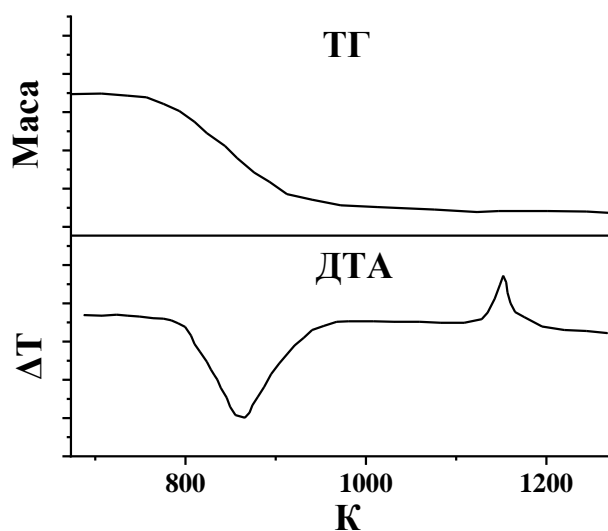


Рис. 2.7. ТГ та ДТА криві для $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$

Під час експерименту досліджувану речовину масою 3-4 г поміщали в корундові тиглі. Зважування проводилось з точністю до 1 мкг. Тигель нагрівається в електропечі зі швидкістю 10 К/хв. Експеримент проводили в інтервалі температур 300 – 1100 К. Температуру в печі вимірювали за допомогою термопари із застосуванням вольтметра. Референсним зразком порівняння використовувався Al_2O_3 .

2.4. Метод адсорбційної порометрії

Метод адсорбційної порометрії – це експериментальна техніка для визначення розміру пор, розподілу пор за розмірами та їхнього об'єму в досліджуваній речовині. Цей метод базується на здатності газу адсорбуватися на поверхні матеріалу та дифундувати в його пори.

У процесі адсорбції молекули адсорбуються на поверхні адсорбенту, яка має активні центри, здатні до взаємодії з адсорбатом. Адсорбційний шар є шаром, який утворюється на межі розділу фаз і характеризується високою концентрацією адсорбату порівняно з його концентрацією в об'ємних фазах.

Сорбція – це процес захоплення речовини одним тілом або рідиною з іншого тіла або рідиною. Сорбція може бути різного типу, залежно від механізму

взаємодії між сорбентом (тілом, що захоплює речовину) і сорбатом (речовиною, що захоплюється). Основні механізми сорбції такі:

– Абсорбція – це поглинання речовини всією масою рідкого або твердого тіла. Абсорбція відбувається через дифузію молекул сорбату в середину сорбенту, де вони можуть утворювати хімічні зв'язки або фізичну суміш.

– Хемосорбція – це поглинання речовини з утворенням хімічної сполуки між сорбентом і сорбатом. Хемосорбція вимагає високих температур і енергетичних бар'єрів для перебудови електронних оболонок атомів.

– Капілярна конденсація – це утворення рідкої фази в порах і капілярах твердого тіла за наявності пари води в газовому середовищі. Капілярна конденсація залежить від тиску пари, радіуса капілярів і поверхневого натягу речовини.

Адсорбція – це процес, при якому речовина з газового або рідкого середовища затримується на поверхні твердого тіла – адсорбенту. Адсорбція зумовлена ван-дер-ваальсовими, або електростатичними, силами притягання частинок адсорбованої речовини до частинок адсорбенту. Адсорбент має активні центри, які притягують молекули адсорбату (речовини, що адсорбується). Питома активна поверхня – це площа поверхні адсорбенту, на якій відбувається адсорбція. Вона залежить від багатьох факторів, таких як полярність груп на поверхні адсорбенту, щільність упаковки макромолекул, розмір пор і молекул адсорбату тощо. Питома активна поверхня може бути визначена за допомогою методу низькотемпературної адсорбції інертних газів або за допомогою адсорбції водяної пари.

За допомогою ізотерм адсорбції можна дослідити механізм адсорбції газів на поверхні твердих речовин. У багатьох системах адсорбція не обмежується одним молекулярним шаром, а відбувається у вигляді полішарового осадження. Брунауер, Деммінг, Деммінг і Теллер (БДДТ) запропонували класифікацію ізотерм адсорбції за п'ятьма типами (рис.2.8), які характеризують різні режими адсорбції в залежності від величини відносного тиску P/P_s . Зазвичай полімолекулярні шари починають формуватися при $P/P_s \approx 0.1$.

Одним з важливих параметрів, що характеризують процес адсорбції, є ізотерма адсорбції – залежність кількості адсорбованої речовини від тиску або концентрації при постійній температурі. За формою ізотерм адсорбції, можна розрізнити п'ять основних типів:

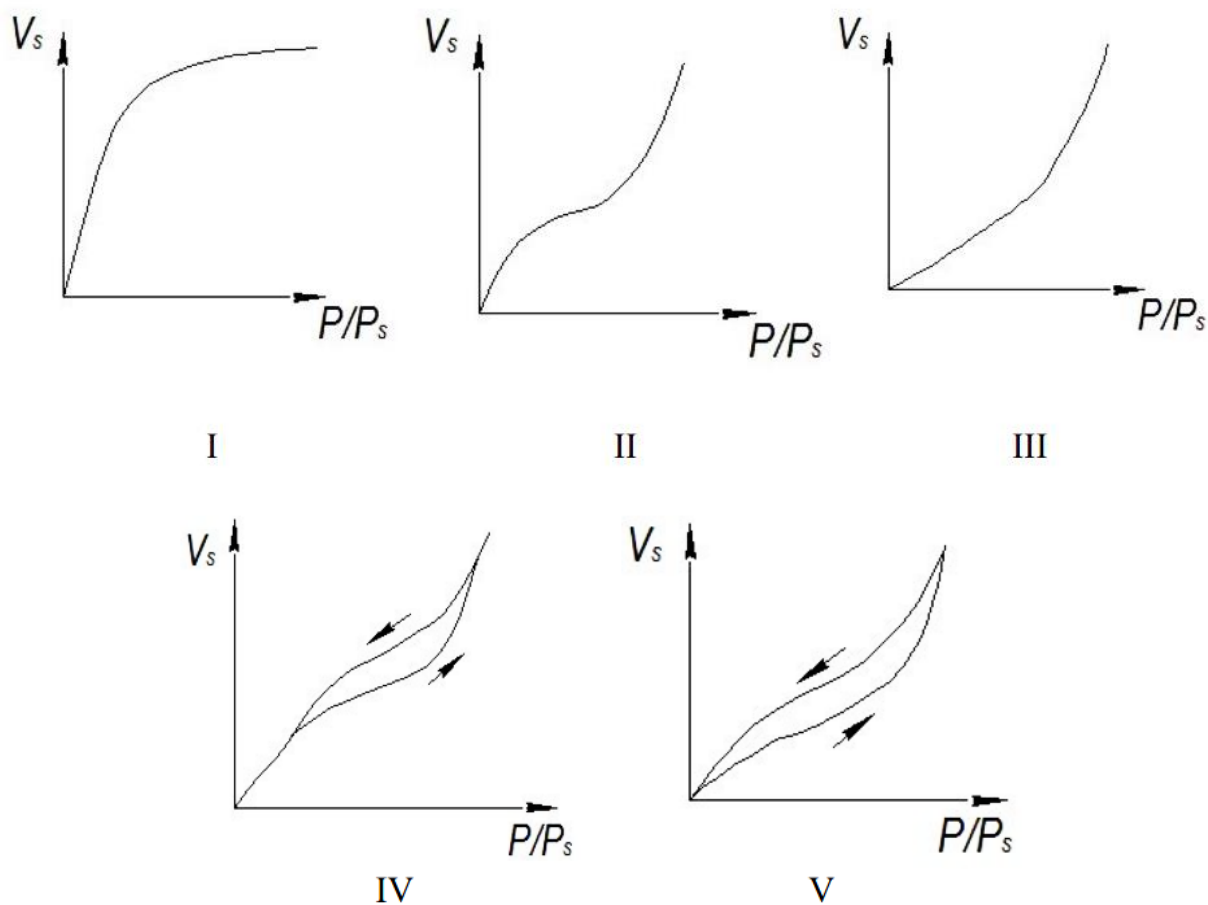


Рис. 2.8. Основні типи ізотерм адсорбції

Тип I. Ізотерма описується теорією осадження моношару і рівнянням Ленгмюра. Ізотерма має опуклий вигляд і характеризується асимптотичним наближенням кількості адсорбованого газу до ємності осадження моношару. Це може бути результатом хемосорбції, коли всі місця на поверхні зайняті адсорбатом, або фізичної адсорбції на мікропористих матеріалах, коли заповнення пор відбувається при низьких тисках. Адсорбована кількість не залежить від тиску при високих значеннях P/P_s . Цей тип ізотерми характерний для низькопористих сорбентів з однорідною поверхнею.

Тип II. Найбільш загальний тип ізотерми, який спостерігається при використанні адсорбентів з непористою або макропористою структурою. Цей тип ізотерми характеризується формуванням полішару на поверхні з високим адсорбційним потенціалом. При малих P/P_s існує точка яка свідчить про закінчення формування моношару і початок багат шарової адсорбції. Цей тип ізотерми спостерігається для багатьох сорбентів з розвиненою поверхнею, таких як активоване вугілля, силікагель, алюмогель тощо.

Тип III. Ізотерма III типу на відміну від другого не має точки перегину і є увігнутою. Цей тип ізотерми характеризується тим, що потенціал осадження першого моношару адсорбату на адсорбенті малий і має той же порядок, що й теплота конденсації адсорбативу. Це означає, що сили взаємодії між молекулами адсорбату в полішарі приблизно дорівнюють силам взаємодії між молекулами адсорбату в рідинному стані. Такий тип ізотерми спостерігається для адсорбції низькополярних газів на низькоактивних адсорбентах, наприклад, гелію на графіті.

Тип IV. Ізотерми типу IV характерні для адсорбції на мезопористих матеріалах, які мають пори різних розмірів та форм. При збільшенні відносного тиску P/P_s виникає конденсація пор у найбільших порах, що призводить до утворення петлі гістерезису на ізотермі. Ця петля відображає різницю між адсорбцією та десорбцією газу в пористому матеріалі. При дуже високих значеннях P/P_s всі пори заповнюються газом та ізотерма стає горизонтальною. Початковий етап адсорбції на мезопористих матеріалах подібний до адсорбції на непористих поверхнях і може бути описаний моно-багат шаровою моделлю, як і для ізотерм типу II.

Тип V. Ізотерми V типу належать до класу ізотерм сорбції, котрі описують процес взаємодії газу з поверхнею адсорбенту при постійній температурі. Ці ізотерми характеризуються тим, що при низьких тисках сорбція газу є дуже слабкою, а при підвищенні тиску вона різко зростає через конденсацію газу в порах адсорбенту. При зворотному зменшенні тиску спостерігається гістерезис сорбції, тобто крива десорбції не збігається з кривою сорбції. Це пов'язано з тим,

що для десорбції газу з пор необхідно подолати силу поверхневого натягу рідини. Ізотерми V типу спостерігаються для високопористих матеріалів, таких як активоване вугілля, силікагель тощо.

Мономолекулярна адсорбція

Згідно мономолекулярної моделі фізичної адсорбції за Ленгмюром, адсорбовані молекули розташовуються на поверхні адсорбенту і не взаємодіють між собою. Рівноважна ізотерма адсорбції Ленгмюра має вигляд:

$$D = D_m KP / (1 + KP), \quad (2.8)$$

де K – константа рівноваги процесу адсорбції; D_m – межа адсорбції; P – рівноважний тиск газу.

Межу адсорбції можна визначити з лінійних перетворень рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_m K C}. \quad (2.9)$$

Або можна переписати в такій формі:

$$\frac{C}{D} = \frac{C}{D_m} + \frac{C}{D_m K C}. \quad (2.10)$$

З графіків $C/D=f(C)$ чи $1/D=f(C)$ можна знайти D_m як обернене значення відрізка на осі ординат або тангенса кута нахилу прямої до осі абсцис відповідно.

Питому площу поверхні адсорбенту $S_{\text{пит}}$ можна обчислити за формулою:

$$S_{\text{пит}} = D_m S_0 N_a, \quad (2.11)$$

де S_0 – площа молекулярного перетину адсорбату, N_a – число Авогадро.

Для деяких систем мономолекулярної адсорбції використовуються емпіричне рівняння Фрейндліха:

$$D = KP^{\frac{1}{n}}, \quad (2.12)$$

де K і n – емпіричні константи, які можна визначити з логарифмічного випрямлення ізотерми за допомогою рівняння (2.12).

Полімолекулярна адсорбція

Теорія Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ) описує полімолекулярну адсорбцію, яка ґрунтується на припущенні, що молекули газу можуть утворювати багато шарів на поверхні адсорбенту. Згідно теорії, молекули першого шару зв'язуються з адсорбентом силами хемосорбції, а молекули наступних шарів – силами фізичної сорбції. Автори теорії також припустили, що молекули кожного шару можуть служити місцями адсорбції для молекул наступного шару, і що енергія адсорбції в усіх шарах, крім першого, дорівнює енергії конденсації газу. Також вважається, що молекули в кожному шарі розподілені однорідно. За допомогою статистичної термодинаміки авторами отримано рівняння ізотерми БЕТ, яке описує залежність кількості адсорбованого газу від його тиску при сталій температурі:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{CP/P_s}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 - (C - 1) \frac{P}{P_s}\right]}, \quad (2.13)$$

Рівняння можна перетворити у лінійну форму. P/P_s позначимо як X , тоді отримаємо:

$$\frac{X}{\Gamma(1 - X)} = \frac{1}{\Gamma_m C} + \frac{C - 1}{\Gamma_m C} X, \quad (2.14)$$

За допомогою цього рівняння можна побудувати лінійний графік (БЕТ-пряма) і знайти D_m і C за його параметрами. Питому поверхню адсорбенту можна обчислити за формулою:

$$S = D_m N_A \sigma / M, \quad (2.15)$$

де S – питома поверхня, м²/г; N_A – число Авогадро; σ – площа однієї молекули газу, м²; M – молярна маса газу, г/моль.

Адсорбція на пористих адсорбентах

Пористі системи можуть мати різну форму та розмір пор. Для деяких застосувань важливо знати їхній розмір. За класифікацією М. М. Дубініна пори

поділяються на три види: мікропори (<2 нм), мезопори (2-50 нм) та макропори (>50 нм).

Ця класифікація ґрунтується на тому, що кожен вид пор має свої адсорбційні властивості, які можна виявити за допомогою ізотерми адсорбції. У мікропорах потенціал взаємодії молекул адсорбату з стінками пор високий через їхню малу відстань, і тому адсорбція при певному відносному тиску також висока. У мезопорах спостерігається капілярна конденсація і петля гістерезису на ізотермі. Макропори настільки великі, що ізотерми адсорбції не дають достатньої інформації про них. Тому для дослідження таких пористих матеріалів використовують ртутну порометрію, яка дозволяє визначити тиск, необхідний для проникнення ртуті у ці пори.

Мікропористі адсорбенти

У мікропорах поля адсорбційних сил перекриваються. Згідно моделі адсорбції газу Дубініна і Радушкевіча, яка враховує ефект мікропористості, розподіл ступеня заповнення мікропор описується гаусовою кривою:

$$W = W_0 \cdot \exp(-ke^2), \quad (2.16)$$

де k – деяка стала, що залежить від природи адсорбату і адсорбенту; W_0 , W – загальний об'єм пористого простору адсорбенту і об'єм пор, що відповідає потенціалу поля адсорбційних сил.

З рівняння Поляні для потенціалу поля адсорбційних сил

$$\varepsilon = RT \ln(P_s/P) \quad (2.17)$$

можна записати

$$W = W_0 \cdot \exp\{-D[\lg(P/P_s)]^2\}, \quad (2.18)$$

де $D=k(2,3RT)^2$ – стала рівняння Дубініна і Радушкевіча.

Для визначення загальної пористості адсорбентів це рівняння можна переписати у лінійній логарифмічній формі:

$$\lg(W) = \lg(W_0) - D[\lg(P/P_s)]^2, \quad (2.19)$$

Адсорбцію розраховують як $D=W/V_m$, де V_m – молярний об'єм адсорбату.

Мезопористі адсорбенти

На ізотермах IV типу (рис.2.8) спостерігається розбіжність гілок адсорбції і десорбції. Це відбувається внаслідок капілярної конденсації. Це процес, коли рідина заповнює мезопори адсорбенту при нижчому тиску, ніж потрібно для конденсації на плоскій поверхні. Капілярна конденсація викликає розбіжність між гілками адсорбції і десорбції на ізотермі адсорбції, що називається капілярним гістерезисом. Розміри пор можна визначити за допомогою рівняння Кельвіна, яке пов'язує радіус капіляра з тиском конденсації.

$$\frac{\ln(P_r)}{P_s} = \frac{-2V_m\sigma}{rRT}, \quad (2.20)$$

де P_r , P_s – тиск над меніском в капілярі і тиск насичення над плоскою поверхнею; V_m – молярний об'єм рідкого адсорбату; σ – поверхневий натяг рідкого адсорбату; r – радіус кривизни меніска в капілярах, який зазвичай вважають рівним радіусу капіляра. Це рівняння справедливе для менісків сферичної форми.

У роботі досліджувалась пористість структури та знаходилась площа поверхні отриманих матеріалів, яку отримували методом адсорбції/десорбції азоту з використанням сорбометру NOVA

Quantachrome 2200e (рис.2.9). З аналізу отриманих ізотерм адсорбції-десорбції зробили висновки про морфологічні властивості досліджуваних матеріалів.



Рис. 2.9. Сорбометр NOVA Quantachrome 2200e

2.5. Метод раманівської спектроскопії

Опромінення молекули монохроматичним світлом викликає два види розсіювання: пружне та непружне. При пружному розсіюванні довжина хвилі (частота) та енергія не змінюються. При непружному розсіюванні навпаки, фотон при збудженні молекулярних коливань може втратити деяку кількість енергії, або отримати енергію [61]. Залежно від напрямку обміну енергії, можна виділити три типи непружного розсіювання (рис. 2.10) [100].

– Розсіювання Релея: це розсіювання без обміну енергією між фотоном і молекулою. Частота розсіяного світла рівна частоті світла, що падає ($E = E_o$).

– Стоксове комбінаційне розсіювання: це розсіювання з передачею енергії від фотона до молекули. Частота розсіяного світла нижча за частоту світла, що падає ($E = E_o - E_v$), де E_v - енергія молекулярної вібрації.

– Антистоксове комбінаційне розсіювання: це розсіювання з передачею енергії від молекули до фотона. Частота розсіяного світла вища за частоту падаючого світла ($E = E_o + E_v$), де E_v - енергія молекулярної вібрації.



Рис. 2.10. Механізм Раманівського випромінювання

Раманівський спектрометр складається з чотирьох основних компонентів: джерела світла, монохроматора, тримача зразка та детектора. Джерело світла – це

лазер, який генерує монохроматичне світло певної довжини хвилі. Монохроматор – це пристрій, який вибирає певну частоту комбінаційного розсіювання з усього спектра. Тримач зразка – це пристосування, яке утримує зразок під відповідним кутом до світла, що падає. Детектор – це пристрій, який перетворює інтенсивність комбінаційного розсіювання на електричний сигнал.

Для отримання раманівських спектрів використовуються два основних методи: дисперсний та комбінаційний метод перетворення Фур'є. Вони використовують різні типи лазерного джерела та детектори для аналогового та цифрового оброблення сигналу. Дисперсний метод полягає в тому, що раманівський сигнал розділяється на окремі частоти за допомогою монохроматора та реєструється фотоприймачем. Комбінаційний метод перетворення Фур'є використовує інтерферометр для отримання інтерферограми раманівського сигналу, яка потім перетворюється в спектр за допомогою алгоритму перетворення Фур'є. Обидва методи мають свої переваги та недоліки. Дисперсний метод забезпечує високу роздільну здатність та чутливість, але потребує багато часу для отримання повного спектру. Комбінаційний метод перетворення Фур'є метод дозволяє отримати спектр швидко та з високим ступенем паралельності, але має нижчу роздільну здатність та чутливість [126].

Спектри комбінаційного розсіювання містять інформацію про властивості молекул, такі як структура, вібрація та симетрія. Для отримання якісних спектрів необхідно враховувати деякі фактори, такі як високе співвідношення сигнал/шум, стабільність приладу та достатня роздільна здатність. Одним з найбільших викликів для раманівської спектроскопії є флуоресценція, яка може перекривати сигнали раманівського розсіювання. Цьому можна запобігти за допомогою використання лазерних джерел збудження з ближнього інфрачервоного діапазону.

Раманівські зсуви є важливими для аналізу структури та властивостей речовини, оскільки вони відображають взаємодію молекул з електромагнітним випромінюванням. Раманівські зсуви зазвичай виражаються у хвильових числах, які мають одиниці оберненої довжини, оскільки це значення безпосередньо

пов'язане з енергією. Для перетворення між спектральною довжиною хвилі та хвильовим числом зсуву в раманівському спектрі можна використати наступну формулу:

$$\Delta\tilde{\nu} = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right), \quad (2.21)$$

де $\Delta\tilde{\nu}$ – зсув комбінаційного розсіювання, виражений хвильовим числом, λ_0 – довжина хвилі збудження, а λ_1 – довжина хвилі спектру раманівського розсіювання.

Найчастіше одиницею для вираження хвильового числа в раманівських спектрах є обернені сантиметри (см^{-1}). Оскільки довжина хвилі часто виражається в одиницях нанометрів (нм), наведена вище формула може масштабувати цю одиницю перетворення явно, даючи:

$$\Delta\tilde{\nu}(\text{см}^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_0(\text{нм})} - \frac{1}{\lambda_1(\text{нм})} \right) \times \frac{(10^7 \text{ нм})}{(\text{см})}, \quad (2.22)$$

Раманівські зсуви можуть бути стоксовими або антистоксовими, залежно від того, чи поглинає чи випромінює молекула енергію при розсіянні світла. Стоксовий зсув має меншу частоту (більшу довжину хвилі) за частоту світла, що падає, тоді як антистоксовий зсув має більшу частоту (меншу довжину хвилі). Раманівські зсуви можуть бути використані для ідентифікації характерних коливань молекул або кристалографічних фаз речовини.

Колівальні моди, що спостерігаються в спектрах КРС вольфраматів (рис.2.11), можна класифікувати на дві групи, а саме зовнішні ($< 600 \text{ см}^{-1}$) і внутрішні ($> 600 \text{ см}^{-1}$) моди [96]. Вібраційні зовнішні моди пов'язані з фононами кристалічної ґратки, який включає рух спотворених октаедричних $[\text{NiO}_6]$ кластерів із симетрією та елементарних комірок. Тим часом, колівальні внутрішні моди пов'язані з коливаннями спотворених октаедричних $[\text{WO}_6]$ кластерів у ґратці, припускаючи, що центр мас знаходиться в стаціонарному стані. Згідно з Россом-Медгаарденом і Вахсом [96], положення найінтенсивнішої смуги, розташованої при 891 см^{-1} (рис.2.11) пов'язане з симетричним валентним

коливанням WO_6 . Тому характерні коливальні моди, які показані в спектрі комбінаційного розсіювання підтверджують наявність однієї фази.

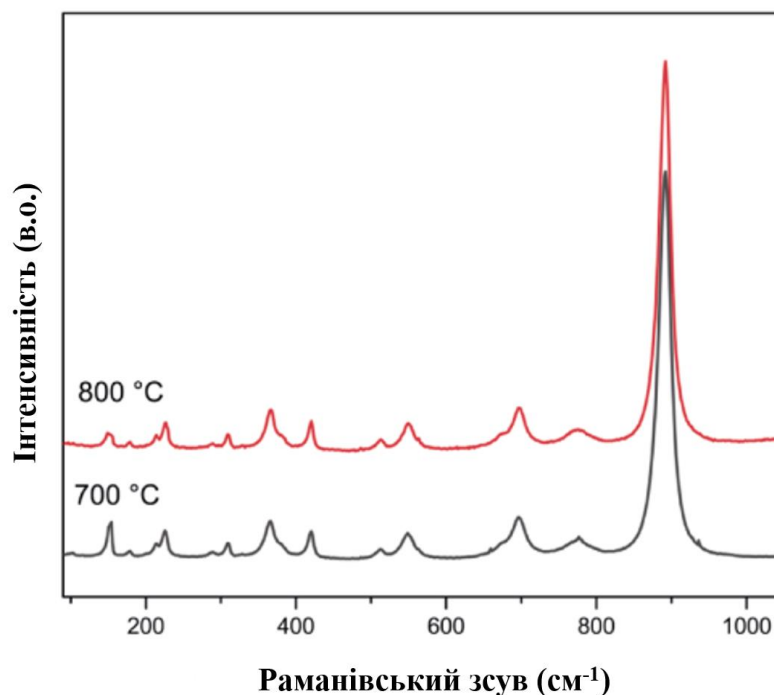


Рис. 2.11. Раманівські спектри порошків $NiWO_4$, термічно відпалених при 973 і 1073 К протягом 2 год [69]

Отже, раманівська спектроскопія є потужним інструментом для визначення характеристик матеріалів. Вона дозволяє визначати структуру та склад молекул за їхніми спектрами непружного розсіювання.

Спектри комбінаційного розсіювання були виміряні за допомогою спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 (рис.2.12).

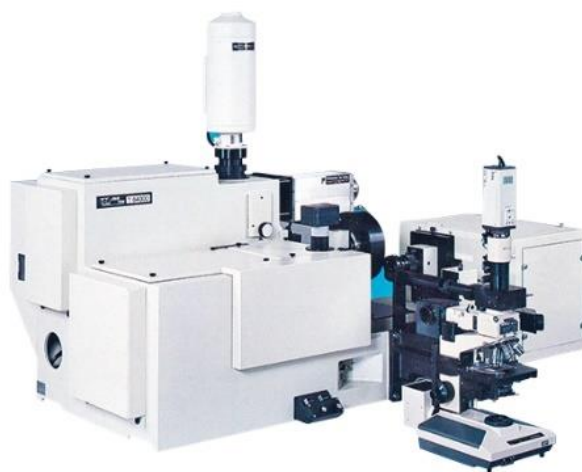


Рис. 2.12. Раманівський спектрометр Horiba Jobin-Yvon T64000

Даний спектрометр оснащений мікроскопом Olympus BX41 (об'єктив $\times 100$ з апертурою 0,09). Випромінювання збуджувалося лазером Ar⁺/Kr⁺ із довжиною хвилі 488,0 нм та реєструвалося в геометрії зворотного розсіювання. При вимірюваннях спектрів мікроКРС лазерне випромінювання фокусувалося у «точку» діаметром біля 1 мкм, при цьому потужність збуджувального випромінювання становила значення в межах 0,25÷25 мВт. Точність визначення частотного положення фононної лінії була не більшою за 0,15 см⁻¹.

2.6. Імпедансна спектроскопія

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) є методом для вимірювання комплексного імпедансу електрохімічних елементів, таких як батареї або суперконденсатори. Основна перевага ЕІС полягає в тому, що вона дозволяє отримати інформацію про структуру та динаміку електрохімічної системи за допомогою аналізу її електричної відповіді на змінне електричне поле. [78] Принцип ЕІС полягає в тому, що на систему подається невелике синусоїдальне збурення (наприклад, зміна потенціалу або струму) і вимірюється реакція системи на це збурення (наприклад, змінити струм або потенціал) для різних частот. Результатом ЕІС є комплексна функція, яка називається імпедансом. Імпеданс має два параметри: модуль $|Z|$ (або опір) та фазовий кут φ (рис.2.13). Модуль показує, наскільки сильно електрохімічна система чинить опір струму на певній частоті, а фазовий кут показує, наскільки зсунута фаза вихідного сигналу порівняно з вхідним. Імпеданс досліджуваної системи можна записати в такому вигляді (містить комплексну та уявну частину):

$$Z = Z_0 \cos(\varphi) - iZ_0 \sin(\varphi) = Z' - iZ'' \quad (2.23)$$

Імпеданс може бути представлений у різних форматах: у вигляді комплексного числа, у вигляді пари декартових координат (реальна та уявна частини), у вигляді пари полярних координат (модуль та фазовий кут) або у вигляді графіка (Найквіст-діаграма).

Для аналізу імпедансних спектрів використовується моделювання електричної схеми. Електрична схема – це спрощене уявлення про електрохімічну

систему, яка переважно складається з елементарних (резистори, конденсатори та котушки індуктивності) та узагальнених (елемент постійної фази, фрактальний елемент тощо) електричних компонентів (табл. 2.1).

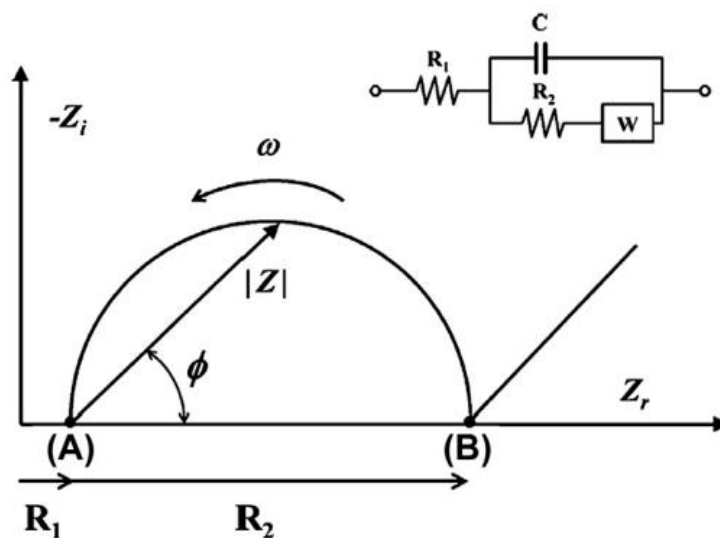


Рис. 2.13. Типова діаграма Найквіста електрохімічної комірки, яка містить робочий електрод та еквівалентна схема Рендлса [94]

Кожен компонент має свою характеристику імпедансу, яка описує його поведінку при різних частотах. За допомогою електричної схеми можна

Таблиця 2.1. Елементи електричної еквівалентної схеми

Елемент	Імпеданс	Позначення елемента
опір	$Z = R$	
ємність	$Z = 1/i\omega C$	
індуктивність	$Z = i\omega L$	
W (елемент Варбурга)	$1/Y_0(i\omega)^{1/2}$	
CPE	$1/Y_0(i\omega)^\alpha$	

побудувати еквівалентний імпеданс для всієї системи та порівняти його з експериментальними даними.

Схеми блокування ЕІС, який виключає фарадеївські процеси наведені на рис. 2.14. Ці схеми можна представити як послідовність опорів і конденсаторів, як зображено на рис.2.14 (б). Імпеданс таких схем (а) має вигляд лінії, паралельної до уявної осі на комплексній площині. Опір $R_{рез}$ є дійсною складовою імпедансу, а уявна складова прямує до нуля при збільшенні частоти.

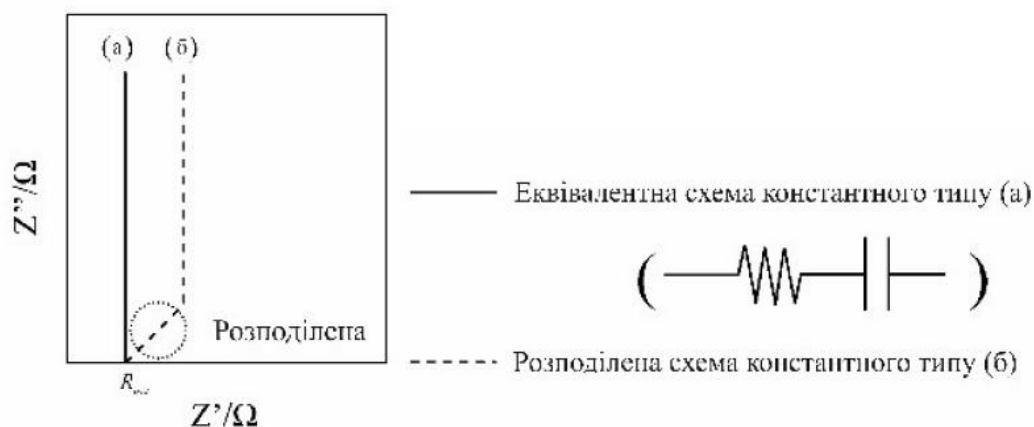


Рис. 2.14. Схеми імпедансу: еквівалентна (а), розподілена схеми (б).

Імпеданс розподіленої схеми постійного типу (б) схожий на імпеданс еквівалентної схеми (а) при низьких частотах і має пряму, що утворює кут 45° з дійсною віссю при високих частотах. Це пов'язано з неоднорідним розподілом струму на електроді при високих частотах [49].

На рис. 2.15 показана концептуальна модель електроду (а), її еквівалентна схема (б) і спрощена еквівалентна схема електроду з періодичною пористою структурою (в).

При заданому потенціалі на межі електрод/електроліт утворюється ПЕШ. Цей шар має ємність C_d , яка не залежить від частоти. Якщо на електроді не відбуваються процеси Фарадея, то імпеданс ПЕШ можна описати формулою:

$$Z(\omega)=1/(j\omega C_d), \quad (2.24)$$

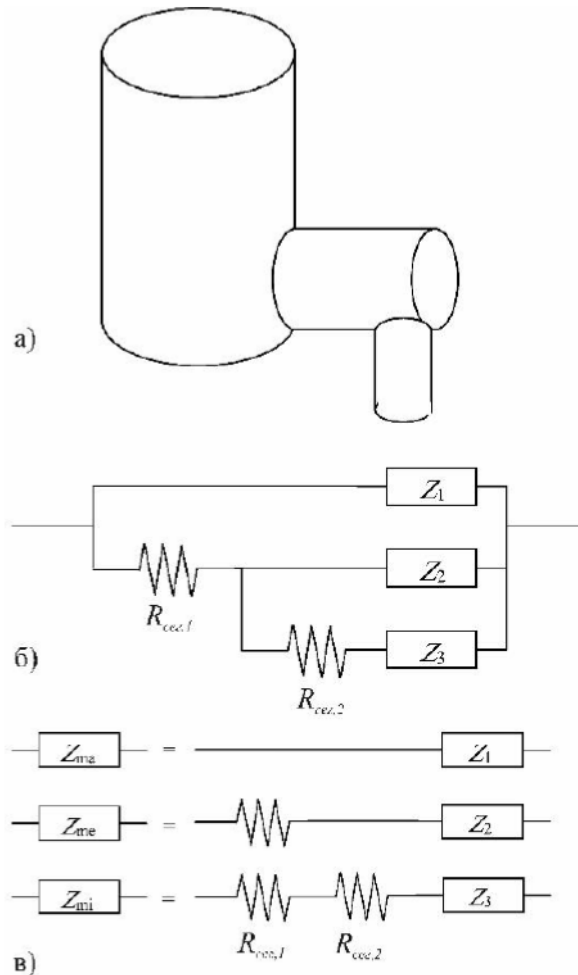


Рис. 2.15. Концептуальна модель для електроду (а), його еквівалентна схема (б), спрощена еквівалентна схема електроду з повторюваною пористою структурою (в).

На діаграмі Найквіста такий імпеданс має вигляд вертикальної прямої (рис. 2.16, крива а). Однак це справедливо лише для ртутного електроду, а для твердих електродів спостерігаються відхилення від ідеальної ємнісної поведінки [111].

Для моделювання таких відхилень застосовують емпіричний сталий фазовий елемент (СФЕ), який характеризується рівнянням:

$$Z(\omega) = M_0(j\omega)^{-\varphi}, \quad (2.25)$$

де φ – експонента СФЕ, що визначає ступінь неідеальності. При $\varphi=1$ і $M_0=1/C_d$ отримуємо рівняння (2.24).

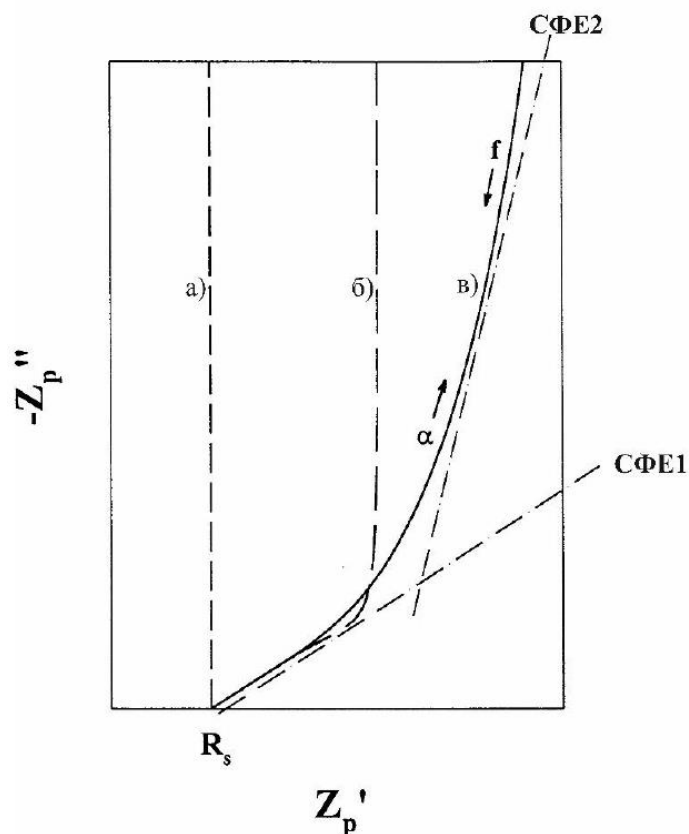


Рис. 2.16. Імпеданси Найквіста, які враховують різні дисперсійні частоти: ідеальна ємнісна поведінка звичайних електродів (а), розсіювання в порах одного розміру (б), розсіювання в порах різного розміру (в) [113]

Чим менше значення φ , тим більший нахил має лінія імпедансу Найквіста. Фазовий кут цієї лінії дорівнює $-(\pi/2)\varphi$. Елемент СФЕ може бути пов'язаний з різними причинами частотної дисперсії, такими як геометричні фактори, дифузія у дифузійно-обмеженому режимі [112], або повільними процесами на поверхні електроду, наприклад, реконструкція або адсорбція аніонів.[82]

На рис. 2.16 показано криві, які характеризують ємність в залежності від частоти. Крива б описує СФЕ1 при високих частотах, коли ємність майже не залежить від частоти та дорівнює ідеальній ємності при низькій частоті. Крива в відповідає низькочастотному режиму СФЕ2, коли ємність зменшується зі збільшенням частоти і наближається до нуля. На високих частотах криву в можна

апроксимувати, тоді СФЕ1 на високих частотах буде збігатися з СФЕ2 при низьких частотах.

Для вираження фрактальної структури матеріалу електрода можна змоделювати модель електрода з повторювальною структурою. Для цього одну пору моделюємо циліндричною структурою, а фрактальну характеризуємо моделлю електродів із самоподібною структурою. Друга пора знаходиться нижче першої, третя – найнижче.

$$R_{\text{сер},m} = \sum_{n=1}^N R_{\text{резсер},m}, \quad (2.26)$$

$R_{\text{резсер},m}$ визначає опірність розчину на один сегмент m -ої пори. Сумарний імпеданс пористого електрода із самоподібною структурою $Z_{\text{сум}}$ можна визначити як:

$$\frac{1}{Z_{\text{сум}}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{R_{\text{сер},1} + 1/((1/Z_2) + (1/R_{\text{сер},2} + Z_3))}, \quad (2.27)$$

Еквівалентні схеми трьох пор показано на рис. 2.16 (в). Імпеданс макропори Z_{ma} збігається з імпедансом Z_1 первинної пори: $Z_{ma}=Z_1$

Імпеданс мезопори Z_{me} є сумою $R_{\text{сер},1}$ і Z_2 .

$$Z_{me} = Z_2 + R_{\text{сер},1}, \quad (2.28)$$

Імпеданс мікропор Z_{mi} є сумою $R_{\text{сер},1}$, $R_{\text{сер},2}$ і Z_3 .

$$Z_{mi} = Z_3 + R_{\text{сер},1} + R_{\text{сер},2}, \quad (2.29)$$

Порядковий номер мезопори відносно макропор позначають b_1 , мікропор відносно мезопори – b_2 . Якщо b_1 чи $b_2 > 1$, то $Z_{\text{сум}}$ виражають рівнянням

$$\frac{1}{Z_{\text{сум}}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{R_{\text{сер},1} + 1/b/((1/Z_2) + (1/R_{\text{сер},2} + Z_3))}, \quad (2.30)$$

I

$$Z_{ma} = Z_1 \quad (2.31)$$

$$Z_{me} = R_{cer,1} + \frac{Z_2}{b_1} \quad (2.32)$$

$$Z_{mi} = R_{cer,1} + \frac{R_{cer,2} + Z_3/b_2}{b_1} \quad (2.33)$$

У роботі імпеданси електрохімічних систем досліджувався на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT (рис. 2.17) в діапазоні частот 0,01–100 кГц. Отримані дані оброблялися за допомогою комп'ютерної програми ZView2.



Рис. 2.17. Імпедансний спектрометр Autolab PGSTAT

2.7. Потенціодинамічні та гальваностатичні методи дослідження

Електрохімія є розділом хімії, яка досліджує перебіг хімічних реакцій внаслідок дії електричного струму. За допомогою електрохімії можна вимірювати та контролювати процеси окислення та відновлення в різних системах, а також отримувати дані про концентрацію, кінетику та механізми електрохімічних процесів. Електрохімічні дослідження дають можливість аналізувати функціонал матеріалів з певними електрохімічними властивостями.

У методі циклічної вольтамперометрії (потенціодинамічний метод) прикладається напруга до робочого електроду і змінюється потенціал у реверсі до початкового значення. Під час цього циклу знімаються показники струму та будується залежність напруги від струму $U(I)$ (рис.2.18).

Із отриманих потенціодинамічних кривих можна дізнатися про електрохімічну поведінку зразка: висоту катодного (I_{pc}), анодного (I_{pa}) піків і потенціали цих піків (E_{pc}), (E_{pa}). Також за діаграмою можна визначити електроактивність частинок чи кількість перенесених зарядів в системі. За піками

струмів можна дізнатися, чи відбуваються в системі окисно-відновні реакції. При багаторазовому зніманні показників $U(I)$ можна спостерігати за електрохімічними змінами в системі. Після знаходження піків струмів на потенціодинамічних кривих можна дізнатися про оборотність процесів у досліджуваній системі.

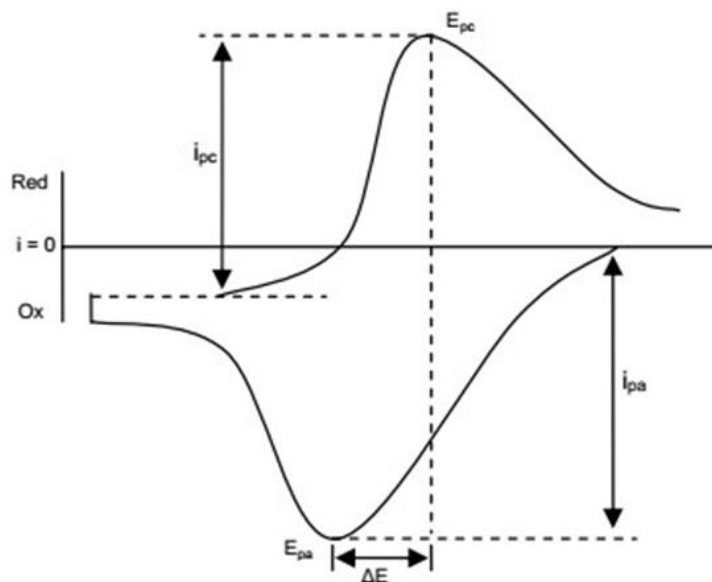


Рис. 2.18. Циклічна вольтамперограма. Внизу - негативний потенціал відновлення, вгорі - позитивний окислення

Для знаходження коефіцієнта дифузії потрібно побудувати залежність положення цих піків від квадрату швидкості сканування. За нахилом утвореної прямої можна знайти коефіцієнт дифузії за формулою Рендлса – Шевчика [53]:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_b \nu^{1/2}, \quad (2.34)$$

де I_p – висота піку струму (A), n – кількість електронів, що беруть участь в реакції, A – площа поверхні (cm^2), D – коефіцієнт дифузії (cm^2/c), ν – швидкість сканування (В/с), C_b – початкова концентрація реагентів (М).

Для суперконденсатора заряд можна записати як:

$$Q = \int_0^{\Delta t} I(t) dt = \frac{1}{\nu} \int_0^{U_0} I(U) dU \quad \text{iv} = \frac{dU}{dt} \quad (2.35)$$

Інтегральна ємність буде обчислюватись як

$$C = \frac{Q}{\Delta U} = \frac{1}{\Delta U} \int_0^{U_0} C(U) dU = C(U_0/2) \quad (2.36)$$

Диференціальна ємність

$$C(U) = \frac{dQ}{dU} = \frac{I(U)}{v} \text{ та } I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} = Cv \quad (2.37)$$

Доступна енергія буде обчислюватись як ($C=const$):

$$W = \frac{1}{2} C(U_2^2 - U_1^2) \quad (2.38)$$

Основні переваги потенціодинамічного методу є можливість обчислення константи механізмів редокс-реакцій, величини перенесених електричних зарядів під час окислення/відновлення в матеріалі, коефіцієнта дифузії.

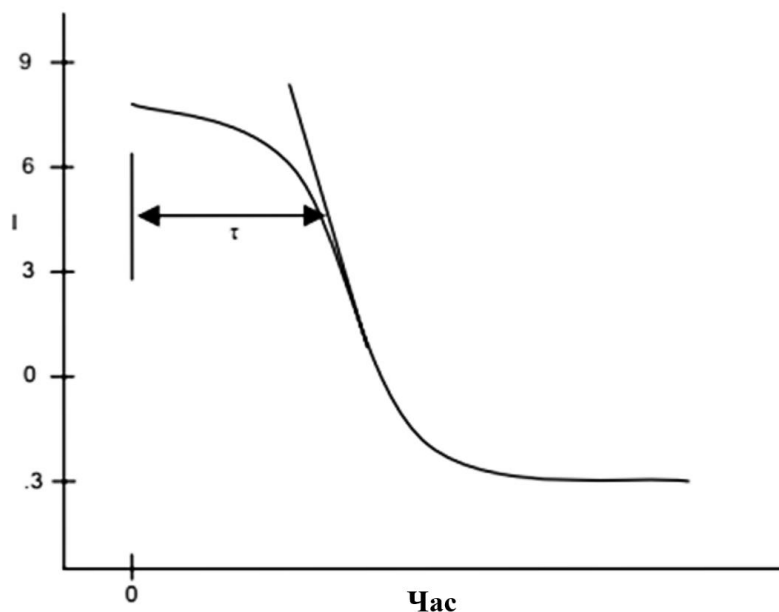


Рис. 2.19. Гальваностатичний метод. Розрядна крива

У гальваностатичному методі до електроду прикладений постійний струм. Під час цього циклу будуються залежності потенціалу від часу (рис.2.19). Для проходження струму повинна бути різниця потенціалів для електродів. За часом розряду системи можна знайти її ємність. Під час заряджання системи при постійному струмі різниця потенціалів змінюється лінійно. Заряд в системі накопичується на поверхні за час Δt :

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} \quad (2.39)$$

$$\Delta q = \int i dt \quad (2.40)$$

$$C = \int i dt / \Delta V = i \Delta t / \Delta V \quad (2.41)$$

Залежність виконується доти, доки поверхня матеріалу електрода є поляризованою. Відхилення ΔV від лінійності свідчить про виникнення фарадеївського заряду. Струм в конденсаторі ділиться на дві складові: $i = C(dV/dt) + i_{\phi}$, де $i_{\text{пеш}} = C(dV/dt)$ і i_{ϕ} – фарадеївський струм.

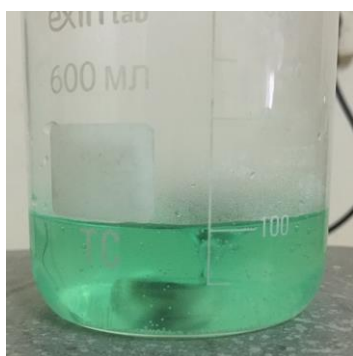
У роботі електрохімічні дослідження матеріалів проводились у гальваностатичному та потенціодинамічному режимах на лабораторній установці Autolab PGSTAT.

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ І ВОЛЬФРАМАТУ НІКЕЛЮ ЯК СКЛАДОВИХ КОМПОЗИТУ ДЛЯ ПРИСТРОЇВ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ

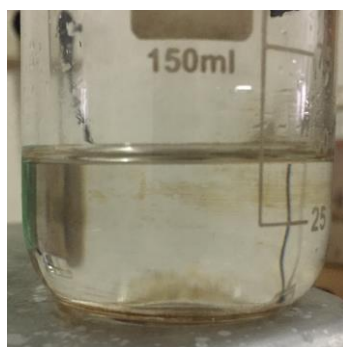
3.1. Отримання вольфрамату нікелю

Синтез та модифікація вольфрамату нікелю методом співосадження

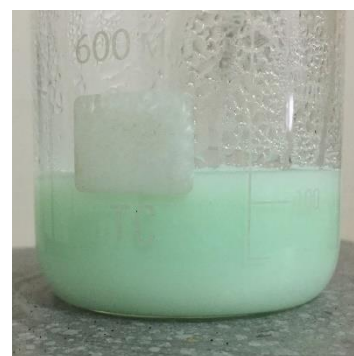
Порошкоподібний вольфрамат нікелю отримували методом співосадження [91], ретельно змішуючи $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис.3.1). У процесі синтезу 8 ммоль $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у 50 мл дистильованої води і перемішували при 343 К протягом 10 хв. Потім по краплях додавали 40 мл розчину $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8 ммоль у дистильованій воді). Процес додавання підтримували протягом 1 год,



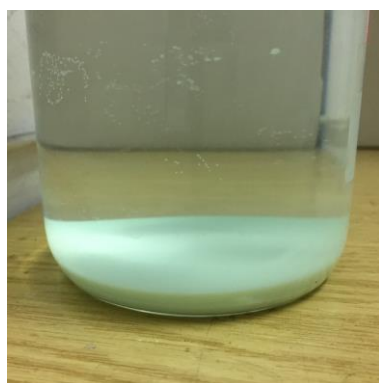
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
розчинений у 50 мл
дистильованої води



$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
розчинений у 40 мл
дистильованої води



Отримана суміш



Отриманий осад, який
промивали дистильованою водою
від залишків реагентів

Рис. 3.1. Етапи синтезу NiWO_4 методом співосадження

отриману суспензію перемішували на магнітній мішалці при 343 К протягом 3 год. Осад, який отримали в результаті синтезу, промивали великою кількістю води від залишків реагентів і сушили в сушильній шафі за температури 333 К.

Крім того, отриманий методом співосадження NiWO_4 , піддавався лазерній модифікації [117], а також сумісної дії ультразвукової та лазерної модифікацій [115]. Ультразвукова модифікація синтезованого матеріалу здійснювалася протягом 30 хвилин за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А, робоча частота якого становила 22 кГц. Після цього, осад висушували за температури 323 К упродовж 24 год. Отримані матеріали методом співосадження, а також після ультразвукової модифікації, піддавалися дії імпульсам лазера (тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, енергія імпульсу $E = 0,08$ Дж/см², частота слідування імпульсів $f = 40$ Гц, тривалість опромінення $t = 180, 300, 420$ с).

Синтез вольфрамату нікелю гідротермальним методом за участю поверхнево-активної речовин (ПАР)

Вольфрамат нікелю отримали гідротермальним методом за участю поверхнево-активної речовини (цетилтриметиламоній бромід). Для цього використали 10 ммоль $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, розчинивши їх у 100 мл води ретельним перемішуванням із одночасним додаванням до цього розчину по краплях 10 ммоль $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (який був сам попередньо розчинений у 40 мл дистильованої води та ПАР цетримоніум бромід). Отриману суміш помістили в тефлоновий стакан у сталевий автоклав та гідротермальним методом синтезували упродовж 24 годин за температури 393 К. Після цього, отриманий розчин додатково промивали дистильованою водою і висушували протягом 24 годин за температури 323 К.

Зясовано структуру отриманих матеріалів при термічній модифікації за температури 873К.

3.2. Структура отриманих матеріалів NiWO_4

Структуру зразків NiWO_4 (рис.3.2) досліджували методом дифракції Х-променів у діапазоні кутів $15^\circ < 2\theta < 70^\circ$ з використанням дифрактометра ДРОН (Cu

– $K\alpha$ випромінювання, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Хімічний склад отриманих матеріалів досліджували методом X-променевого флуоресцентного аналізу (прилад Expert 3L). Дифракційні піки на X-дифрактограмі вольфрамату нікелю (рис. 3.3, а, крива 1) практично відсутні, це свідчить про те, що отриманий матеріал є аморфним та/або нанорозмірним, оскільки на кривій дифракційного відбивання не спостерігається жодних кристалічних фаз.



Рис. 3.2. Порошкоподібний матеріал NiWO_4

Також проводили X-променевий аналіз для відпаленого NiWO_4 при 873К протягом однієї години. На отриманій X-дифрактограмі (рис. 3.3, а, крива 2) присутні дифракційні піки, які відповідають вольфрамату нікелю із бази даних неорганічної кристалічної структури (ICSD №15852).

NiWO_4 , отриманий гідротермальним методом за участі ПАР цетилтриметиламоній бромід за температури 393 К, є аморфним (рис.3.3, б, крива 1). Отриманий аморфний матеріал додатково відпалювали за температури 873 К протягом години (рис.3.3, б, крива 2). На X-дифрактограмі присутні дифракційні піки, які відповідають вольфрамату нікелю з бази даних кристалічних структур (ICSD №15852).

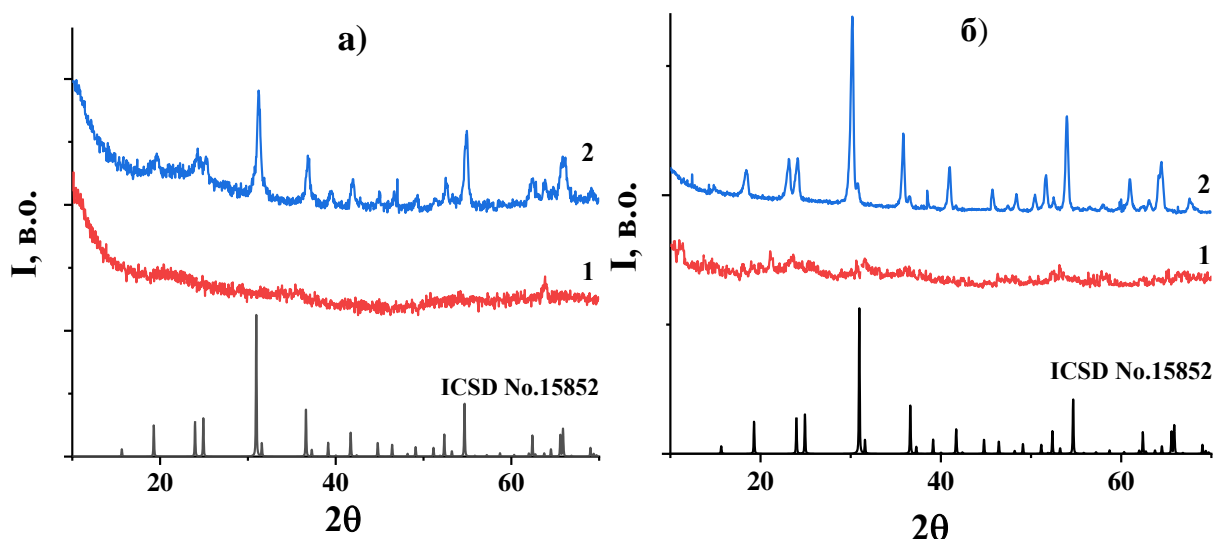


Рис. 3.3. Дифрактограма для вихідного NiWO_4 , отриманого методом співосадження (крива 1), лазерно модифікованого NiWO_4 протягом 300 с (крива 2) і відпаленого NiWO_4 при 873 К (крива 3) (а); дифрактограма для NiWO_4 , отриманого гідротермальним методом за участю ПАР (крива 1) і відпаленого NiWO_4 при 873 К (крива 2) (б)

Хімічний склад отриманого методом співосадження NiWO_4 та модифікованого лазером NiWO_4 уточнювали за допомогою X-променевого флуоресцентного (ПФА) аналізу. ПФА показав, що вихідний та опромінений лазером NiWO_4 містять лише елементи Ni, W та O. Для отриманого методом співосадження NiWO_4 відсотковий склад елементів Ni, W і O становить 18,97, 57,68, 23,35%, а для NiWO_4 , модифікованого лазером, становить 18,70, 57,83 і 23,47% відповідно.

Отриманий NiWO_4 піддавався відпалу за температури 773, 873, 973, 1073 та 1173 К. На всіх дифрактограмах (рис. 3.4, а) спостерігаються дифракційні піки. Вузькі піки вказують на високу кристалічність вольфрамату нікелю. На рис.3.4, а спостерігаються піки в діапазоні кутів $2\theta = 19.31, 23.98, 25.01, 31, 36.6, 39.3, 41.71, 44.75, 54.74, 62.34, 65.78^\circ$ які відповідають площинам (100), (011), (110), (111), (002), (200), (102), (112), (202), (113), (311) з параметрами ґратки $a = 4,60 \text{ \AA}$, $b = 5,66 \text{ \AA}$, $c = 4,91 \text{ \AA}$, $\beta = 90,01^\circ$ і просторовою групою $P2/c$. Із збільшенням

температури відпалу висота піків збільшується, а їхня ширина зменшується, це свідчить про зменшення області когерентного розсіювання (ОКР). За температури 1173 К вольфрамат нікелю найбільш ймовірно перетворюється на різні фази, такі як моносилікат, поліморфна форма нікелю та вольфраму, або на фазу NiO-WO₃.

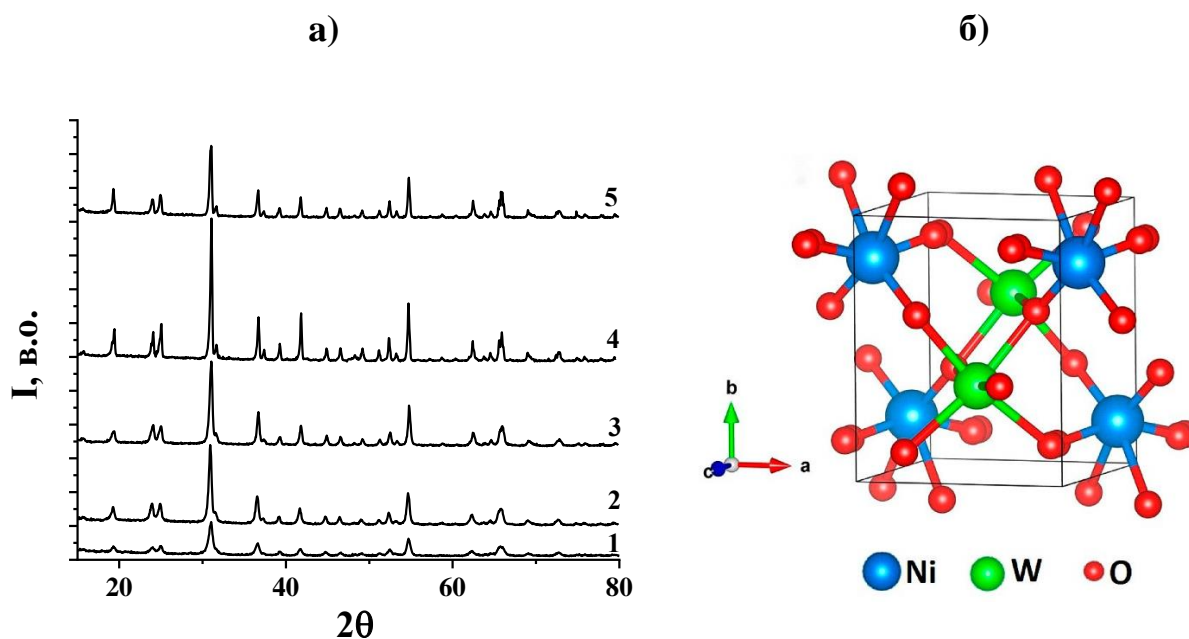


Рис. 3.4. Дифрактограма для вихідного NiWO₄, отриманого методом співосадження та відпаленого при 773 К (крива 1), 873 К (крива 2), 973 К (крива 3), 1073 К (крива 4) та 1173 К (крива 5) (а) та кристалічна структура NiWO₄ [104]

Кристалічну структуру NiWO₄ зображено на рис.3.4, б. NiWO₄ містить W-атом, які сполучені з шістьма атомами O, що утворюють спотворені октаедри WO₆, які мають спільні кути з вісьмома прилеглими октаедрами NiO₆ і ребра з двома сусідніми октаедрами WO₆.

Дослідження пористої структури NiWO₄

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для матеріалу NiWO₄, отриманого методом співосадження та після ультразвукової і лазерної модифікації протягом

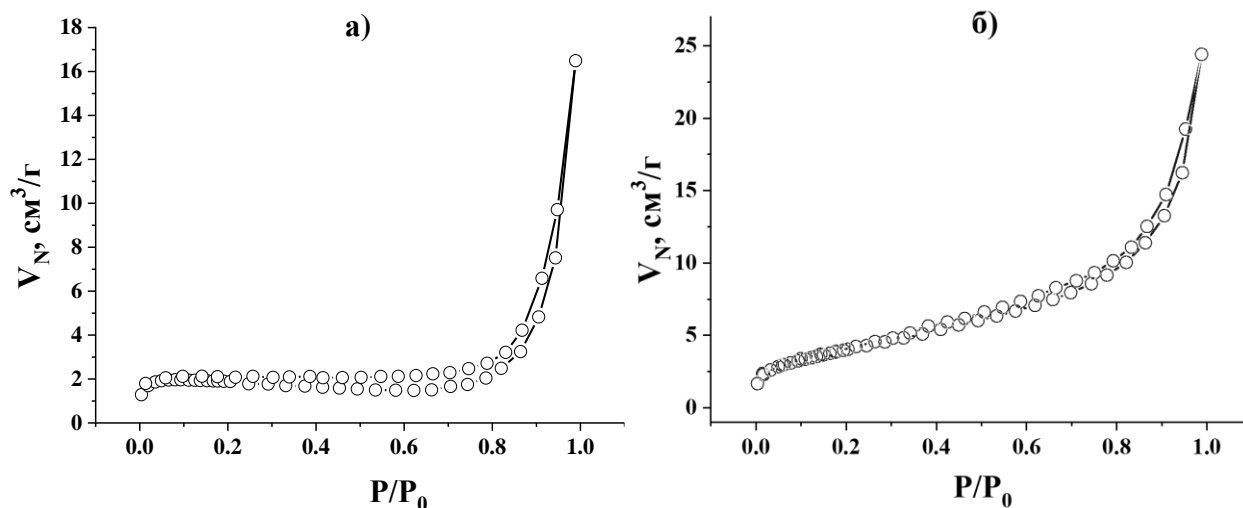


Рис. 3.5. Ізотерми сорбції азоту для NiWO_4 , отриманого методом співосадженням (а), після ультразвукової та лазерної модифікації протягом 420 с (б)

420 с, зображено на рис. 3.5 а, б. Ізотерми характерні для полімолекулярної адсорбції в мікро- та мезопорах матеріалів органічного походження.

Для всіх зразків спостерігається петля гістерезису Н4 типу. Зростання адсорбційної гілки ізотерми поблизу $P/P_0 = 1$ викликане багаторазовими процесами конденсації та випаровування азоту в мезо- та макропорах.

Основні параметри наноструктури отриманих матеріалів NiWO_4 наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Структурно-адсорбційні характеристики NiWO_4

	Площа поверхні $S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор $V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	Середній діаметр пор $d, \text{ нм}$
NiWO_4	8.1	0.026	12.6
Модифікований NiWO_4	13.7	0.038	11.0

Розподіл пор за розміром зразків NiWO_4 оцінювали за теорією функціоналу густини (рис. 3.6). З рис. 3.6 видно, що NiWO_4 , отриманий методом співосадження, має велику кількість пор, зокрема, спостерігаються пори розміром від 5 до 24 нм. Ультразвукова модифікація призводить до появи пор розмірами 3-4 нм та 24-27 нм (рис.3.6, б). Ці мікропори утворюються на стику частинок матеріалу. При цьому загальний об'єм пор зростає на 46% від $0,026 \text{ см}^3/\text{г}$ до $0,038 \text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 3.1).

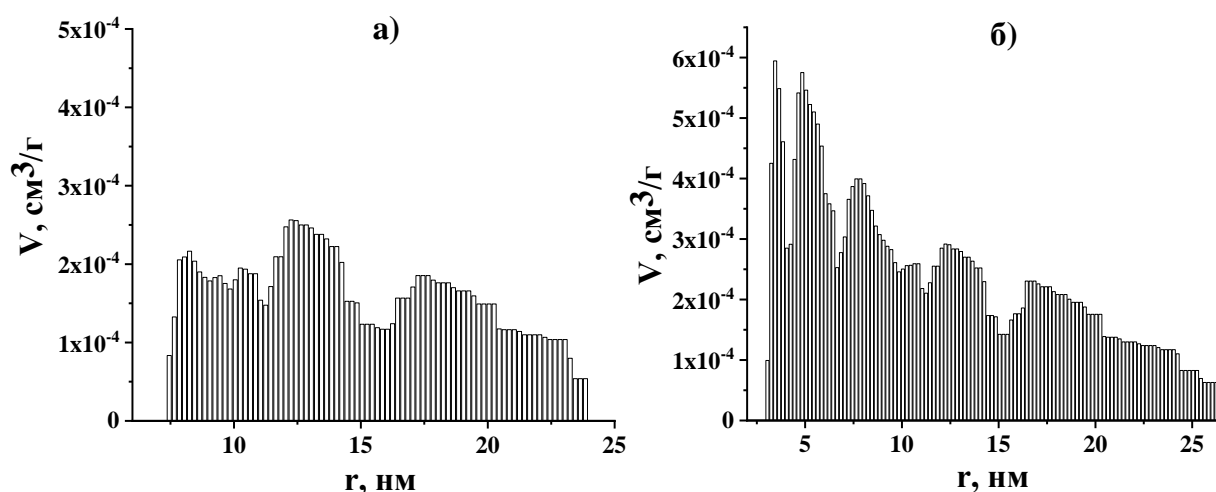


Рис. 3.6. Розподіл пор за розміром для NiWO_4 , отриманого методом співосадження (а), після ультразвукової та лазерної модифікації протягом 420 с (б)

3.3. Раман-спектроскопія вольфрамату нікелю

Для детального вивчення впливу лазерного опромінення на структурні властивості вольфрамату нікелю були отримані спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС). На рис.3.7 представлені КРС спектри отриманого методом співосадження NiWO_4 (крива 1), модифікованого ультразвуком NiWO_4 (крива 2), модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням NiWO_4 протягом 300 с (крива 3) та відпаленого за температури 873 К NiWO_4 (крива 4).

Відомо, що вольфрамати демонструють 36 різних коливальних мод комбінаційного розсіювання, 18 з яких є активними модами. Ці активні моди

комбінаційного розсіювання повністю узгоджується з результатами Россом-Медгардена і Вахса [96, 99].

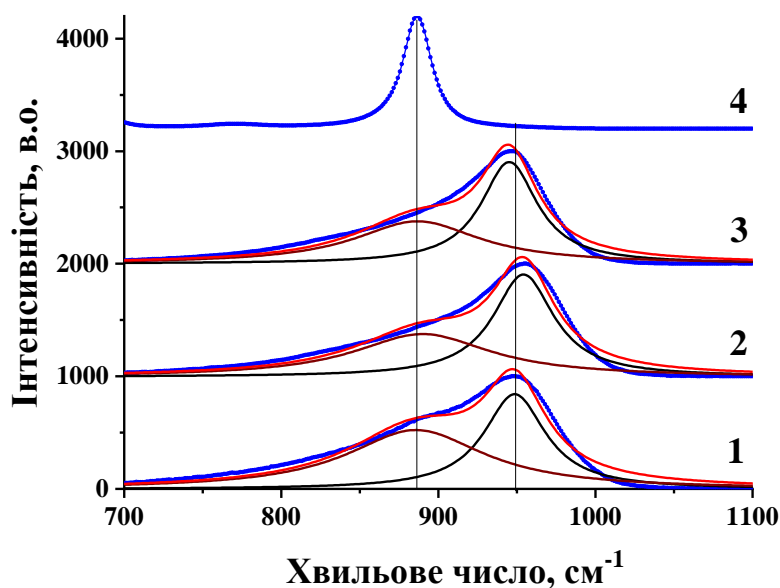


Рис. 3.7. КРС спектри для NiWO_4 отриманого методом співосадження (крива 1), модифікованого ультразвуком (крива 2), модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням (крива 3), відпаленого при 873 К (крива 4)

Коливальні моди, які спостерігаються в спектрах КРС вольфраматів, можна класифікувати на дві групи, а саме зовнішні ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) і внутрішні ($> 600 \text{ cm}^{-1}$) моди [99]. Зовнішні коливальні моди пов'язані з фононами кристалічної ґратки, що включає рух спотворених октаедричних (NiO_6) кластерів із симетрією та жорсткими осередками. А внутрішні моди пов'язані з коливаннями спотворених октаедричних $[\text{WO}_6]$ кластерів у ґратці, припускаючи, що центр мас знаходиться в стаціонарному стані. Авторами [5] пояснюється наявність смуги при $\sim 955 \text{ cm}^{-1}$ (рис.3.7, крива 1) подвійними зв'язками $\text{W}=\text{O}$ (вольфрам–кисень) на поверхні частинок. Ймовірною причиною спостережуваної інтенсивної моди при $\sim 955 \text{ cm}^{-1}$ є ефекти поверхневої реконструкції, які пов'язані з впливом Лапласівського тиску, що може бути опосередкованим свідченням слабкої агрегатації частинок як у вихідному матеріалі, так і в матеріалі після лазерної та ультразвукової

обробок. В КРС спектрах, для модифікованого ультразвуком NiWO_4 (рис.3.7. крива 2) та після додаткового лазерного опромінення (рис.3.7. крива 3), не з'являються нові смуги порівняно з NiWO_4 , отриманим методом співосадження (крива 1), що свідчить про стабільність структури вольфрамату нікелю.

Відпал призводить до зміни структурного впорядкування в приповерхневій зоні наночастинок вольфрамату нікелю, що відображається на раман спектрах. Для відпаленого NiWO_4 в спектрах домінує мода A_g при 888 см^{-1} , яку можна пов'язати із симетричними розтягуючими коливаннями зв'язків W-O для октаедричних кластерів (WO_6) з одночасним можливим послабленням зв'язків Ni-O [70].

3.4. Термогравіметричний аналіз отриманих матеріалів вольфрамату нікелю

Для з'ясування зміни маси і тепла, що відбуваються у вольфраматі нікелю під час його нагрівання, використовувався метод термогравіметричного аналізу (ТГ) для даного матеріалу при його нагріванні в температурному інтервалі 300 – 1100 К на повітрі зі швидкістю нагрівання 10 К/хв. Дослідження проводились на

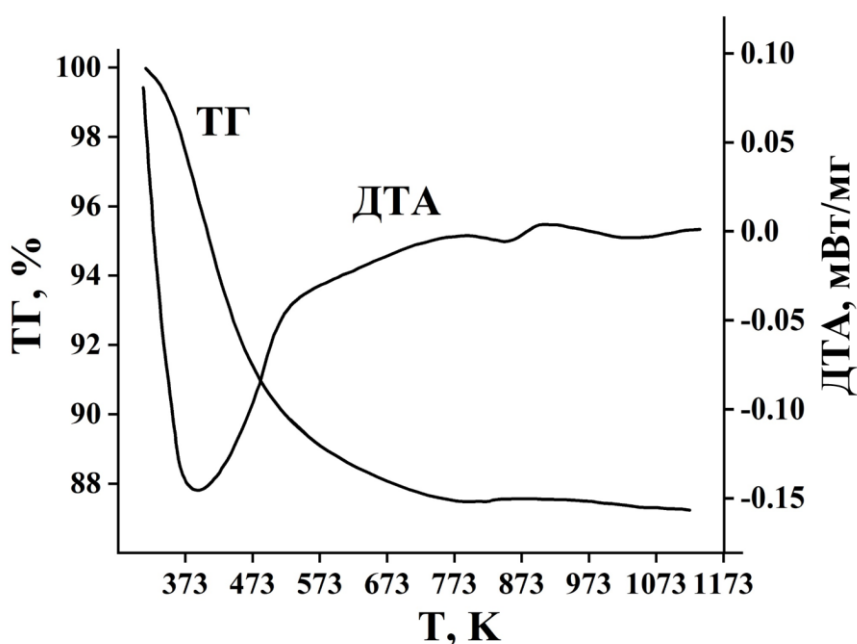


Рис. 3.8. Криві ДТА і ТГ синтезованого вольфрамату нікелю

синхронному термічному аналізаторі STA 449 F3 Jupiter. В якості порівняльного еталону використовували порожній тигель із Al_2O_3 .

Як видно з рис.3.8, синтезований вольфрамат нікелю інтенсивно втрачає масу (~10-12 %) в інтервалі температур 323–500 К, що пов'язано з дегідратацією води з поверхні матеріалу. На кривій диференціально-термічного аналізу (ДТА) прослідковується ендотермічний пік, розташований в околі 373 К, який добре узгоджується зі втратою маси досліджуваного матеріалу (рис.3.8, крива ТГ). Невелике зменшення маси (~3 %) в інтервалі температур 500–600 К, ймовірно, відповідає за вивільнення води з об'єму зразка.

3.5. Синтез та дослідження нанопористих вуглецевих матеріалів (НВМ), отриманих зі фенолформальдегідних смол (ФС)

Поляризований електрод виготовляли із вуглецевого матеріалу, отриманого шляхом карбонізації фенолформальдегідних смол (ФС) [119].

Характеристики пористої структури (площу поверхні та загальний об'єм пор) вуглецевого матеріалу визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту за температури його кипіння (77 К), отриманих з використанням приладу Quantachrome Autosorb Nova 2200e. Перед вимірюваннями, зразки дегазували при 450 К протягом 18 год. Аналізуючи ізотерми адсорбції/десорбції, визначено характеристики пористої структури вуглецевих матеріалів, а саме: загальну площу поверхні (S_{BET}) багатоточковим методом BET в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску $P/P_0 = 0,050 \dots 0,035$; загальний об'єм пор (V_{total} , $\text{см}^3/\text{г}$), розрахований за кількістю сорбованого азоту при $P/P_0 \sim 1$. Об'єм мікропор (V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$), величини питомих поверхонь мікро- і мезопор (S_{micro} , S_{mezo} , $\text{м}^2/\text{г}$) визначали, використовуючи t-метод та теорію функціоналу густини.

Дослідження структури вуглецевого матеріалу

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для матеріалу ФС (рис. 3.9) характерні для полімолекулярної адсорбції в мікро- та мезопорах матеріалів органічного походження [73]. Для матеріалу ФС спостерігається петля гістерезису типу H4 за

класифікацією IUPAC [16, 40], яку пов'язують з капілярною конденсацією в мезопорах. Зростання адсорбційної гілки ізотерми поблизу $P/P_0 = 1$ викликано багаторазовими процесами конденсації та випаровування азоту в мезо- та макропорах.

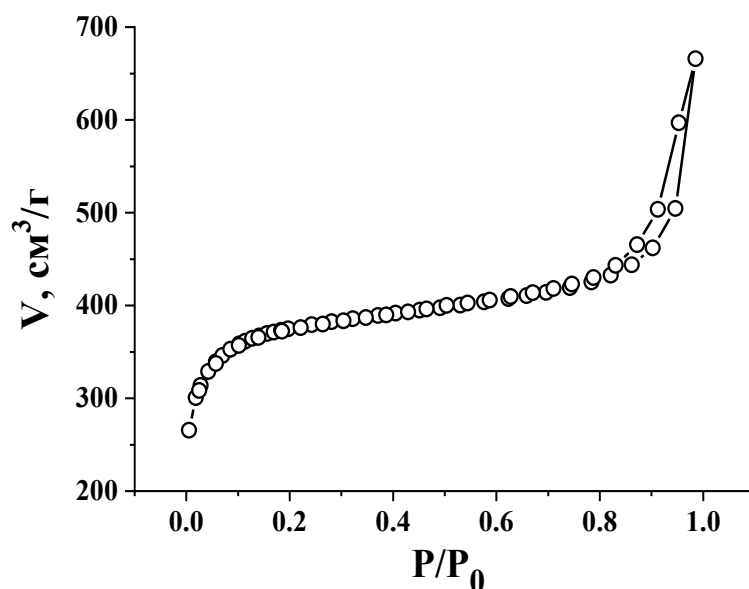


Рис. 3.9. Ізотерми сорбції азоту для зразка ФС

Основні параметри наноструктури вуглецевого матеріалу наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Параметр	ФС
Площа поверхні $S_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2/\text{g}$	1438
Загальний об'єм пор, cm^3/g	1.03
Об'єм мікропор, cm^3/g	0.57
Площа поверхні мікропор, m^2/g	1275
Середній діаметр пор, nm	2.86

Розподіл пор за розміром зразків ФС оцінювали за теорією функціоналу густини (рис. 3.10). Як видно з даних табл. 3.2 і рис. 3.10, досліджуваний

вуглецевий матеріал має велику кількість мікропор, які істотно впливають на питому площу поверхні. У даному вуглецевому матеріалі мезопори становлять частку 8-12 % від загальної кількості пор.

У досліджуваному вуглецевому матеріалі ФС наявні пори всіх розмірів в діапазоні 1-20 нм з максимумом 1,5-1,7 нм; кількість пор розміром 5-15 нм становлять 15 %.

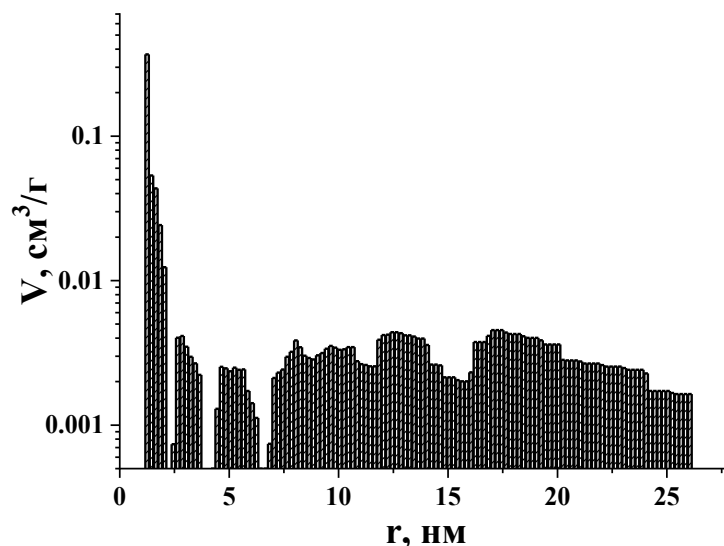


Рис. 3.10. Розподіл пор за розміром для зразка ФС

3.6. Синтез та морфологія нанопористих вуглецевих матеріалів (НВМ), отриманих з рослинної сировини (РС)

Вуглецеві матеріали отримані з рослинної сировини шляхом карбонізації та активації гідроксидом калію [118]. Шкаралупу волоського горіха карбонізували за температури 773 К, після чого отриманий карбоніат (зразок N0) механічно подрібнювали до фракції 200-250 мкм та змішували з гідроксидом калію та водою у масовому відношенні: 1:1:1 = m(KOH):m(H₂O):m(C). Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1-2 годин, після чого її висушували в термостаті до постійної маси за температури 363 К. Сухий матеріал поміщали в піч і нагрівали в атмосфері аргону при 1123–1193 К при швидкості нагріву 10 К/хв. і витримували при даній температурі впродовж 20 хв. Охолодження активованих

матеріалів здійснювали в режимі вимкненої печі. Після охолодження отриманий матеріал промивали 5% водним розчином HCl і дистильованою водою до нейтрального значення рН і знову сушили при 363 К до постійної маси [81]. Отриманий вуглецевий матеріал позначали N1. Для вивчення впливу багаторазової хімічної активації процес отримання НВМ повторювали декілька раз та отримували нові серії вуглецевих матеріалів N2 ÷ N5. Наприклад, N4 – вуглецевий матеріал, отриманий в результаті проведення чотирьох послідовних процедур термохімічної активації калій гідроксидом.

Модифікація вуглецевих матеріалів шляхом багаторазової термохімічної активація

Нанопористий вуглецевий матеріал з високорозвиненою площею поверхні отримували в процесі багаторазової термохімічної активації [116]. Загалом процес хімічної активації можна представити наступними етапами: спершу вуглецевмісну сировину просочують (імпрегнують) або механічно змішують з КОН, при різних співвідношеннях КОН/вуглець (г/г); потім отриману суміш нагрівають до температури активації 973-1173 К при контрольованій швидкості 2-10 К/хв; далі ізотермічно витримують (30-300 хв.) за температури активації; і охолоджують реакційну суміш до кімнатної температури, відмивають від лугу та висушують за температурах 363-383 К до постійної маси [54]. Відомо, що термохімічна активація НВМ збільшує його питому провідність внаслідок прищеплення додаткових функціональних груп [101].

3.7. Морфологія отриманих модифікованих вуглецевих матеріалів

Характеристики пористої структури (площа поверхні та загальний розмір) визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту за температури його кипіння (77 К), отриманих за допомогою Quantachrome Autosorb Nova2200e (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA) [123]. Перед вимірюванням зразки дегазували при 453 К протягом 18 год. Питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}}$, м²/г) визначали багатоточковим методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) в області ізотерми, яка обмежена діапазоном відносного тиску $P/P_0 = 0,050-0,035$.

Загальний об'єм пор ($V_{\text{заг.}}, \text{см}^3/\text{г}$) розраховували за кількістю адсорбованого азоту при $P/P_0 \approx 1$. Об'єм мікропор ($V_{\text{мікро}}, \text{см}^3/\text{г}$) та значення площі поверхні мікропор ($S_{\text{мікро}}, \text{м}^2 \text{г}^{-1}$) досліджували за допомогою t-методу та теорії функціоналу густини [63].

На рис. 3.11 наведено типові ізотерми сорбції азоту для зразків НВМ, отриманих в результаті багаторазової хімічної активації гідроксидом калію. Всі залежності – це ізотерми II типу, які спостерігаються при полімолекулярній адсорбції [123]. Для зразків N1-N5 спостерігається гістерезис (тип Н4 за класифікацією IUPAC [123]), який пов'язують з капілярною конденсацією в мезопорах матеріалу. Точка розгалуження адсорбційної та десорбційної гілок спостерігається при $P/P_0 \approx 0.42$, що є наслідком використання азоту в якості сорбату (за температури кипіння 77 К). Для вихідного зразка N0 (рис. 3.11, а) спостерігаються два явища – гістерезис та інше явище, котре видиме, як розбіжність гілок адсорбції та десорбції в області низьких відносних тисків – так званий гістерезис низького тиску. Відзначають кілька можливих причин його появи: розширення просторового високомолекулярного каркасу адсорбенту; незворотне утримання молекул адсорбату в порах, співрозмірних з молекулами адсорбату; незворотна хімічна взаємодія адсорбату з адсорбентом [109].

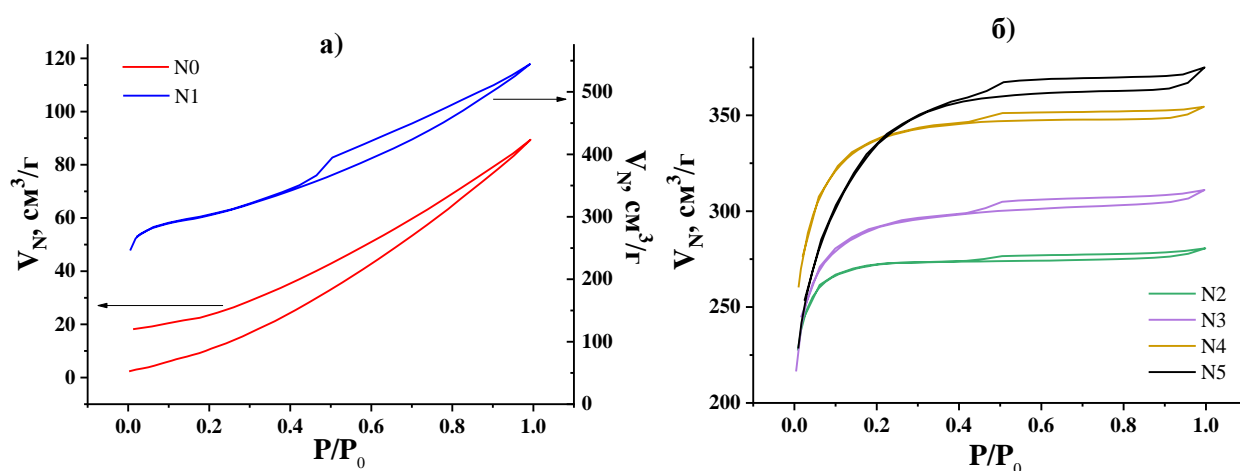


Рис. 3.11. Ізотерми сорбції азоту для зразків НВМ: а) N0 (-□-) і N1 (-○-);
б) N2-N5

У таблиці 3.3 наведено характеристики пористої структури НВМ. Вихідний вуглецевмісний зразок N0 має невелику питому поверхню, оскільки в процесі карбонізації, яка полягає в термічній обробці матеріалу без доступу повітря, видаляються леткі речовини і розкривається природна пористість, яка є характерною для вихідної рослинної сировини. Питома площа поверхні карбонізованого вуглецевого матеріалу залежить від температури карбонізації та умов її проведення [51]. Первинна хімічна активація вихідного матеріалу (зразок N0) розчином гідроксиду калію призводить до суттєвого (більше як в 10 разів) зростання величини питомої площі поверхні $S_{\text{ВЕТ}} = 1168 \text{ м}^2/\text{г}$ (зразок N1) та ініціює утворення мікро- та мезопор в пористій системі матеріалу. Подальші повторні процедури активації не дають суттєвих результатів для збільшення питомої поверхні матеріалів (табл. 3.3), а в деяких випадках показують практично однакові результати (зразки N4, N5). Ймовірно, це може бути пов'язаним із досягненням гранично допустимої площі поверхні, яку можна отримати з даної рослинної сировини методом термохімічної активації гідроксидом калію. Проте, встановлено, що багаторазова хімічна активація впливає на розподіл пор за розмірами.

Таблиця 3.3. Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	S_{exter} , м ² /г	$S_{\text{мікро}}$, м ² /г	$V_{\text{заг}}$, см ³ /г	$V_{\text{мікро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мікро}}/V_{\text{заг}}$, %	d, нм
N0	80	80	-	0.138	-	-	6.9
N1	1168	478	690	0.840	0.257	30.6	2.9
N2	1053	13	1040	0.411	0.41	99.8	1.6
N3	1112	74	1038	0.482	0.42	87.1	1.7
N4	1286	123	1163	0.516	0.47	91.1	1.6
N5	1228	282	948	0.567	0.40	70.5	1.9

Для отримання розподілу пор за розмірами, що формуються у вуглецевому матеріалі внаслідок термохімічної активації використано NLDFT-модель (щілиноподібні пори). Відповідні гістограми подані на рис. 3.12. У зразку N0, який не піддавали термохімічній обробці, наявні пори 1-3 нм (рис. 3.12, а). Первинна активація гідроксидом калію (зразок N1) призводить до збільшення пор розміром 1-1,5 нм та ініціює утворення пор > 3 нм, проте зникають пори розміром 1,6-2,4 нм (рис. 3.12, а). При цьому загальний об'єм пор зростає від 0,138 см³/г до 0,840 см³/г (табл. 3.3). Повторні процедури хімічної активації розчином гідроксиду калію змінюють розподіл пор за розмірами НВМ, що впливає на

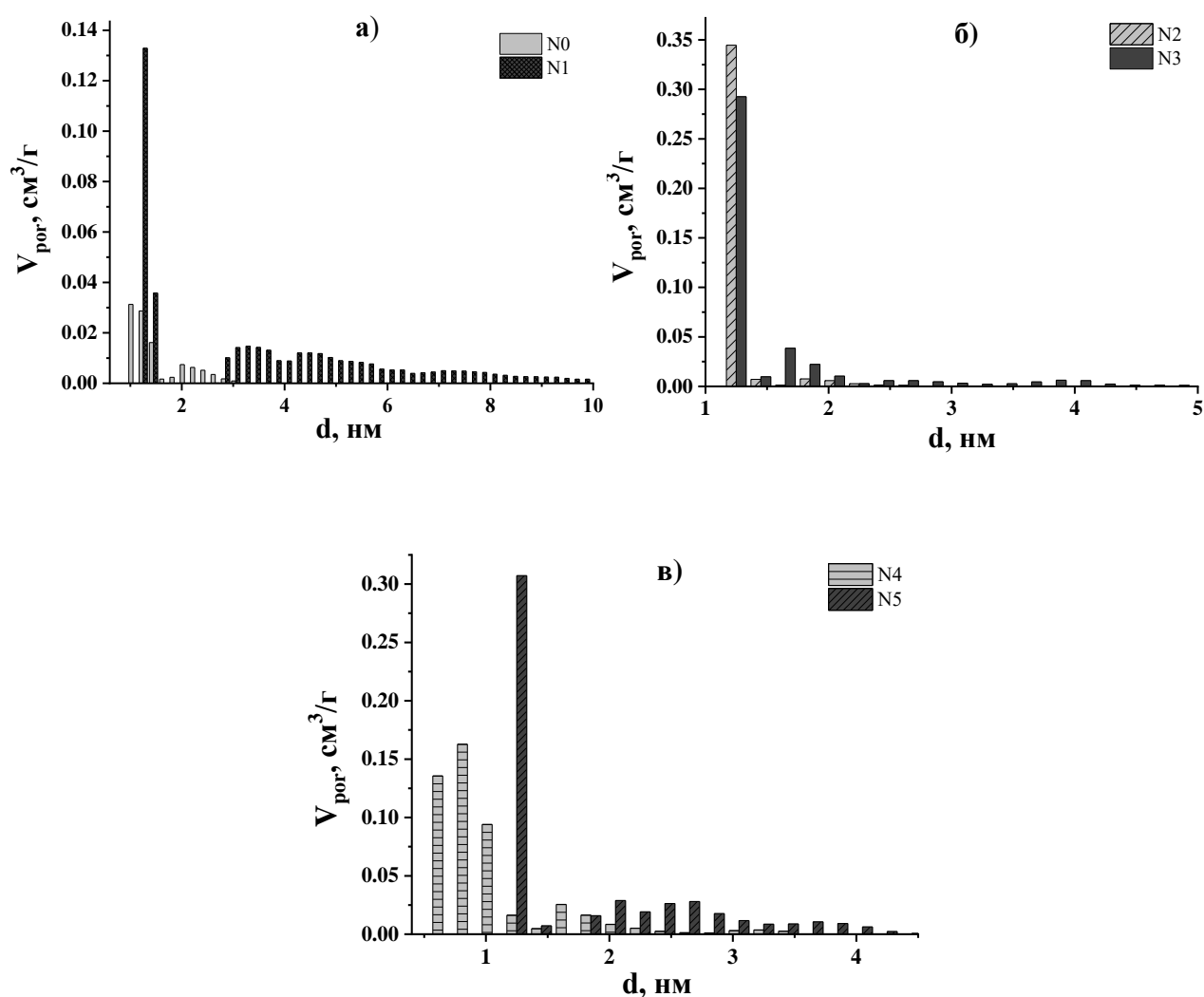


Рис. 3.12. Гістограми розподілу пор за розміром а) N0 і N1; б) N2-N3; в) N4-N5

загальний об'єм пор (табл. 3.3). Що стосується середнього розміру пор, то після першого процесу активації середнє значення діаметру пор зменшується від 6,9 нм до 2,9 нм. Результатом другого процесу термохімічної активації (N₂) є зменшення середнього діаметру пор до 1,6 нм. При подальших повторних процесах активації значення середнього діаметру пор змінюється не суттєво і становить 1,6-1,9 нм (табл. 3.3).

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТУ НІКЕЛЮ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ, ЇХНЄ ВИКОРИСТАННЯ В ЯКОСТІ ГІБРИДНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

4.1. Потенціодинамічні та гальваностатичні дослідження НВМ в трьохелектродній комірці

Електрохімічні дослідження НВМ проводились в трьохелектродній комірці у від'ємній області потенціалів. Робочий електрод виготовляли із механічної суміші досліджуваного НВМ масою 12 мг і ацетиленової сажі у співвідношенні 80:20. При цьому маса електрода становила 15 мг. Досліджувані матеріали запресовували в нікелеву сітку розміром 5×5 мм². Після висушування електроди поміщали в електрохімічну комірку. Допоміжним слугував платиновий електрод, а електродом порівняння хлор-срібний (Ag/AgCl), який поміщали в 3.5 М водний розчин KCl. Як електроліт, використано 30% водний розчин KOH. Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 у гальваностатичному, потенціодинамічному режимах, а також використано метод імпедансної спектроскопії [11, 31, 34].

На рис. 4.1 представлені потенціодинамічні криві вихідного вуглецевого матеріалу (зразки N0) та отриманого в процесі п'ятикратної активації гідроксидом калію (зразки N5). Потенціодинамічні криві, для всіх систем отримано при швидкостях зміни потенціалу від 1 до 50 мВ/с. Форма кривих для даних системи свідчить про ємнісний характер накопичення заряду. Зі збільшенням швидкості сканування s (рис. 4.1) форма кривих відхиляється від прямокутної, що свідчить про зростання внутрішнього електроопору системи та зменшення кількості йонів, які беруть участь у процесі заряду/розряду ПЕШ. Робочі струми для активованих матеріалів (зразки N5) на порядок вищі, ніж для вихідного матеріалу (зразки N0). Прямокутна форма вольтамперограм для вихідного матеріалу N0 зберігається ще при швидкостях 10 мВ/с, в той час як для активованих зразків гранична швидкість становить 40 мВ/с. Отримані потенціодинамічні криві для всіх активованих матеріалів (N1-N5) є типовими до вольтамперограм, наведених на рис. 4.1, б.

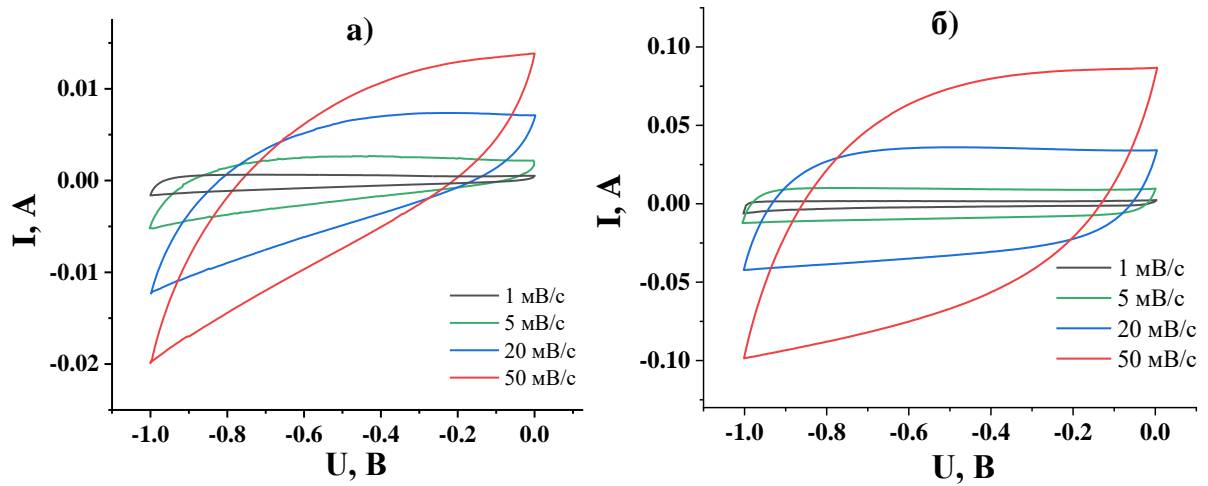


Рис. 4.1. Потенціодинамічні криві для електрохімічних систем на основі матеріалів N0 а) та N5 б)

Вольтамперограми, отримані на швидкостях сканування 10 мВ/с, мають симетричну форму, що свідчить про квазіоборотність процесів заряду/розряду ПЕШ, які протікають в системах N1-N5 (рис. 4.2, а). На вольтамперограмах відсутні піки, які би відповідали за перебіг окисно-відновних реакцій. Загальний вигляд вольтамперограм є типовим для суперконденсаторів, що працюють за

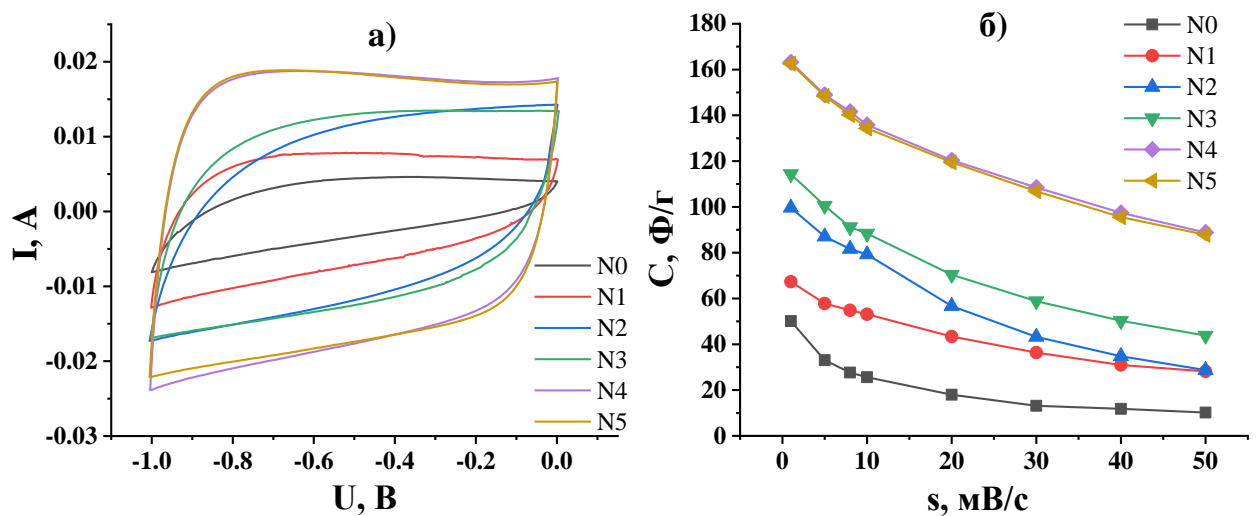


Рис. 4.2. Потенціодинамічні криві для систем N0-N5 при швидкості сканування 10 мВ/с (а), залежність питомої ємності від швидкості сканування для систем N0-N5 (б)

принципом заряду/розряду ПЕШ [31]. Із рис. 4.2 (а) видно, що збільшення кількості разів хімічної активації вуглецевого матеріалу гідроксидом калію змінює вигляд потенціодинамічних кривих, що за формою наближаються до прямокутних при тій самій швидкості сканування ($s = 10$ мВ/с). Це свідчить про більшу кількість йонів, які беруть участь у процесах заряду/розряду ПЕШ в електрохімічних системах. З отриманих вольтамперограм встановлено залежність питомої ємності вуглецевих матеріалів від швидкості сканування (рис. 4.2, б). Показано, що на перших етапах повторної активації (зразки N1-N4) питома ємність матеріалів зростає від 70 до 170 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с. При високих швидкостях сканування ($s = 40-50$ мВ/с) питома ємність зростає від 30 до 90 Ф/г. Наступні активації (зразки N4-N5) суттєво не впливають на зміну питомої ємності (рис. 4.2, б), оскільки припиняється зростання питомої площі поверхні, а відбувається тільки перерозподіл мікропор за розмірами (рис. 3.12, в).

На рис. 4.3 (а) представлені заряд/розрядні криві для НВМ N0-N5 при струмі заряду/розряду 10 мА. Для всіх зразків форма кривих є лінійною – це свідчить про ємнісний механізм накопичення енергії [11]. З отриманих розрядних

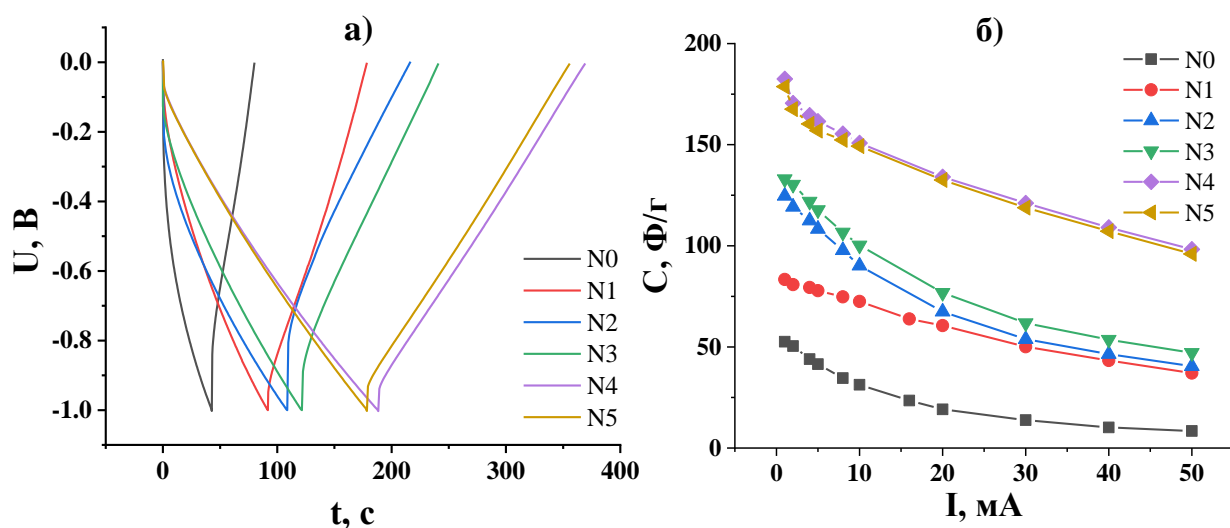


Рис. 4.3. Гальваностатичні заряд-розрядні криві для систем, сформованих на основі НВМ (РС) N0-N5 при струмі 10 мА (а), та їхня питома ємність при різних струмах розряду (б)

кривих визначено питомі ємності (рис. 4.3, б). Зі збільшенням числа активацій з використанням КОН максимальна питома ємність НВМ (РС) збільшується в 3.5 разів. Отримані результати свідчать про те, що система N4 з максимальною ємністю ($C = 183 \text{ Ф/г}$) має і найбільшу площу поверхні, а також у даній системі сформовано оптимальне співвідношення між розміром пор та частинками, які є носіями заряду [30].

Діаграми Найквіста для вуглецевих матеріалів, отриманих після багаторазової хімічної активації

Діаграми Найквіста у від'ємній області потенціалів для всіх досліджуваних електрохімічних систем є схожими, відмінність проявляється у величині дійсного та уявного опорів. Для порівняння: на рис. 4.4 представлено діаграми Найквіста, отримані для електрохімічних систем у від'ємній області потенціалу при напрузі відкритого кола. З імпедансних спектрів (рис. 4.4) видно, що зі збільшенням числа ступенів активації в КОН опір електрохімічних систем зменшується. Для всіх систем в області високих частот є ділянка у вигляді півкола, яка виникає внаслідок обмеження транспортування йонів K^+ через вуглецевий матеріал – внаслідок чого виникає додатковий опір, який вказує на окисно-відновні реакції на границі фаз [50]. В області середніх і низьких частот для систем N0 і N1 пряма має нахил

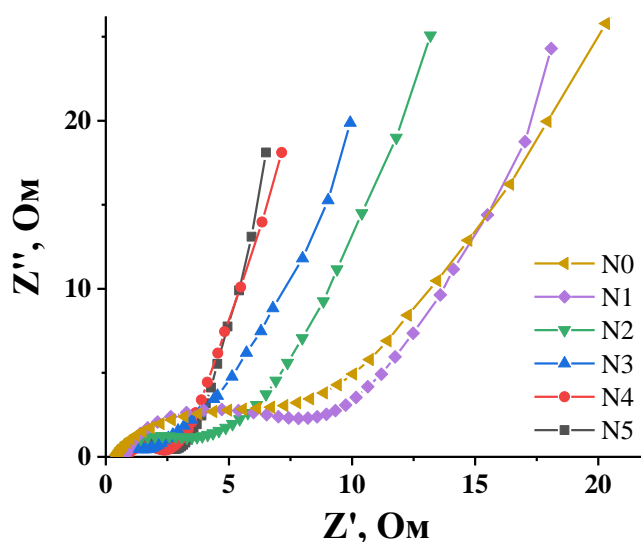


Рис. 4.4. Діаграми Найквіста для систем N0-N5 при потенціалі -0,2 В.

приблизно 45° , що відповідає дифузійним процесам, які протікають в порах НВМ (РС). В області низьких частот для систем N2-N5 нахил прямої наближається до кута 90° – це свідчить про те, що в системах заряд накопичується за рахунок утворення ПЕШ, що притаманне роботі класичних електрохімічних конденсаторів.

Загальну ємність електрохімічних систем C було обчислено з використанням уявного значення опору при частоті 100 кГц за формулою: $C=1/2\pi fZ''$, де f – частота, Z'' – уявний опір. Питома ємність, розрахована для досліджуваних систем N0-N5, залежить від прикладеного потенціалу (рис. 4.5). Ємності зразків N4-N5 становлять 100.9-151.3 Ф/г для діапазону потенціалів (-1 - 0 В). Дані значення питомої ємності значно перевищують значення вихідного НВМ (33.3 – 73.4 Ф/г), який не було піддано хімічній активації. Для всіх зразків спостерігається зменшення питомої ємності (рис. 4.5) при зростанні електродного потенціалу від -1 В до 0 В. Із-за зміни потенціалу відбувається поляризація поверхні досліджуваних НВМ (РС), внаслідок чого змінюється кількість вільного заряду на поверхні та утворюється ПЕШ. Для всіх зразків N0-N5 мінімум питомої

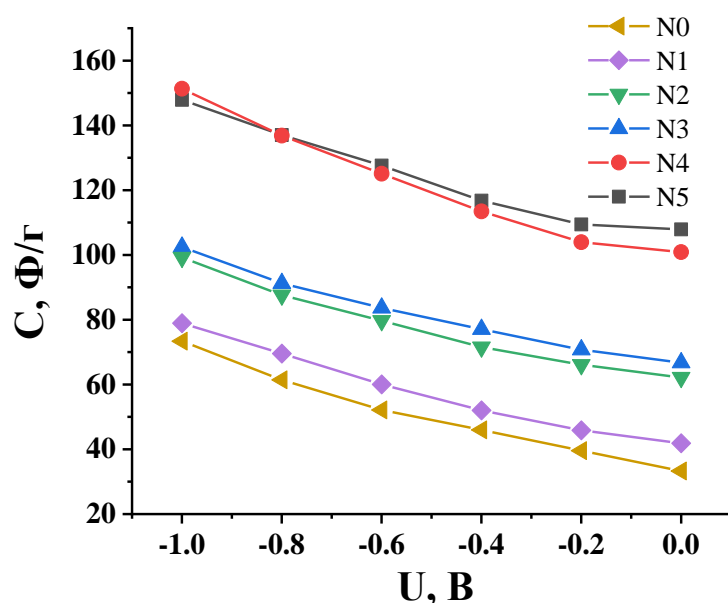


Рис. 4.5. Залежність питомої ємності досліджуваних НВМ від прикладеного потенціалу для систем N0-N5

ємності знаходиться в області 0 В, що відповідає потенціалу нульового заряду. Накопичення заряду в області нульового потенціалу відбувається самовільно за електростатичним механізмом [20].

4.2. Електрохімічні дослідження NiWO₄, отриманого методом співосадження

Потенціодинамічні дослідження

Електрохімічні дослідження системи [електродний матеріал / електроліт] проводили в трьохелектродній комірці. Робочий електрод виготовляли із механічної суміші досліджуваного матеріалу і ацетиленової сажі у співвідношенні 80:20. Допоміжним слугував платиновий електрод, а електродом порівняння – хлор-срібний (Ag/AgCl), який поміщали в 3.5 М водний розчин KCl і об'єднували з робочою камерою через агар-агаровий сольовий місток. Як електроліт використано 30% водний розчин KOH. Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 у гальваностатичному та потенціодинамічному режимах. Дослідження циклічної вольтамперометрії проводили зі швидкістю сканування від 1 до 50 мВ/с.

Потенціодинамічні криві електрохімічної системи [вольфрамат нікелю / електроліт] показано на рис. 4.6, а. На всіх кривих наявні окисно-відновні піки, один анодний пік та один катодний пік ($U=0.23$ В) при малих швидкостях сканування (1-5 мВ/с), який зсувається в бік меншого потенціалу ($U=0.15$ В) при швидкості 50 мВ/с, а при збільшенні швидкості сканування ($s>10$ мВ) починає з'являтися другий катодний пік ($U=0.3$ В). Наявність піків свідчить про перебіг фарадеївських реакцій: $Ni^{2+}(WO_4)^{2-} + OH^- \leftrightarrow Ni^{3+}(WO_3)^{2-}(OH)^- + e^-$ [104].

На рис.4.6, б представлена крива залежності питомої ємності від швидкості сканування для NiWO₄. Найбільше значення питомої ємності становить 100 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с. Зростання швидкості сканування на порядок (від 1 мВ/с до 10 мВ/с) призводить до двократного зменшення питомої ємності системи, що вказує на перспективу застосування даних матеріалів при низьких швидкостях сканування.

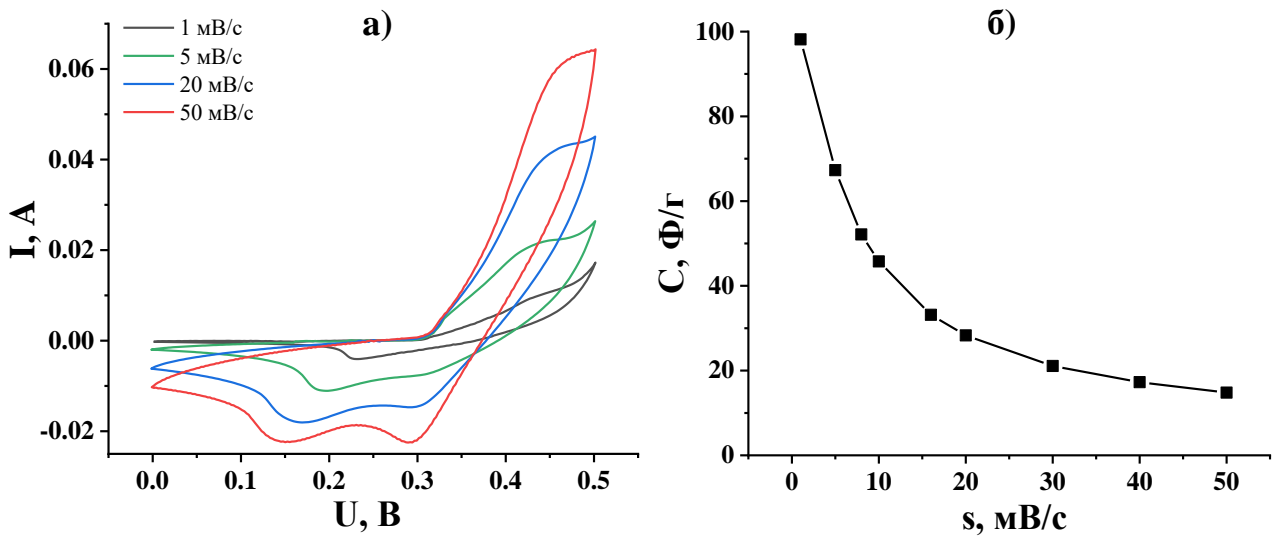


Рис. 4.6. Потенціодинамічні криві для системи NiWO_4 / електроліт

Гальваностатичні дослідження

Гальваностатичні дослідження проводили при струмах заряду-розряду в діапазоні від 1 до 8 мА (рис. 4.7).

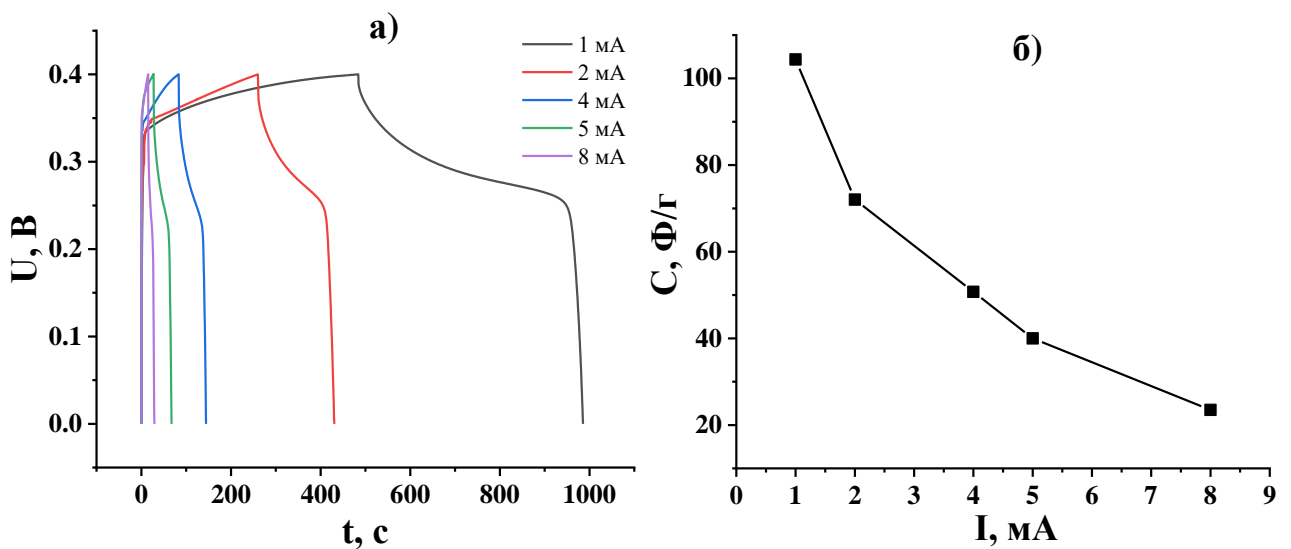


Рис. 4.7. Гальваностатичні криві (а) для системи NiWO_4 / електроліт та значення питомої ємності від струму розряду (б)

На розрядних кривих (рис. 4.7, а) для системи NiWO_4 /електроліт, отриманих гальваностатичним методом спостерігається лінійна ділянка в

діапазоні напруг 0.2–0 В, котра пов'язана з ємністю ПЕШ, що утворюється на межі розділу електрод/електроліт, та плато у діапазоні 0,25–0,35 В, яке пов'язане з псевдоємнісним накопиченням заряду. З використанням експериментально отриманих розрядних кривих (рис. 4.7, а), обчислено залежність питомої ємності системи від величини розрядного струму (рис. 4.7, б). Значення питомої ємності при струмі розряду 1 мА становить 105 Ф/г і поступово зменшується при зростанні розрядного струму, при 2 мА значення ємності становить 72 Ф/г.

Термічна модифікація при 873 К

X-променеви́й аналіз показав, що NiWO_4 , отриманий методом співосадження, є аморфним. Для переведення матеріалу з аморфного в кристалічний стан проводився відпал при 873 К. Нами також проводилися електрохімічні дослідження термічно модифікованого NiWO_4 , який був отриманий методом співосадження.

На рис. 4.8 (а) представлені потенціодинамічні криві для електрохімічної системи [відпалений вольфрамат нікелю / електроліт]. На всіх кривих для відпаленого при 873 К NiWO_4 наявні окисно-відновні піки, один анодний пік (при $U=0.35$ В), який при збільшенні швидкості сканування (10-50 мВ/с) зміщується в

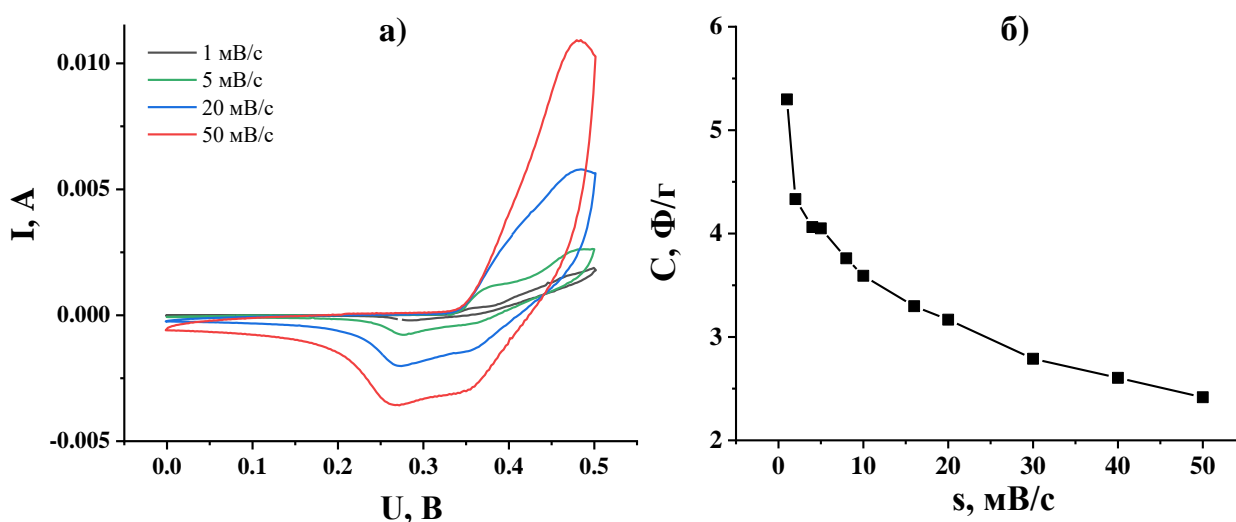


Рис. 4.8. Потенціодинамічні криві для термічно модифікованого NiWO_4 , отриманого методом співосадження при швидкостях сканування 1-50 мВ/с (а), залежність питомої ємності від швидкості сканування (б)

сторону більшого потенціалу ($U=0.4$ В) та один катодний пік ($U=0.27$ В) при малих швидкостях сканування. При збільшенні швидкості сканування ($s>10$ мВ/с) починає з'являтися другий катодний пік ($U=0.35$ В). Наявність піків свідчить про проходження фарадеївських процесів, які залежать від швидкості сканування, тобто можливості йонів брати участь в процесі струмоутворення.

На рис. 4.8 (б) представлено криву залежності питомої ємності від швидкості сканування для NiWO_4 . Найбільше значення питомої ємності становить 5.4 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с. Дане значення є меншим у 18 разів, аніж для аморфного NiWO_4 при такій же швидкості сканування. При збільшенні швидкості сканування до 50 мВ ємність падає удвічі.

Заряд/розрядні криві для термічно модифікованого NiWO_4 представлено на рис. 4.9, а. Як і для аморфного NiWO_4 , на розрядній кривій спостерігається плато, що відповідає за ємність ПЕШ та псевдоємність. На рис. 4.9, б було обчислено значення питомої ємності від струму розряду. При струмі розряду 1 мА питома ємність становить 3.5 Ф/г. Дане значення є у 30 разів меншим, аніж для аморфного NiWO_4 .

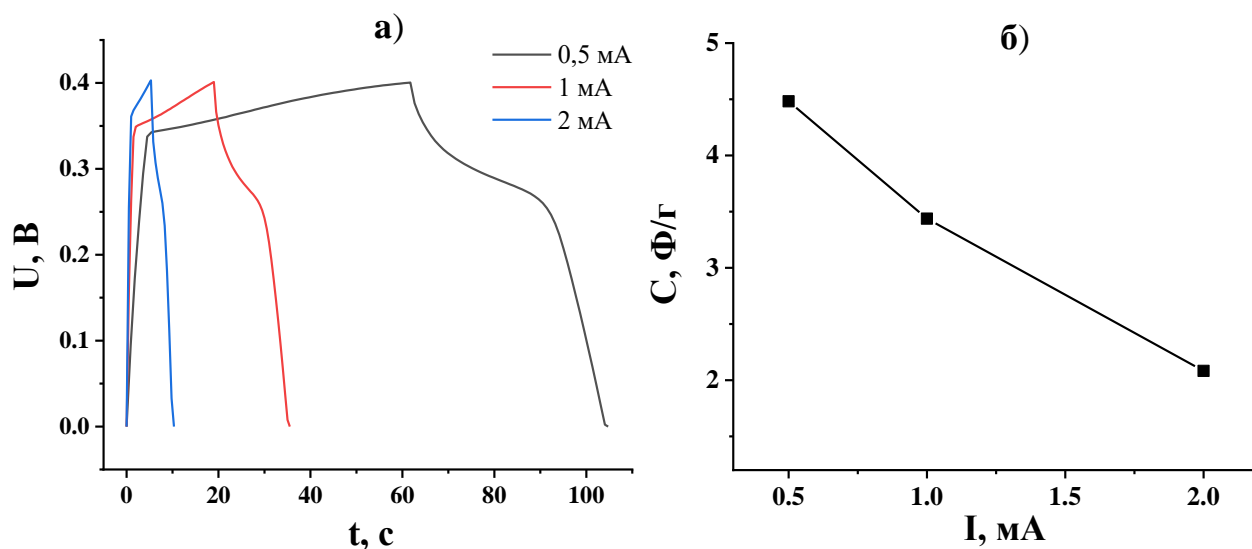


Рис. 4.9. Гальваностатичні криві (а) термічно модифікованого NiWO_4 , отриманого методом співосадження, та залежність питомої ємності від струму розряду (б)

Тому термічно модифікований NiWO_4 недоцільно застосовувати для електродів суперконденсаторів. Це пов'язано з тим, що кристалічна структура матеріалу має набагато меншу питому поверхню, ніж аморфна структура, оскільки внаслідок нагрівання ущільнюється структура, тобто зменшується кількість порожнин. Це зменшує площу, яка доступна для електрохімічних реакцій, що знижує ємність матеріалу. Крім того, під час відпалу відбувається ріст зерен, що призводить до зменшення кількості границь зерен. Границі зерен – це місця, де можливі електрохімічні реакції, тому зменшення їхньої кількості знижує ємність матеріалу.

Отже, термічно модифікований NiWO_4 при 873 К не має перспективи використання в системах для накопичення електричної енергії.

4.3. Електрохімічні дослідження лазерно-опроміненого NiWO_4

Потенціодинамічні дослідження

На рис.4.10 представлені потенціодинамічні криві в діапазоні напруг 0 – 0.5 В з різними швидкостями сканування 1 – 50 мВ/с для NiWO_4 , підданого дії лазерного опромінення протягом 180 с (а), 300 с (б), 420 с (в). Для NiWO_4 , підданого дії лазерного опромінення, спостерігається тільки один катодний пік і один анодний (рис.4.10 а-в). При малих швидкостях сканування 1 мВ/с (рис.4.11, а) катодні та анодні піки проявляються для всіх матеріалів однаковою мірою. Катодні піки для NiWO_4 , підданого лазерному опроміненню протягом 180 та 300 с при швидкості сканування 50 мВ/с (рис.4.11, б), є менш вираженими, а отже ємнісні характеристики даних матеріалів більше залежать від ємності подвійного електричного шару (ПЕШ), тобто лазерне опромінення переводить досліджуваний NiWO_4 в більш стабільний енергетичний стан.

Із отриманих потенціодинамічних кривих (рис.4.10) було обчислено їхню питому ємність за формулою $C = \frac{A}{(U_a - U_k)ms}$, де A – площа потенціодинамічних кривих, U_a , U_k – межі катодної та анодної граничних напруг, m – маса матеріалу, s – швидкість сканування. Залежність ємності вихідного NiWO_4 та підданого дії лазерному опроміненню від швидкості сканування представлено на рис.4.12. При

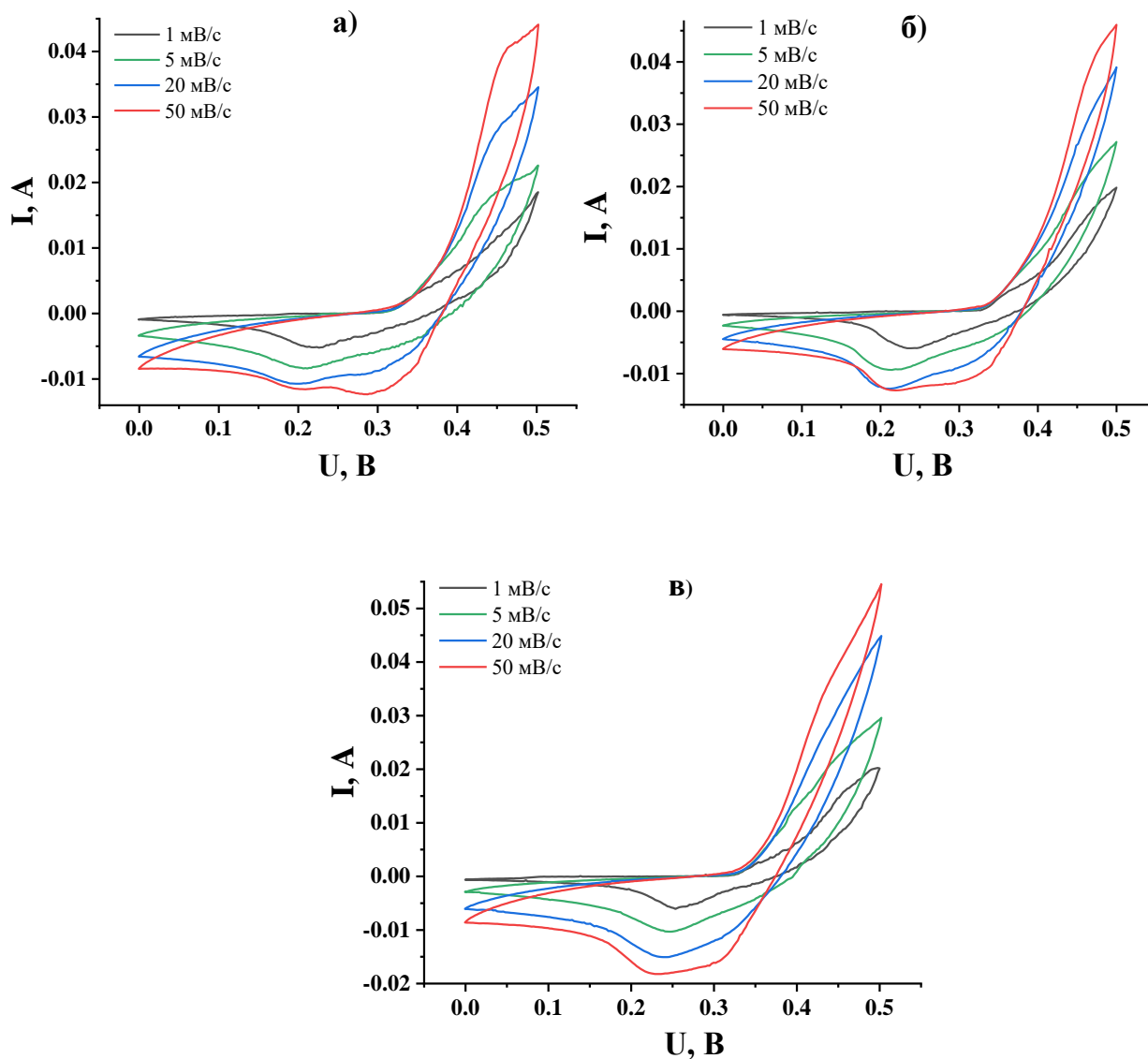


Рис. 4.10. Потенціодинамічні криві для NiWO_4 , який був підданий дії лазерного опромінення упродовж 180 с (а), упродовж 300 с (б), упродовж 420 с (в)

малих швидкостях сканування ємність опромінених матеріалів є вищою, ніж для вихідного NiWO_4 , але при збільшенні швидкості сканування їхня ємність швидше спадає, ніж для вихідного NiWO_4 . Це може бути пов'язаним зі зменшенням рухливості йонів електроліту внаслідок ущільнення структури вольфрамату нікелю. Ємність при швидкості сканування 1 мВ/с є найвищою для NiWO_4 ,

опроміненого протягом 180 с і становить 128 Ф/г, що є вищим на 30%, аніж для вихідного NiWO_4 при тій самій швидкості сканування.

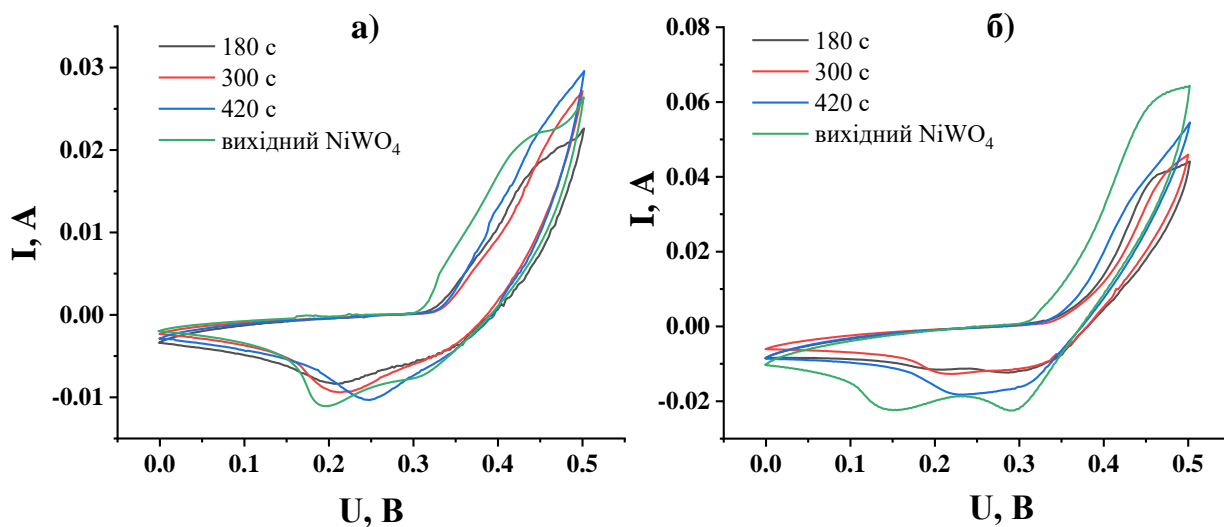


Рис. 4.11. Порівняння потенціодинамічних кривих для вихідного NiWO_4 , опроміненого лазером протягом 180, 300, 420 с при швидкості сканування 5 мВ (а), при швидкості сканування 50 мВ (б).

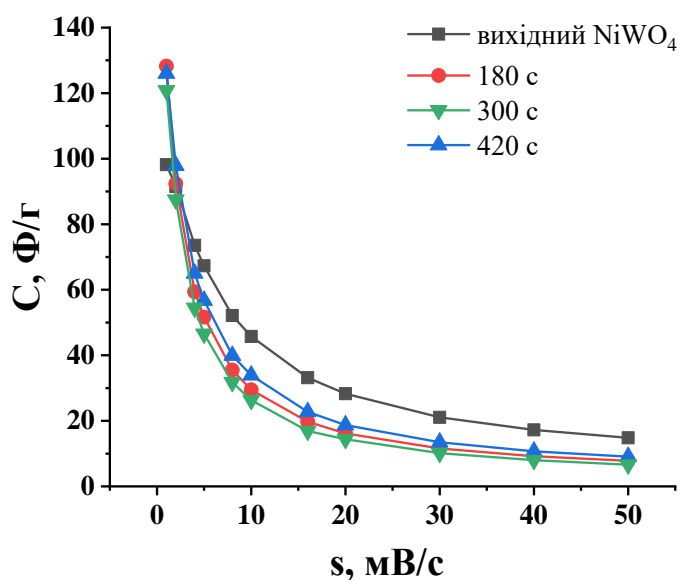


Рис. 4.12. Залежність питомої ємності від швидкості сканування для вихідного NiWO_4 та підданого дії лазерного опромінення протягом 180, 300, 420 с.

Гальваностатичні дослідження

Гальваностатичні дослідження для лазерно-опроміненого NiWO_4 проводились у потенціальному діапазоні 0-0,4 В при струмах розряду 1 і 2 мА.

З рис.4.13. а, б видно, що NiWO_4 , підданий дії лазерного опромінення протягом 300 і 420 с, має більший внутрішній опір, аніж вихідний NiWO_4 та опромінений протягом 180 с.

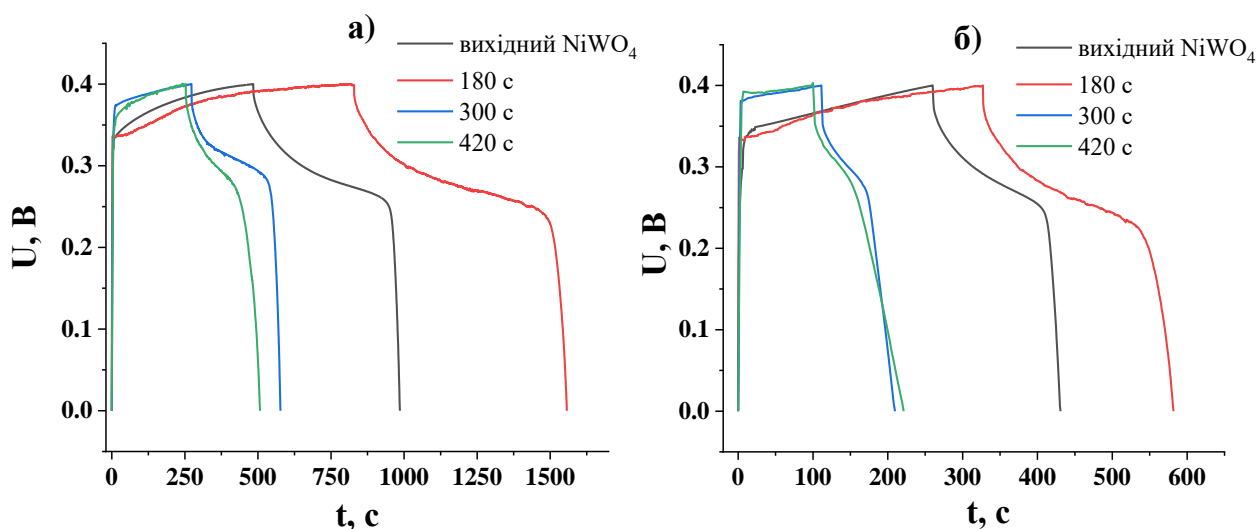


Рис. 4.13. Заряд-розрядні криві для вихідного NiWO_4 та підданого дії лазерного опромінення протягом 180, 300, 420 с при струмі заряду/розряду 1 мА (а), 2 мА (б)

Із заряд-розрядних кривих рис. 4.13 (а), (б) було обчислено питому ємність зразків. На рис. 4.14 представлені залежності питомих ємностей для вихідного NiWO_4 та підданого дії лазерного опромінення протягом 180, 300, 420 с при струмах заряду/розряду 1 мА та 2 мА. Питома ємність для NiWO_4 , опроміненого протягом 180 с, становить 153 Ф/г при струмі розряду 1 мА та 106 Ф/г при струмі розряду 2 мА, і ці значення є вищими на 48% за відповідні ємності для вихідного NiWO_4 при тих самих струмах розряду.

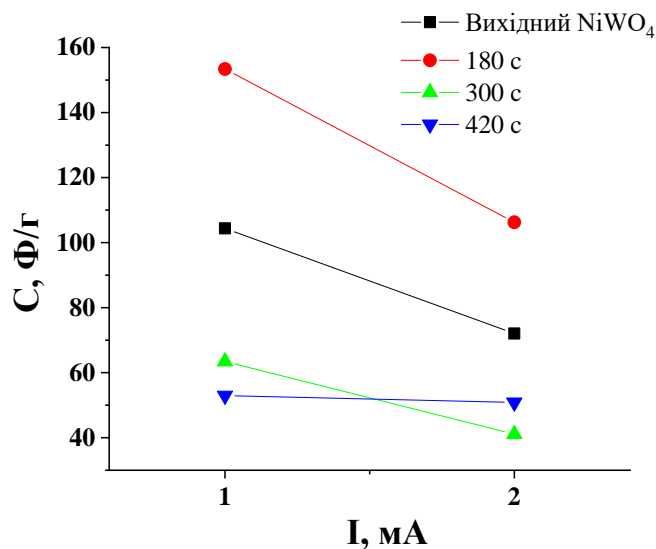


Рис. 4.14. Питома ємність для NiWO₄, отриманого методом співосадження та підданого дії лазерному опроміненню протягом 180, 300, 420 с при струмі заряду/розряду 1 мА та 2 мА

Діаграми Найквіста для вольфрамату нікелю, отриманого методом співосадження та після лазерної модифікації

На рис.4.15 представлені діаграми Найквіста досліджуваних матеріалів. Для вихідного NiWO₄ еквівалентна електрична схема включає в себе послідовно з'єднані опір R₀ з ланкою R₁||C₁ та R₂||CPE₂. Елемент ЕЕС R₀ відповідає опору перенесення йонів електроліту через межу поділу [вольфрамат нікелю / КОН електроліт], що виникає в результаті різного типу провідностей між твердим оксидом (електронна провідність) та водним електролітом (йонна провідність). Для лазерно-опромінених зразків опір R₀ є дещо нижчим (табл. 4.1) порівняно з вихідним NiWO₄, що пов'язано зі збільшенням дифузії йонів електроліту у модифіковану структуру лазерно-опромінених зразків. Опір R₁ відповідає десорбції електроактивних частинок на поверхні електродного матеріалу, C₁ – ємності ПЕШ. Для матеріалів, підданих лазерному опроміненню імпедансні залежності найкраще моделюються при заміні елемента C₁ на сталий фазовий елемент CPE₁. ЕЕС імпедансних спектрів всіх матеріалів містить ланку R₂||CPE₂, в якій фарадеївський опір R₂ відображає опірність електродного матеріалу до

проходження окисно-відновних реакцій [68] та сталий фазовий елемент CPE_2 , що відповідає псевдоємності. З таблиці 4.1, значення R_2 є найнижчим для $NiWO_4$, опроміненого лазером протягом 180 с, що свідчить про кращу здатність матеріалу взаємодіяти з йонами електроліту.

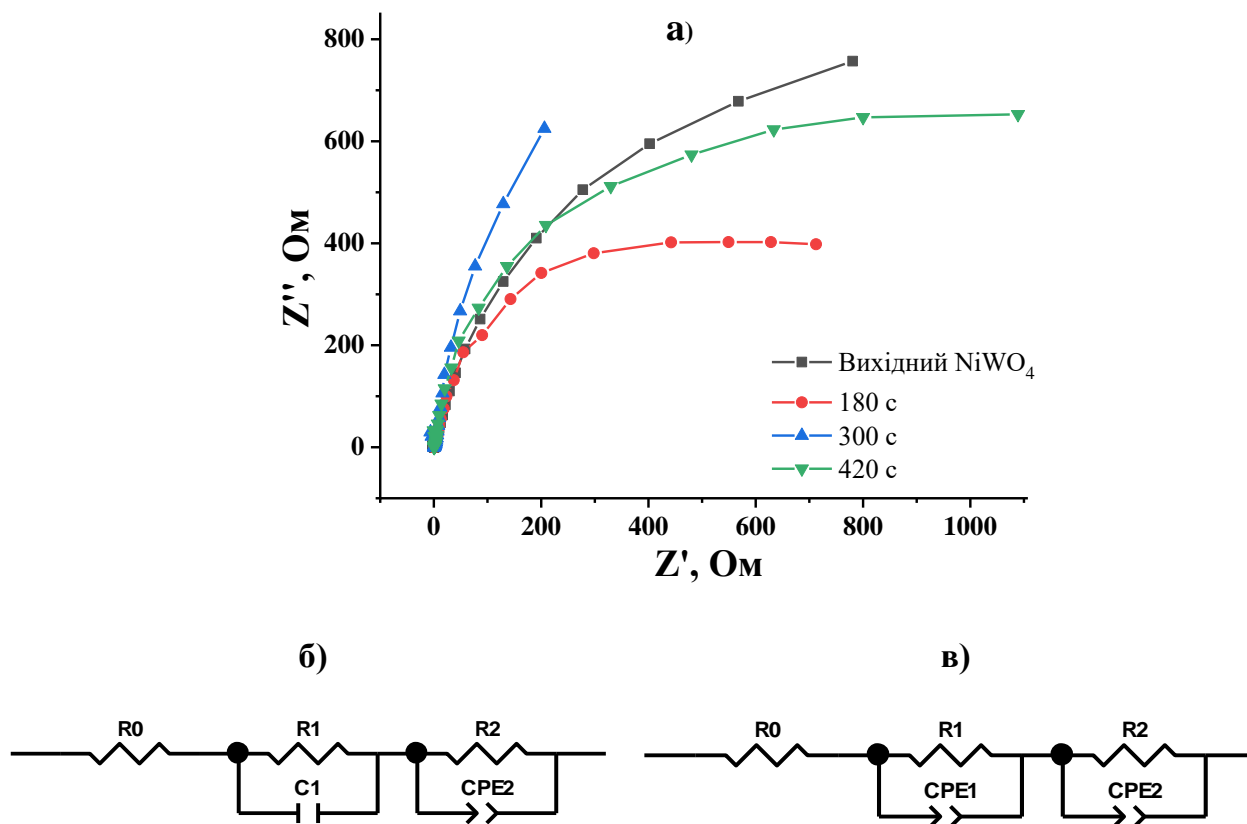


Рис. 4.15. Імпедансні спектри $NiWO_4$ вихідного та лазерно-опроміненого протягом 180, 300 і 420 с (а). Еквівалентні електричні схеми для вихідного $NiWO_4$ (б) та $NiWO_4$ після лазерного опромінення (в)

У таблиці 4.1 представлені дві складові елемента постійної фази, а саме $CPE-T$ та $CPE1-P$, де $CPE1-P$ може набувати значень від 0 до 1, в нашому випадку для всіх матеріалів його значення близьке до 1. Це свідчить про ємнісну поведінку електродного матеріалу і теоретично сталий фазовий елемент CPE буде еквівалентним конденсатору C . Відповідно, числове значення параметра $CPE-T$ дорівнює ємності ПЕШ ($CPE1-T$) та фарадеївській ємності ($CPE2-T$). Лазерне опромінення призводить до підвищення ємності ПЕШ та стимулює проходження

швидких окисно-відновних реакції за рахунок утворення дефектів кристалічної структури, що підтверджується збільшенням параметрів CPE1-T та CPE2-T лазерно-опромінених зразків порівняно з вихідним вольфрамом нікелю.

Таблиця 4.1. Параметри еквівалентних електричних схем, отримані в результаті моделювання імпедансних кривих вихідного NiWO₄ та NiWO₄ лазерно-опроміненого протягом 180, 300, 420 с з використанням програмного забезпечення Zview2

	R0, Ом	R1, Ом	C1	CPE1- T	CPE1- P	R2, Ом	CPE2- T	CPE2- P
NiWO₄ вихідний	0.46	0.12	0.00073	-	-	2414	0.0077	0.86
180 с	0.4	4.3	-	0.006	0.85	887	0.006	0.95
300 с	0.38	4.0	-	0.008	0.8	2636	0.004	0.96
420 с	0.4	3.9	-	0.014	0.7	1197	0.006	0.97

4.4. Електрохімічні дослідження модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням вольфраму нікелю

Потенціодинамічні дослідження

Електрохімічні дослідження модифікованого ультразвуком вихідного NiWO₄ та модифікованого лазерним опроміненням матеріалу проводили у 30% водному розчині КОН в трьохелектродній комірці. Допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння – хлор-срібний (Ag/AgCl), який поміщали в 3.5 М водний розчин KCl. Робочі електроди були виготовлені шляхом змішування досліджуваних матеріалів зі струмопровідною добавкою у співвідношенні 80:20. Дослідження електрохімічних характеристик проводилися з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 у гальваностатичному та потенціодинамічному режимах.

На рис. 4.16 представлені потенціодинамічні криві в діапазоні напруг 0 – 0.5, 0 – 0.45 В при різних швидкостях сканування (1 – 50 мВ/с) для модифікованого ультразвуком NiWO_4 (а) та після лазерного опромінення NiWO_4 протягом 180 с (б), 300 с (в), 420 с (г). На всіх кривих спостерігаються катодні та анодні піки. Для модифікованого ультразвуком NiWO_4 (рис. 4.16 а) при збільшенні швидкості сканування від 1 до 50 мВ/с з'являються два катодні піки при напрузі 0.16 та 0.28 В та один анодний пік при 0.47 В, які відповідають за

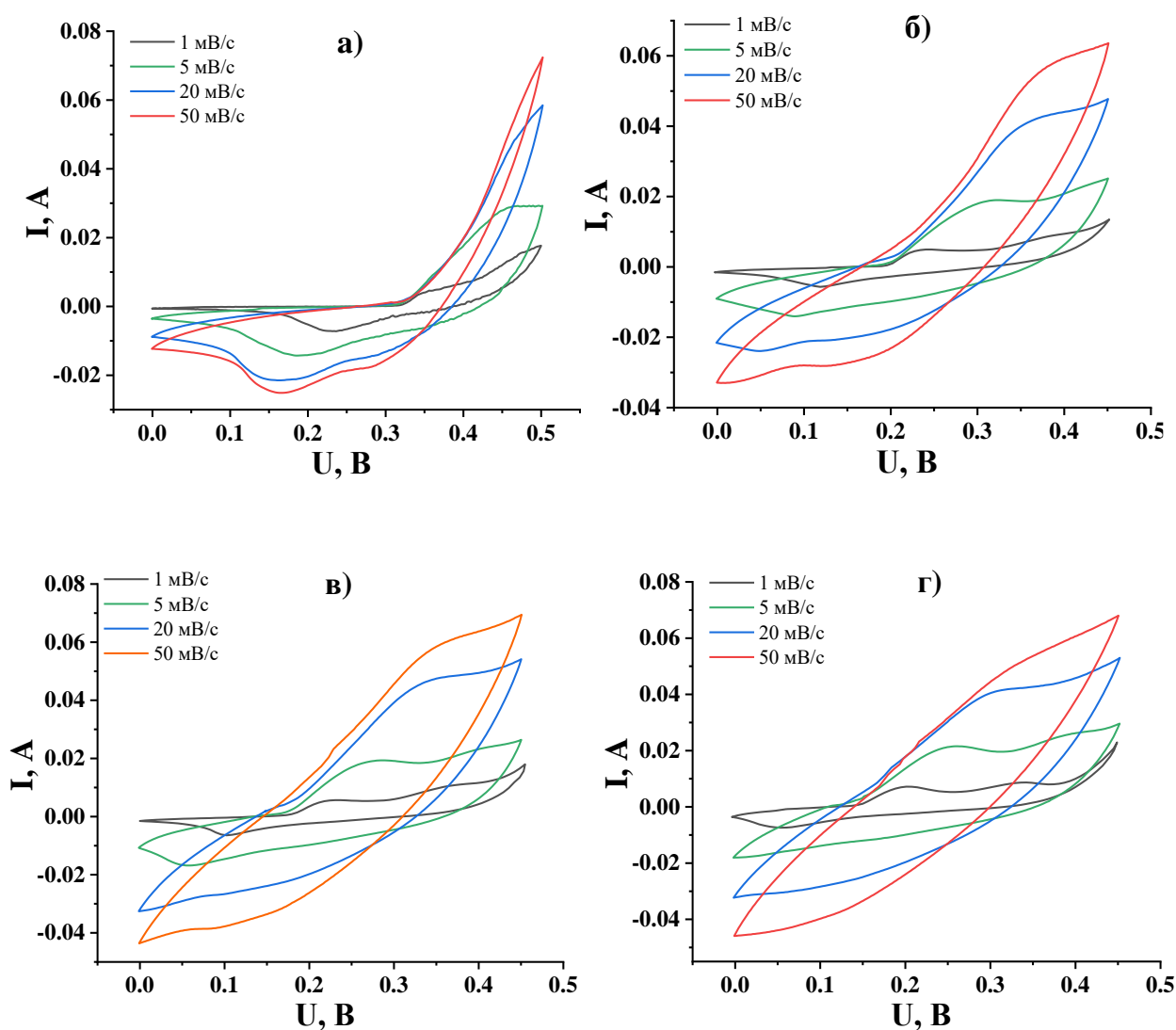
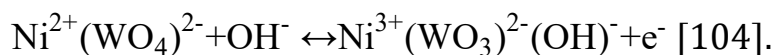


Рис. 4.16. Потенціодинамічні криві для модифікованого ультразвуком NiWO_4 до лазерного опромінення (а) та модифікованого лазерним опроміненням NiWO_4 упродовж 180 с (б), 300 с (в), 420 с (г)

проходження фарадеївських реакцій згідно:



Для модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням NiWO_4 спостерігаються два катодні піки при 0.2 та 0.35 В і один анодний при 0.15 В (рис.4.16 б-г).

На рис. 4.17 показано потенціодинамічні криві при швидкості сканування 5 мВ/с для модифікованого ультразвуком та модифікованого лазерним опроміненням NiWO_4 протягом 180, 300, 420 с. Чим більша тривалість лазерного опромінення, тим більше зміщуються катодні та анодні піки в сторону менших напруг.

Із отриманих потенціодинамічних кривих (рис. 4.16) було обчислено питому ємність матеріалів за формулою $C = \frac{A}{(U_a - U_k)ms}$, де A – площа потенціодинамічних кривих, U_a , U_k – межі катодної та анодної граничних напруг, m – маса матеріалу, s – швидкість сканування. Залежність питомої ємності модифікованого ультразвуком / лазерно опроміненого NiWO_4 від швидкості сканування представлено на рис. 4.18. Із рис. 4.18 видно, що лазерна модифікація позитивно впливає на ємнісні характеристики матеріалів. Що довша тривалість

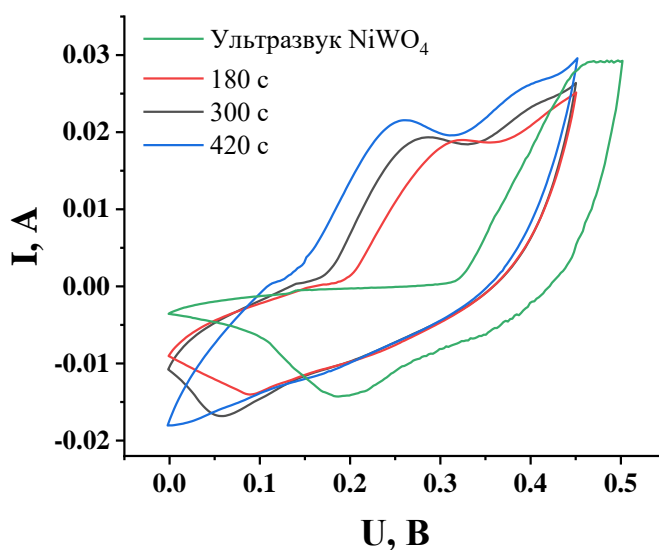


Рис. 4.17. Порівняння потенціодинамічних кривих для модифікованого ультразвуком NiWO_4 та після лазерного опромінення протягом 180, 300, 420 с при швидкості сканування 5 мВ

лазерної обробки (до 420 с) – то вища питома ємність матеріалу. Питома ємність при швидкості сканування 1 мВ/с є найвищою для NiWO₄ після лазерної обробки протягом 420 с і становить 238 Ф/г. Це значення є вищим на 49% за аналогічне для модифікованого ультразвуком NiWO₄ при тій самій швидкості сканування і також є вищим у 2.5 рази за значення ємності для NiWO₄, отриманого методом співосадження без ультразвукового впливу [117].

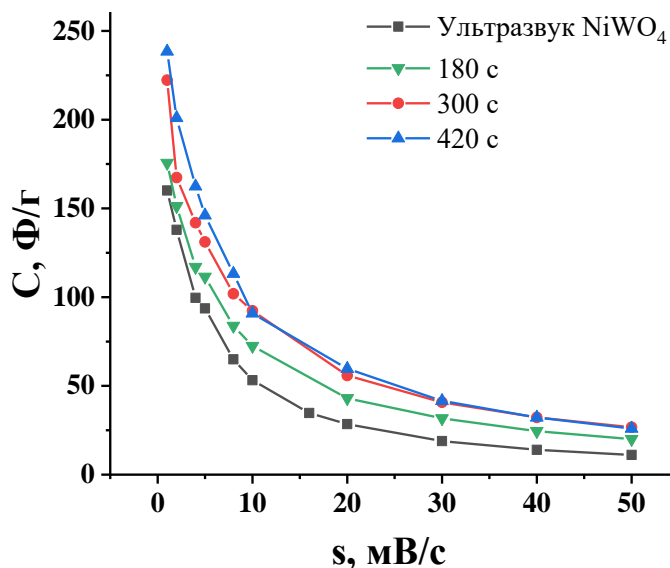


Рис. 4.18. Залежність питомої ємності від швидкості сканування для модифікованого ультразвуком NiWO₄ та після лазерного опромінення протягом 180, 300, 420 с.

Гальваностатичні дослідження

Гальваностатичні дослідження проводилися у потенціальному діапазоні 0-0.4 В при струмах заряду/розряду 1-8 мА. На рис. 4.19 представлено гальваностатичні криві для модифікованого ультразвуком NiWO₄ (а) та після лазерної модифікації протягом 180 с (б), 300 с (в), 420 с (г). На всіх кривих спостерігається плато, яке відповідає за проходження окисно-відновних реакцій. Лазерна модифікація позитивно вплинула на електрохімічні властивості матеріалів, зокрема зі зростанням часу впливу лазерного опромінення – час заряду/розряду збільшується. Експериментально встановлено, що оптимальними

умовами і режимом роботи лазерного опромінення є тривалість опромінення $t = 420$ с, тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, енергія імпульсу $E = 0,08$ Дж/см², частота слідування імпульсів $f = 40$ Гц (рис. 4.20).

Із розрядних кривих (рис.4.19) було обчислено ємності матеріалів, які представлені на рис. 4.20. Із збільшенням струму заряду/розряду ємність падає, це пов'язано з тим, що інтенсивність проходження оборотних хімічних реакцій не забезпечує відповідну концентрацію носіїв заряду при зростанні струму розряду.

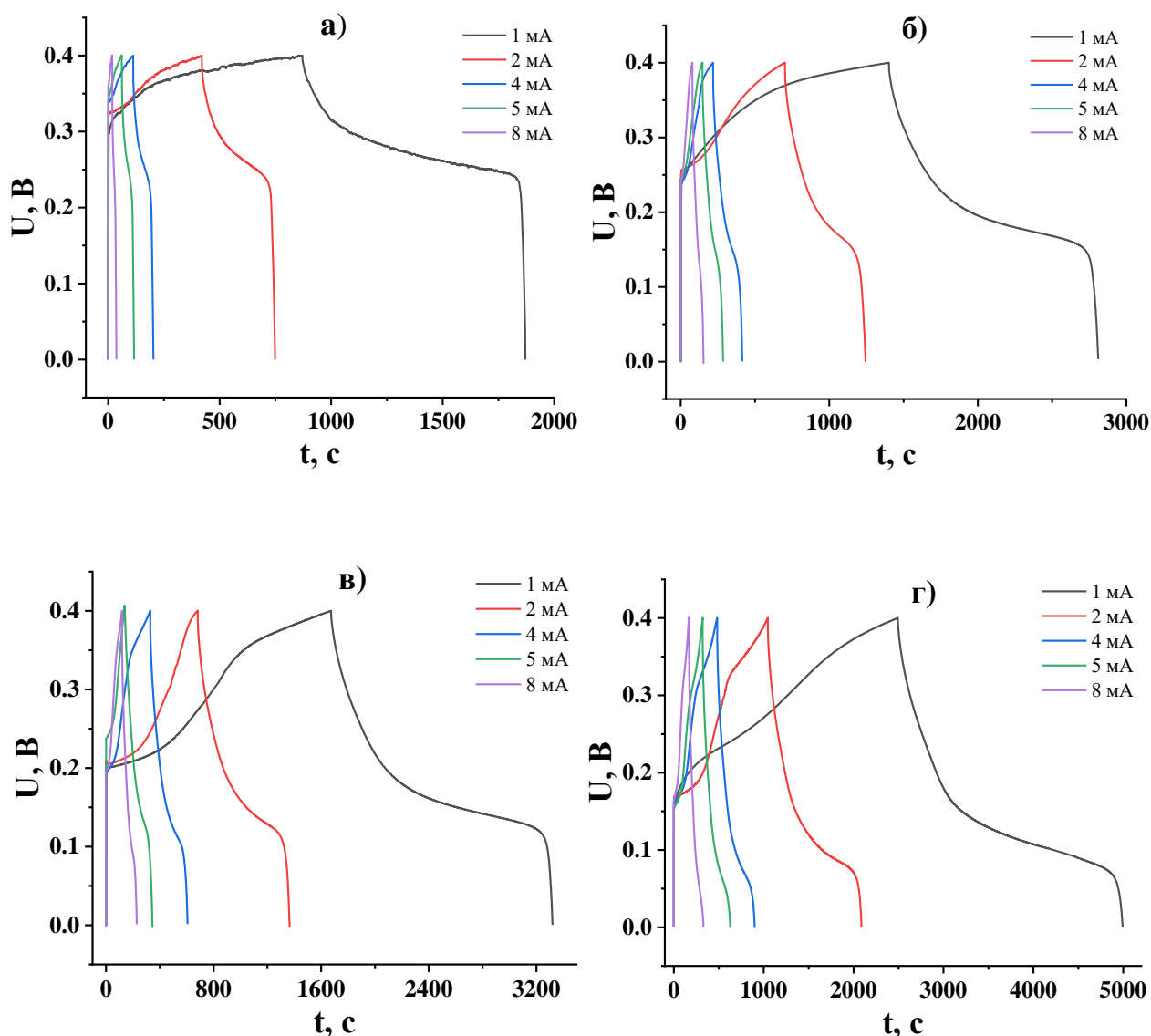


Рис. 4.19. Гальваностатичні криві для модифікованого ультразвуком NiWO_4 (а) та підданого дії лазерного опромінення протягом 180 с (б), 300 с (в), 420 с (г) при різних струмах заряду-розряду.

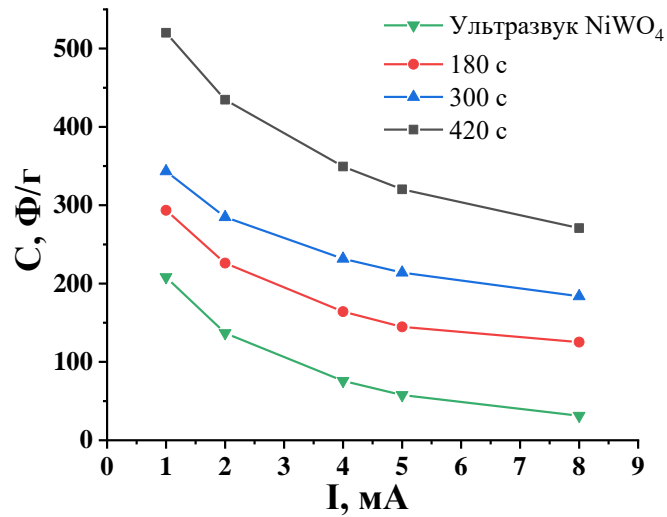


Рис. 4.20. Залежність питомої ємності від струму розряду модифікованого ультразвуком NiWO₄ та після дії лазерного опромінення протягом 180, 300, 420 с.

З рис. 4.20 видно, що найвищу ємність 520 Φ/г має матеріал із найтривалішим часом лазерної обробки. Дана ємність є вищою в 2.5 рази, ніж для

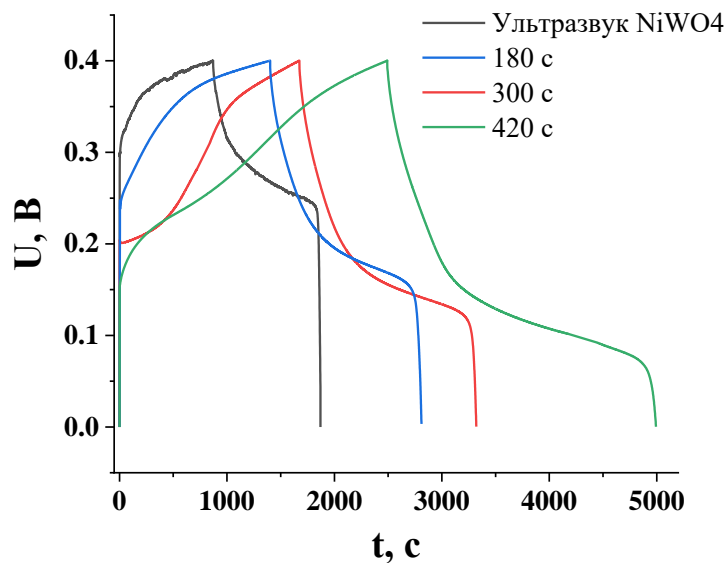


Рис. 4.21. Заряд-розрядні криві для NiWO₄, модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням протягом 180, 300, 420 с при струмі заряду/розряду 1 мА

модифікованого ультразвуком NiWO_4 і вищою в 3.4 рази, аніж для NiWO_4 , отриманого методом співосадження без ультразвукового впливу [117].

На рис. 4.21 представлені гальваностатичні криві для NiWO_4 , модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням протягом 180, 300, 420 с при струмі заряду/розряду 1 мА. Із розрядних кривих видно, що зі збільшенням часу лазерної обробки час заряду/розряду також збільшується, а отже зростає і ємність матеріалів.

Діаграми Найквіста для модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням вольфрамату нікелю

Для детальнішого дослідження електрохімічних процесів, що відбуваються на межі розділу матеріал/електроліт, нами проводилися електрохімічні дослідження за допомогою імпедансної спектроскопії. Імпедансні дослідження проводились у діапазоні частот 0,01-100 кГц при початковому потенціалі трьохелектродної комірки 0.1 В.

На рис. 4.22 представлені діаграми Найквіста для NiWO_4 , модифікованого ультразвуком та після лазерного опромінення. Еквівалентні електричні схеми включають у себе послідовно з'єднані ланки $C1||R1-Ws1$ та $CPE1||R2$. Опір $R1$ відповідає за опір йонів електроліту на межі поділу матеріал/електроліт. Із таблиці 4.2 видно, що лазерне опромінення призводить до зменшення опору перенесення йонів на межі розділу матеріал/електроліт відносно NiWO_4 , модифікованого ультразвуком. Із дією лазерного опромінення збільшується опір $R1$, що пов'язано зі зменшенням дифузії йонів електроліту. Ws – елемент Варбурга, що відповідає за дифузію йонів електроліту в структуру матеріалу. $C1$ відповідає за ємність подвійного електричного шару (ПЕШ). Після лазерного опромінення значення ємності $C1$ стає меншим, аніж для модифікованого ультразвуком NiWO_4 . Час опромінення мало впливає на зміну ємності ПЕШ. Опір $R2$ відповідає за опір перенесення заряду в структурі матеріалу. Після лазерного опромінення опір $R2$ зменшується практично лінійно із часом опромінення. Так,

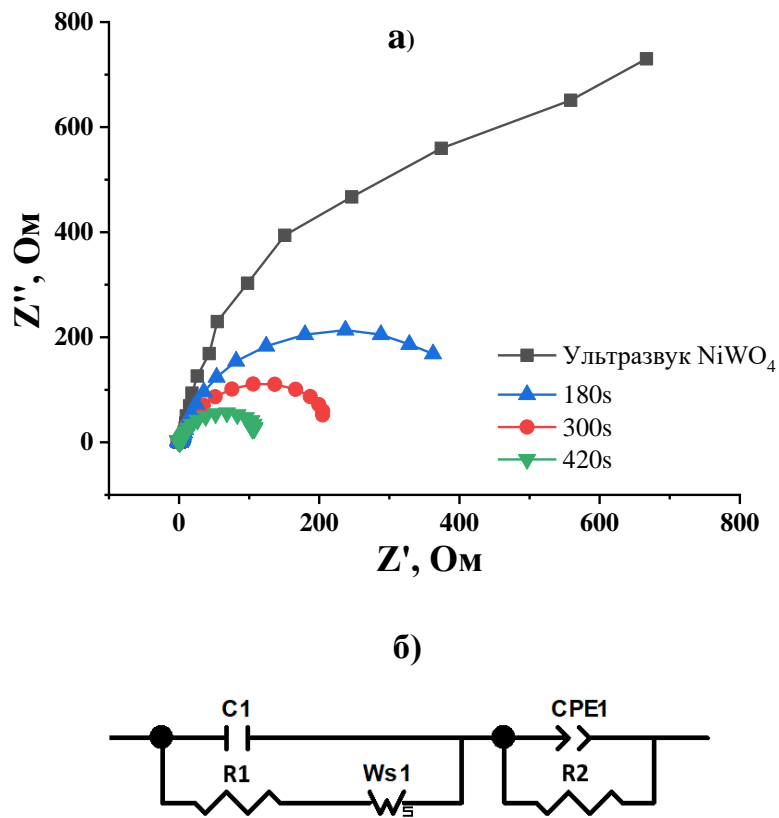


Рис. 4.22. Імпедансні спектри для модифікованого ультразвуком NiWO_4 , та після лазерного опромінення протягом 180, 300 і 420 с (а).

Еквівалентні електричні схеми для модифікованого ультразвуком NiWO_4 та після лазерного опромінення (б)

при лазерному опроміненні протягом 420 с опір $R2$ зменшується на порядок відносно модифікованого ультразвуком NiWO_4 . Зменшення опору $R2$ призводить до збільшення швидкості проходження фарадеївських реакцій. $CPE1$ – сталий фазовий елемент, який відповідає за проходження дифузійних процесів перенесення йонів електроліту в структуру матеріалу.

Матеріал стає менш резистивним до проходження швидких фарадеївських реакцій. Отже, лазерне опромінення мало впливає на значення ємності ПЕШ, але призводить до стимуляції проходження швидких фарадеївських реакцій

Таблиця 4.2. Параметри еквівалентних електричних схем, отримані в результаті моделювання імпедансних кривих модифікованого ультразвуком NiWO_4 та NiWO_4 після лазерного опромінення протягом 180, 300, 420 с з використанням програмного забезпечення Zview2

	C1, μF	R1, Ом	Ws	CPE1	R2, Ом
Модифікований ультразвуком NiWO_4	9.93	0.32	3.77	0.92	1609
180 с	8.27	0.78	1.98	0.89	512
300 с	9.31	0.71	1.61	0.91	247
420 с	8.00	0.91	1.89	0.88	126

4.5. Електрохімічні дослідження вольфрамату нікелю, отриманого гідротермальним методом за участю поверхнево-активної речовини

Електрохімічні дослідження NiWO_4 , отриманого гідротермальним методом за участю поверхнево-активної речовини, проводили у 30% водному розчині КОН в трьохелектродній комірці. Допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння – хлор-срібний (Ag/AgCl), який поміщали в 3.5 М водний розчин KCl. Робочі електроди були виготовлені шляхом змішування NiWO_4 із НВМ (РС), який має найбільшу ємність при співвідношенні 80:20. Дослідження електрохімічних характеристик проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 у гальваностатичному та потенціодинамічному режимах.

Потенціодинамічні дослідження

На рис. 4.23 представлені потенціодинамічні криві для NiWO_4 , отриманого гідротермальним методом за участю поверхнево-активної речовини при швидкостях сканування 1-50 мВ/с. На всіх потенціодинамічних кривих проявляються катодні і анодні піки, які відповідають за перебіг окисно-відновних реакцій Фарадея.

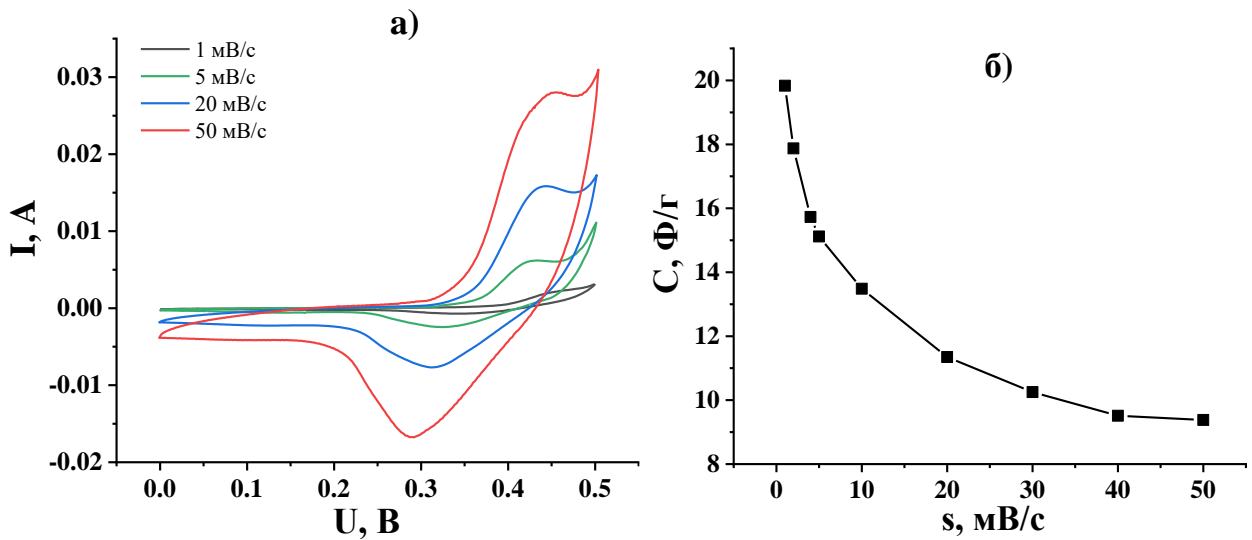


Рис. 4.23. Потенціодинамічні криві для NiWO_4 , який був отриманий гідротермальним методом за участю поверхнево-активної речовини при швидкостях сканування 1-50 мВ/с (а), залежність питомої ємності від швидкості сканування (б)

Ємність при швидкості сканування 1 мВ/с становить 20 Ф/г. Дане значення ємності є у 5 разів меншим, аніж для NiWO_4 , отриманого методом співосадження.

Гальваностатичні дослідження

Гальваностатичні дослідження проводились у потенціальному діапазоні 0-0.4 В при струмах заряду/розряду 1-8 мА. На рис. 4.24 представлені гальваностатичні криві для NiWO_4 , отриманого гідротермальним методом за участю ПАР. Розрядні криві є нелінійними, що вказує за проходження окисно-відновних реакцій. При струмі розряду 1 мА ємність становила 40 Ф/г, що є меншим у 2.5 рази, аніж для NiWO_4 , отриманого методом співосадження

Термічна модифікація при 873 К

Х-променевий аналіз показав, що отриманий гідротермальним методом NiWO_4 за участю ПАР є аморфним. Для отримання кристалічної структури матеріалу проводився відпал при 873 К. Нами також проводилися електрохімічні дослідження відпаленого матеріалу.

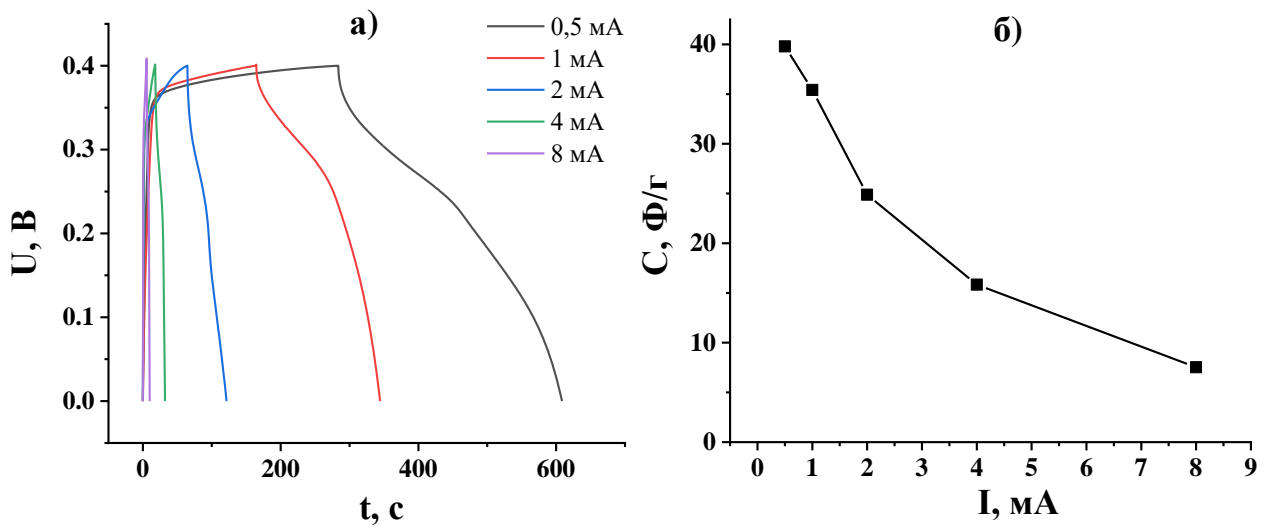


Рис. 4.24. Гальваностатичні криві для NiWO_4 отриманого гідротермальним методом за участю ПАР (а) та залежність питомої ємності від струму розряду (б)

Потенціодинамічні дослідження

На рис. 4.25 представлені потенціодинамічні криві для NiWO_4 , отриманого гідротермальним методом з ПАР та відпаленого при 873 К. Потенціодинамічні

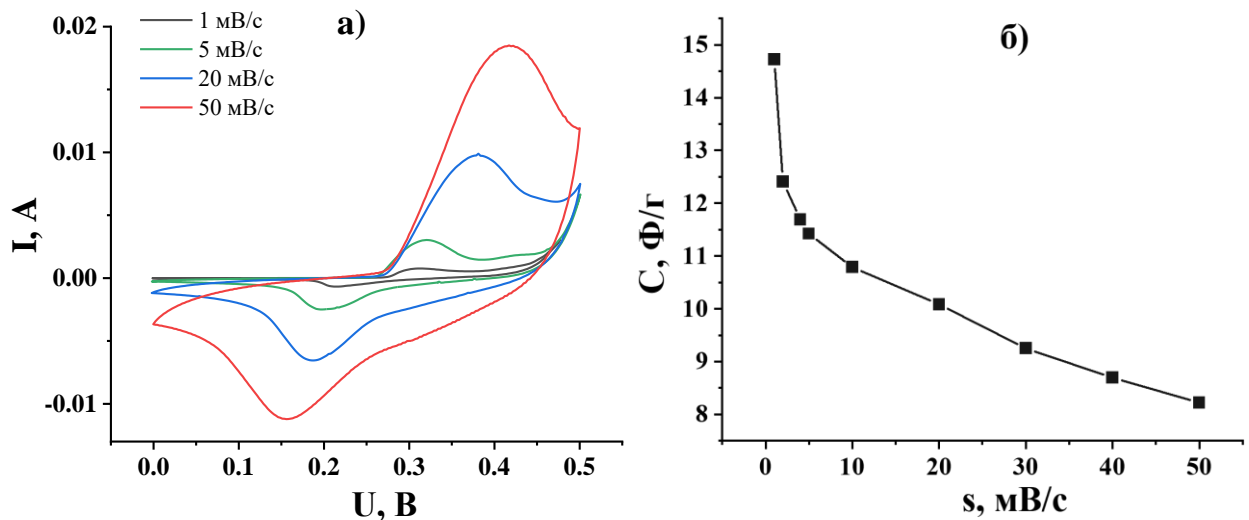


Рис. 4.25. Потенціодинамічні криві для відпаленого при 873 К NiWO_4 , який був отриманий гідротермальним методом за участю ПАР при швидкостях сканування 1-50 мВ/с (а), залежність питомої ємності від швидкості сканування (б)

криві є симетричними, на кривих спостерігається один катодний та один анодний піки, що вказує на фарадеївське накопичення заряду.

На рис.4.25 (б) представлено криву залежності питомої ємності від швидкості сканування для відпаленого NiWO_4 . Максимальне значення питомої ємності становить 14.8 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с . Дане значення є меншим на 35%, аніж для гідротермально отриманого NiWO_4 при такій же швидкості сканування. При збільшенні швидкості сканування до 50 мВ ємність падає двократно.

Гальваностатичні дослідження

Заряд-розрядні криві для системи [термічно модифікований NiWO_4 / електроліт] представлено на рис. 4.26. На розрядній кривій спостерігається плато, що відповідає за ємність ПЕШ та псевдоємність. Було обчислено значення питомої ємності від струму розряду. При струмі розряду 1 мА питома ємність становить 12 Ф/г . Дане значення є утричі меншим, аніж для гідротермально отриманого NiWO_4 .

Отже, гідротермально отриманий NiWO_4 з ПАР є аморфним. Відпал NiWO_4 призводить до кристалізації матеріалу, що підтверджує X-променева

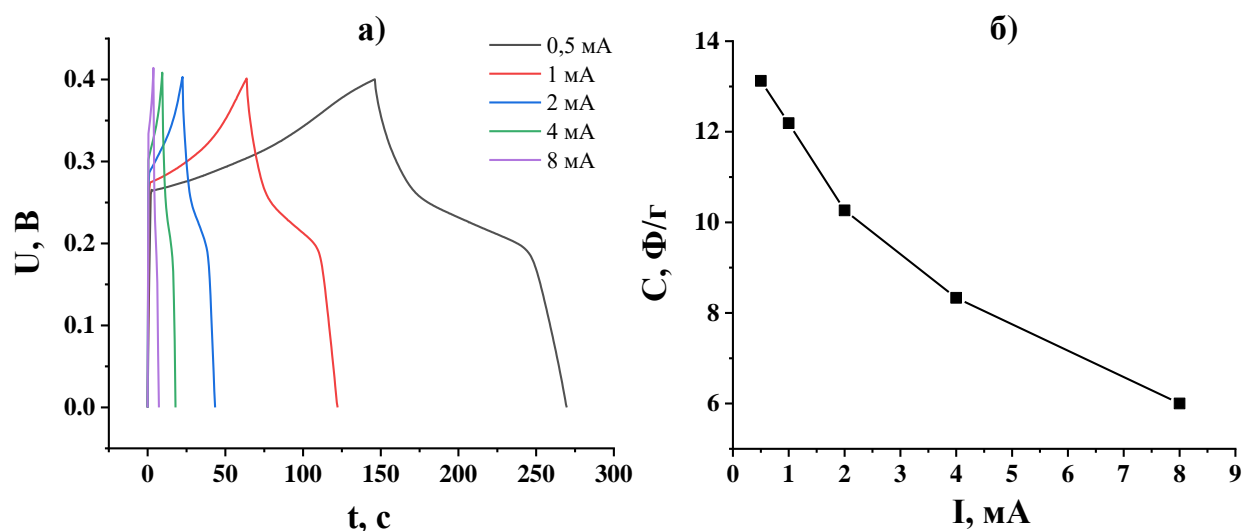


Рис. 4.26. Гальваностатичні криві (а) відпаленого при 873 К NiWO_4 , який отриманий гідротермальним методом за участю ПАР та залежність питомої ємності від струму розряду (б)

дифрактометрія. Кристалізований матеріал має меншу питому ємність, ніж аморфний, це пояснюється меншою площею поверхні, яка є доступною для електрохімічних реакцій. Натомість аморфна структура має більшу поверхню, ніж кристалічна структура, завдяки відсутності впорядкованості атомів матеріалу. Це забезпечує більшу площу поверхні, яка бере участь у електрохімічних реакцій, а це дає вище значення питомої ємності.

Отже, гідротермально отриманий NiWO_4 за участю ПАР є аморфним. Відпал NiWO_4 призводить до кристалізації матеріалу, що підтверджує X-променева дифрактометрія. Кристалізований матеріал має меншу питому ємність, ніж аморфний, це пояснюється меншою площею поверхні, яка є доступною для електрохімічних реакцій. Натомість аморфна структура має більшу поверхню, ніж кристалічна структура, завдяки відсутності впорядкованості атомів матеріалу. Це забезпечує більшу площу поверхні, яка бере участь у електрохімічних реакцій, а це дає вище значення питомої ємності.

Отже, відпалений NiWO_4 , який був отриманий методом співосадження та гідротермальним методами з використанням ПАР при 873 К, не має перспективи використання в системах для накопичення електричної енергії.

4.6. Композити NiWO_4/C

На основі отриманих матеріалів нами були сформовані композити. Нанокompозити формувалися за допомогою механохімічних реакцій. Цей метод полягає в тому, що наночастинки нових фаз формуються на межі фаз, що реагують, або через розпад метастабільних станів, які утворюються при механічній активації суміші. Однією з переваг механохімічних процесів є можливість деформаційного змішування (механічного сплавлення) компонентів суміші на атомному рівні при низьких температурах. Це сприяє стабілізації різних метастабільних проміжних продуктів, включно з нанорозмірними частинками. Вміст НВМ (PC) у композитах вибирався з наступних значень: 20%, 50%, 80%.

Потенціодинамічні криві залежно від різного відсоткового вмісту НВМ зображено на рис.4.27. Найбільше значення ємності було при співвідношенні компонент композиту $\text{NiWO}_4/\text{C}=80/20$. На вольтамперограмах (рис.4.27, с) при співвідношенні $\text{NiWO}_4/\text{C}=20/80$ окисно-відновні піки практично не спостерігаються. Це вказує на те, що ємнісні характеристики більше залежать від вкладу ПЕШ ємності. Значення питомих ємностей визначалися відповідно до формули $C = \frac{A}{(U_a - U_k)ms}$, де A – площа потенціодинамічних кривих, U_a , U_k – межі

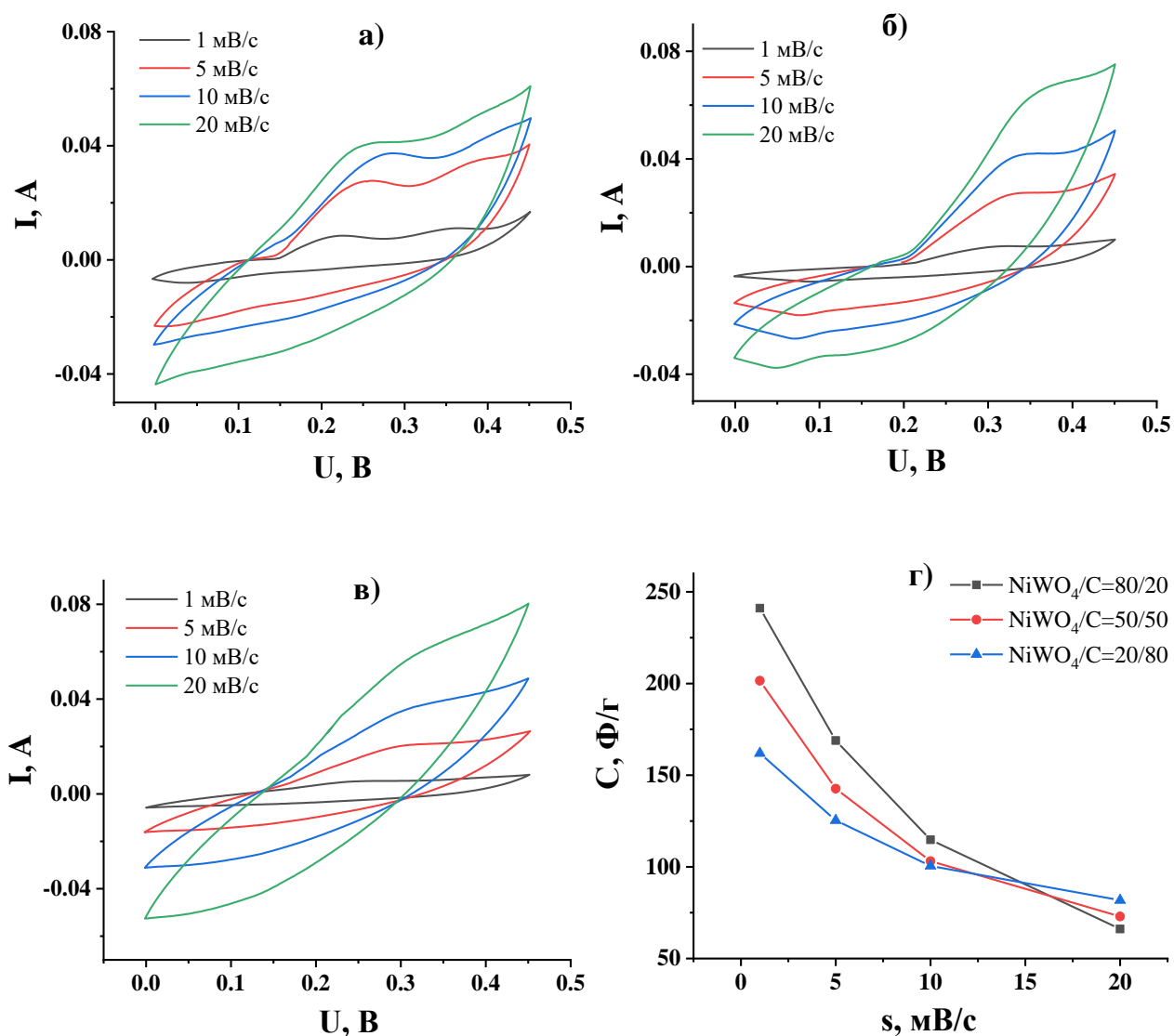


Рис. 4.27. Потенціодинамічні криві для нанокompозиту $\text{NiWO}_4/\text{C}=80/20$ (а), $\text{NiWO}_4/\text{C}=50/50$ (б), $\text{NiWO}_4/\text{C}=20/80$ (в) та ємність NiWO_4/C в залежності від вмісту компонентів (г)

катодної та анодної граничних напруг, m – маса матеріалу, s – швидкість сканування. Залежність питомих ємностей композитів представлена на рис. 4.27 (г). Композит NiWO_4/C зі співвідношенням компонентів $\text{NiWO}_4 : \text{НВМ(РС)} = 80:20$ демонструє найкращі питомі характеристики.

4.7. Симетричні та гібридні суперконденсатори

Електрохімічні параметри симетричних суперконденсаторів

Для симетричного суперконденсатора ФС/ФС форма кривих (рис. 4.28, а) при швидкостях сканування 1-10 мВ/с, близька до прямокутної, що є характерним для ЕК, що працюють за принципом заряд/розряду ПЕШ. Збільшення швидкості сканування до 20-50 мВ/с (рис. 4.28, б) призводить до прискорення проходження

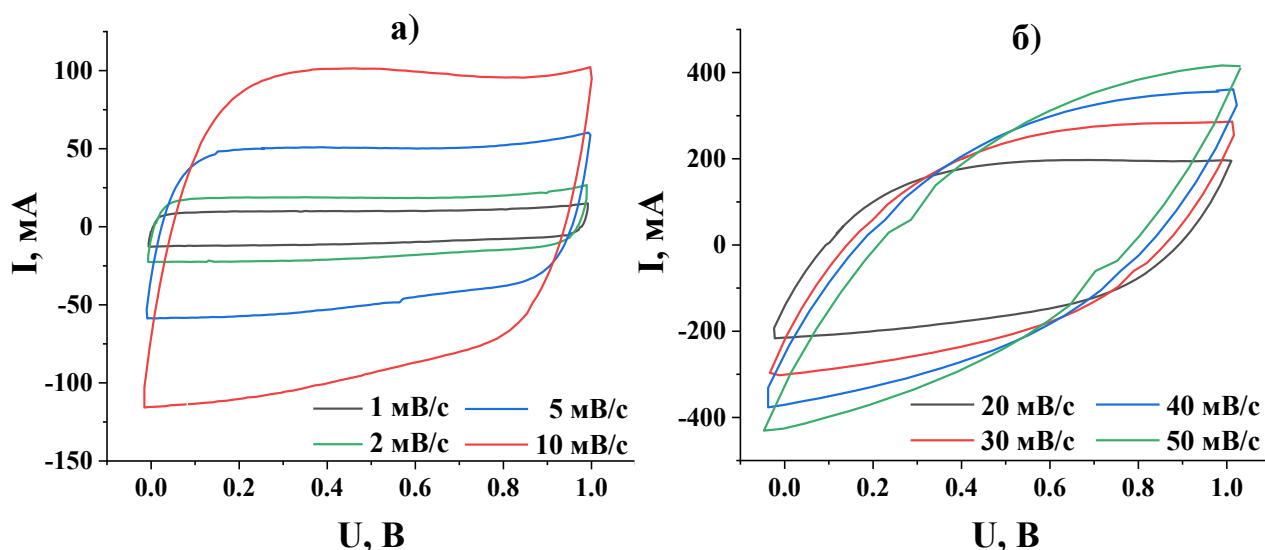


Рис. 4.28. Потенціодинамічні криві симетричного конденсатора ФС/ФС зі швидкістю сканування 1-10 мВ/с (а), 20-50 мВ/с (б)

процесів заряд/розряду, що знижує доступність і рух йонів електроліту в пори матеріалу електрода. При цьому ефективна взаємодія між йонами електроліту і електродом значно знижується із-за опору матеріалів електродів, що відображається у відхиленні циклічної вольтамперограми від прямокутної форми. Отримані потенціодинамічні криві мають симетричну форму, що свідчить про квазіоборотність заряд/розряду ПЕШ.

Розрядні криві для симетричного суперконденсатора ФС/ФС (рис. 4.29) мають вигляд прямих без плато, що підтверджує дані потенціодинамічних досліджень і свідчить про переважний вклад ПЕШ в процес накопичення заряду.

При струмі розряду 1 мА значення питомої ємності симетричного суперконденсатора ФС/ФС, визначене з отриманих гальваностатичних кривих, становить 28,6 Ф/г. При збільшенні струмів розряду до 100 мА питома ємність спадає до 22,5 Ф/г, оскільки у вуглецевому матеріалі при зростанні струму розряду збільшується еквівалентний послідовний опір, лімітований дифузією у мікропорах [141], що обмежують доступ до внутрішньої поверхні матеріалу.

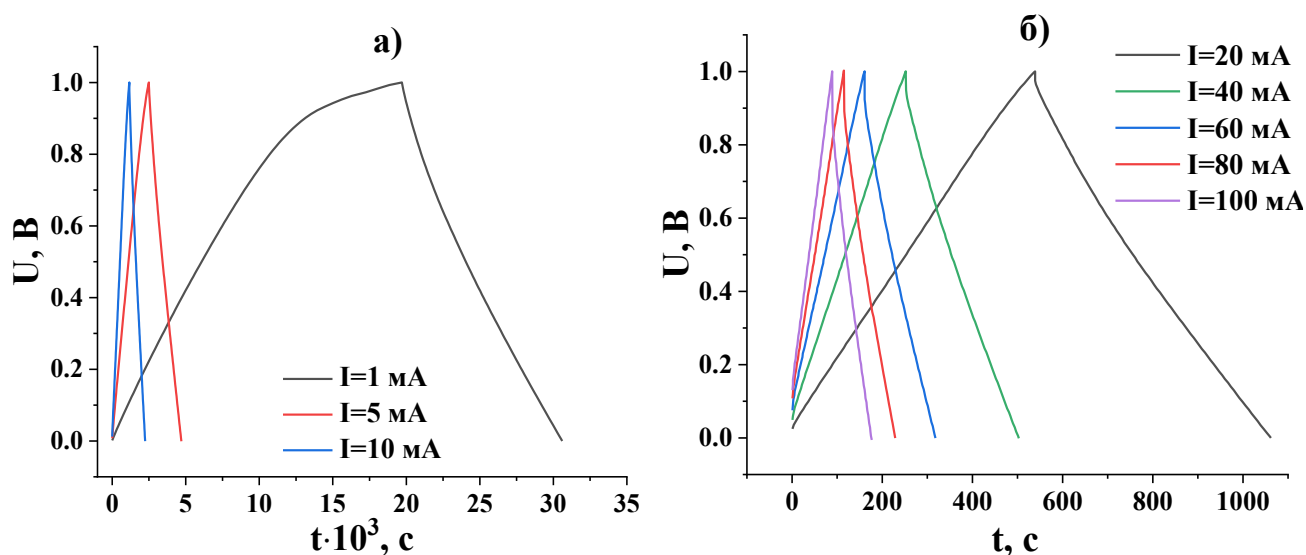


Рис. 4.29. Заряд-розрядні криві симетричного конденсатора ФС/ФС

Електрохімічні параметри гібридних суперконденсаторів

На рис. 4.30 (а) показано потенціодинамічні криві для гібридного суперконденсатора NiWO_4/HBM (ФС) зі збереженням потенціального вікна в 1В при швидкості сканування 1 мВ/с. Всі циклічні вольтамперограми (ЦВА) (рис. 4.30) характеризуються наявністю окисно-відновних піків, які відповідають

за проходження редокс-реакцій, в основному за схемою:

$$\text{Ni}^{2+} \xrightleftharpoons[\text{discharge}]{\text{charge}} \text{Ni}^{3+} e^-$$

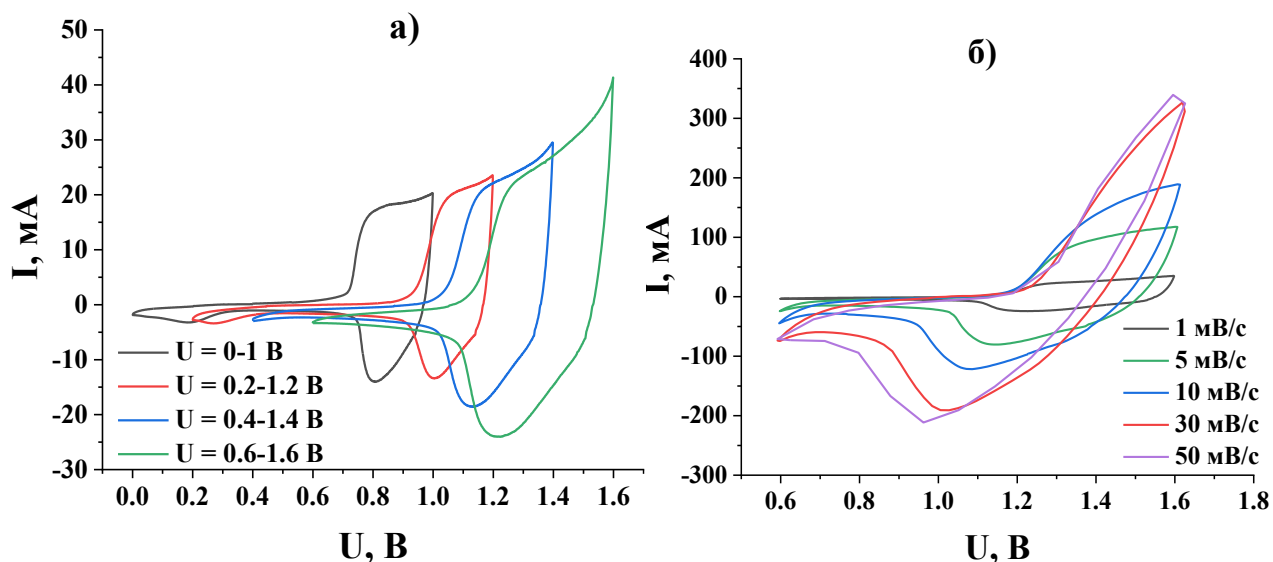


Рис. 4.30. Потенціодинамічні криві для гібридного суперконденсатора NiWO_4/FC зі швидкістю сканування: (а) – 1 мВ/с, (б) – 1–50 мВ/с

Отримані значення питомих ємностей, які були обчислені з потенціодинамічних кривих, становлять: 16.9, 17.4, 23.7, 34.8 Ф/г, відповідно до значень напруг 0–1, 0.2–1.2, 0.4–1.4, 0.6–1.6 В. Тому подальші дослідження потенціодинамічних і гальваностатичних кривих виконувалися при значеннях напруги 0.6–1.6 В. Як видно з рис. 4.30 (б), навіть при швидкості сканування 50 мВ/с на ЦВА спостерігаються окисно-відновні піки, що свідчить про високі темпи електронного і йонного механізмів перенесення заряду. При цьому відбувається пропорційне збільшення області піку, що вказує на оборотність кінетичного процесу. Крім того, при високих швидкостях сканування на кривих ЦВА спостерігається різке збільшення струму на верхній межі напруги, пов'язане з виділенням водню на поверхні вуглецевого електрода [124].

На рис. 4.31 зображено залежності значень питомої ємності від швидкості сканування для ЕК FC/FC і ГК FC/NiWO_4 , з якого видно, що питомі характеристики обох пристроїв зменшуються зі зростанням струму. Дану залежність для симетричного конденсатора можна пояснити рухливістю йонів в межах певних мікропор (особливо поверхні мікропор, яка частково доступна для

електролітів). При відносно високих заряд/розрядних швидкостях в межах ультрамікропор та мікропор ПЕШ утворюється не повністю. З підвищенням швидкості сканування кількість цих недоступних мікропор збільшується, зростає внутрішній опір і, відповідно, спостерігається монотонне зменшення питомої ємності. Для гібридного конденсатора при малих швидкостях сканування окисно-відновні реакції встигають відбутися, а отже забезпечується накопичення електричного заряду. Великі швидкості сканування, або замалий час, при якому окисно-відновні реакції повинні відбутися, призводять до того, що реакції не відбуваються до кінця, а отже, накопичення заряду різко зменшується.

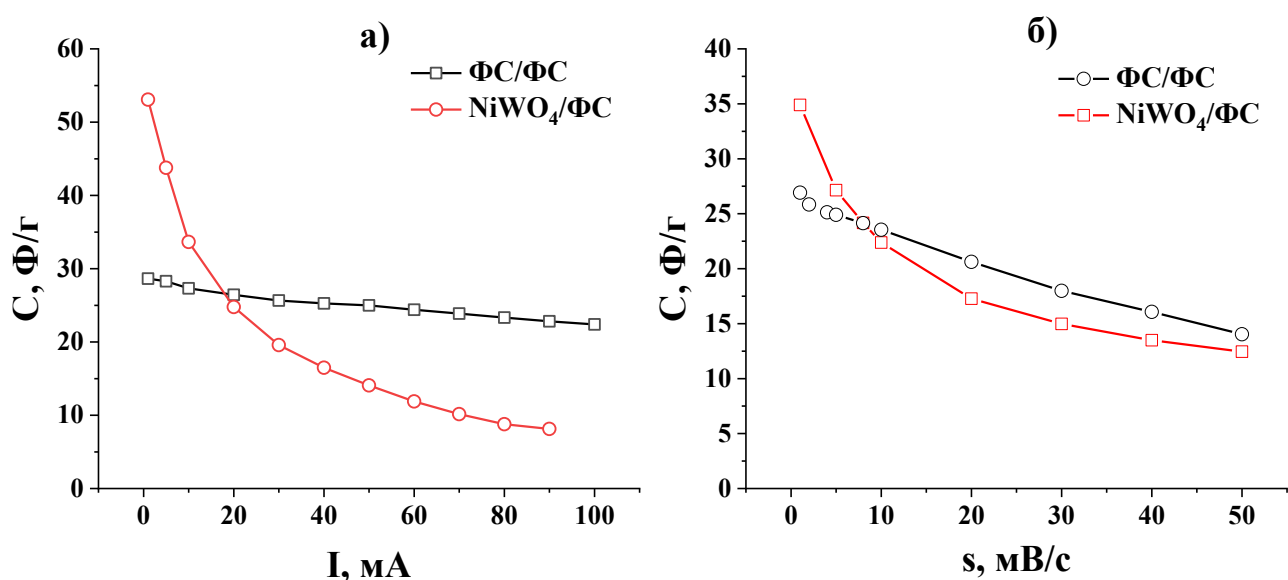


Рис. 4.31. Залежність питомої ємності від розрядного струму (а) та швидкості сканування (б) для ЕК ФС/ФС і ГК ФС/ NiWO₄

Використовуючи дані, отримані з рис. 4.32 (б), загальну ємність матеріалів можна розділити на ємність подвійного електричного шару ($C_{\text{ПЕШ}}$) і дифузійно-контрольовану окисно-відновну ємність за рахунок фарадеївських швидких оборотних реакцій ($C_{\text{Ф}}$): $C = C_{\text{ПЕШ}} + C_{\text{Ф}}$ [132]. У кінетичній моделі [7] припускається, що швидкість сканування впливає на загальну питому електрохімічну ємність системи, оскільки дифузійна складова ємності ($C_{\text{Ф}}$) є функцією від часу проходження реакції. Отже швидкість сканування можна вважати оберненою до часу протікання дифузії. Таким чином у випадку

протікання напівнескінченної лінійної дифузії загальна ємність пов'язана зі швидкістю сканування наступним рівнянням: $C = C_{s=\infty} + a \frac{1}{\sqrt{s}}$, де a – стала величина, а $C_{\text{ПЕШ}} = C_{s=\infty}$.

Екстраполяція залежностей C від $s^{-1/2}$ до осі Y (рис. 4.32, а) дала можливість визначити питому ємність ПЕШ досліджуваних матеріалів (табл. 4.3).

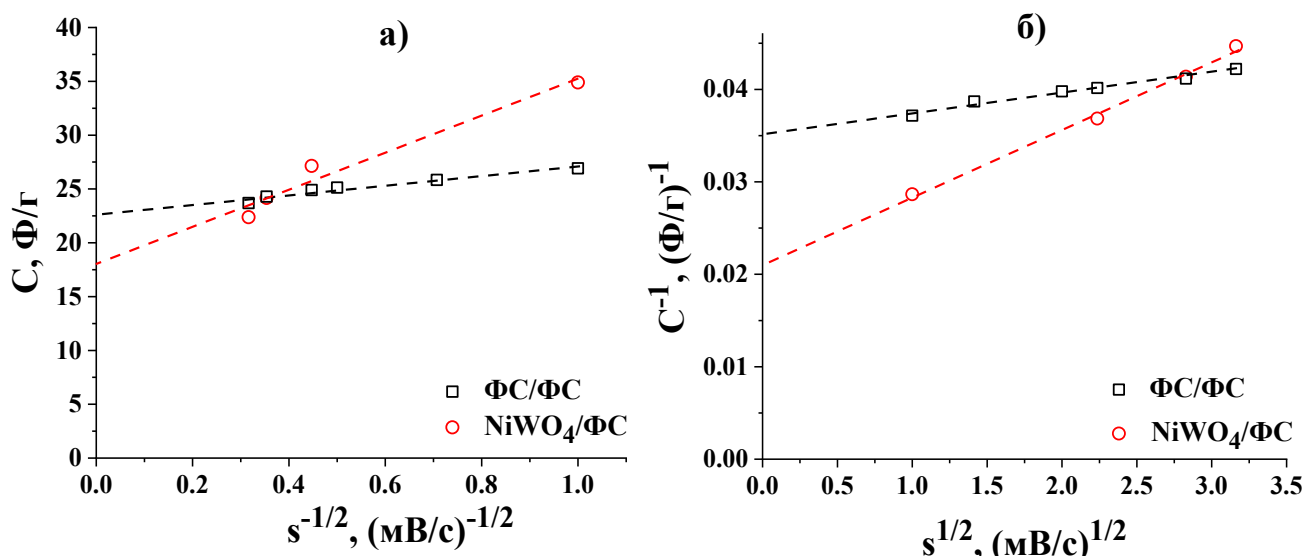


Рис. 4.32. Залежність C від $s^{-1/2}$ (а) та $1/C$ від $s^{1/2}$ (б) для симетричного і гібридного конденсаторів

Зменшення швидкості сканування приводить до зростання питомої ємності (рис. 4.32, б). Таким чином, залежність питомої ємності від швидкості сканування можна екстрапольовати в іншу сторону до $s=0$, використовуючи функціональну залежність від s [7]. Оскільки C лінійно зростає з $s^{-1/2}$, тоді $1/C$ повинна лінійно зменшуватися із $s^{1/2}$. Тоді $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{s=0}} + b\sqrt{s}$, де $C_{s=0}$ – максимальна питома ємність яку можна отримати, b – стала величина.

Як видно з рис. 4.32 (б) – величина, обернена до питомої ємності, лінійно залежить від $s^{1/2}$. Екстраполяція залежностей C^{-1} від $s^{1/2}$ до осі Y (рис. 4.32, б) дала можливість визначити максимальну питому ємність досліджуваних матеріалів (табл. 4.3).

Таблиця 4.3. Питомі характеристики симетричного і гібридного конденсатора

Ємність	ФС/ФС	ФС/NiWO ₄
C _{ПЕШ} , Ф/Г	22,6	18,1
C _{max} , Ф/Г	28,6	47,7

Псевдоємнісну поведінку гібридного конденсатора додатково підтверджують гальваностатичні криві (рис. 4.33) нелінійного характеру. Утворені плато напруги добре узгоджуються з піками, що спостерігаються на відповідних ЦВА.

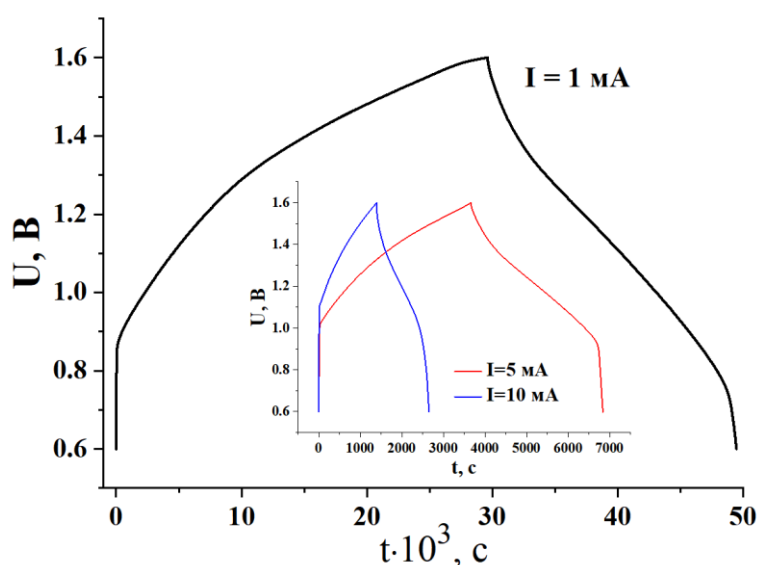


Рис. 4.33. Заряд-розрядні криві гібридного конденсатора NiWO₄/ФС

При струмах розряду 1 і 5 мА значення питомої ємності для гібридного конденсатора NiWO₄/ФС перевищує дане значення для симетричного суперконденсатора при цих же умовах удвічі.

Електрохімічні дослідження гібридних суперконденсаторів на основі НВМ із рослинної сировини

Експлуатаційні характеристики лабораторних зразків ГК визначали в двохелектродній комірці. В ГК катод виготовляли із механічної суміші композиту NiWO₄ і НВМ (РС) у пропорції 80:20. Інший електрод (анод) виготовляли з НВМ

(PC). Отримані матеріали електродів запресовували в нікелеву сітку. Електроди просочувалися електролітом, розділялися сепаратором та поміщалися в двохелектродну комірку типорозміру “2525”, після чого герметизувалися.

На основі досліджень електрохімічної поведінки вуглецевого матеріалу у від’ємній області потенціалів та вольфрамату нікелю у додатній, було сформовано гібридну електрохімічну систему типу НВМ(PC) / КОН / NiWO₄/C. Використання в електрохімічній системі матеріалів із різною природою накопичення заряду дозволяє їй функціонувати при вищих напругах, і, відповідно, підвищує енергетичні характеристики одиничної комірки. Дослідження сумісного функціонування електродних матеріалів у гібридній електрохімічній системі здійснювалося потенціодинамічним методом. З метою визначення оптимальної робочої напруги одиничного елемента потенціодинамічні дослідження проводили в діапазоні напруг 0-1.6 В. Робоче вікно потенціалу становило 1 В. На рис. 4.34 представлені вольтамперограми отримані для ГК складу НВМ / КОН / NiWO₄/C при різних робочих потенціалах та швидкості сканування 1 мВ/с. У всьому діапазоні напруг робота електрохімічної системи є стабільною.

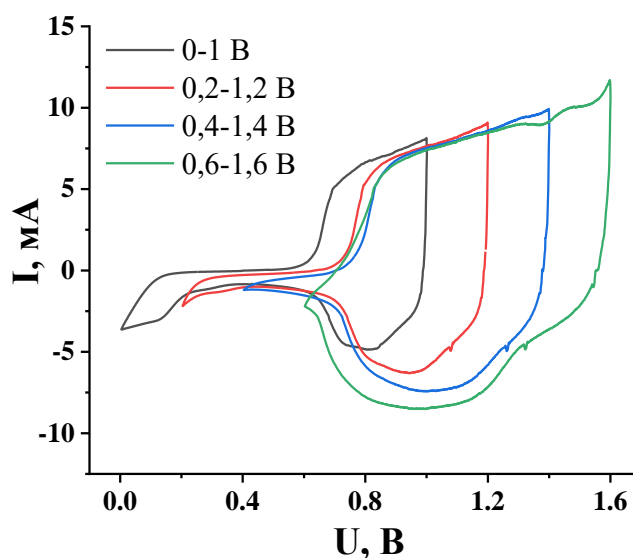


Рис. 4.34. Вольтамперограми для ГК при різних робочих потенціалах.

З експериментально отриманих потенціодинамічних кривих (рис. 4.34) визначено значення питомих ємностей ГК, які становлять: 27.3, 32.9, 47.1, 62.4 Ф/г, відповідно до значень робочих потенціалів 0–1, 0.2–1.2, 0.4–1.4, 0.6–1.6 В. Макет ГК проявив стабільність роботи в діапазоні напруг 0.6–1.6 В, тому подальші електрохімічні дослідження виконувались у даному потенціальному діапазоні.

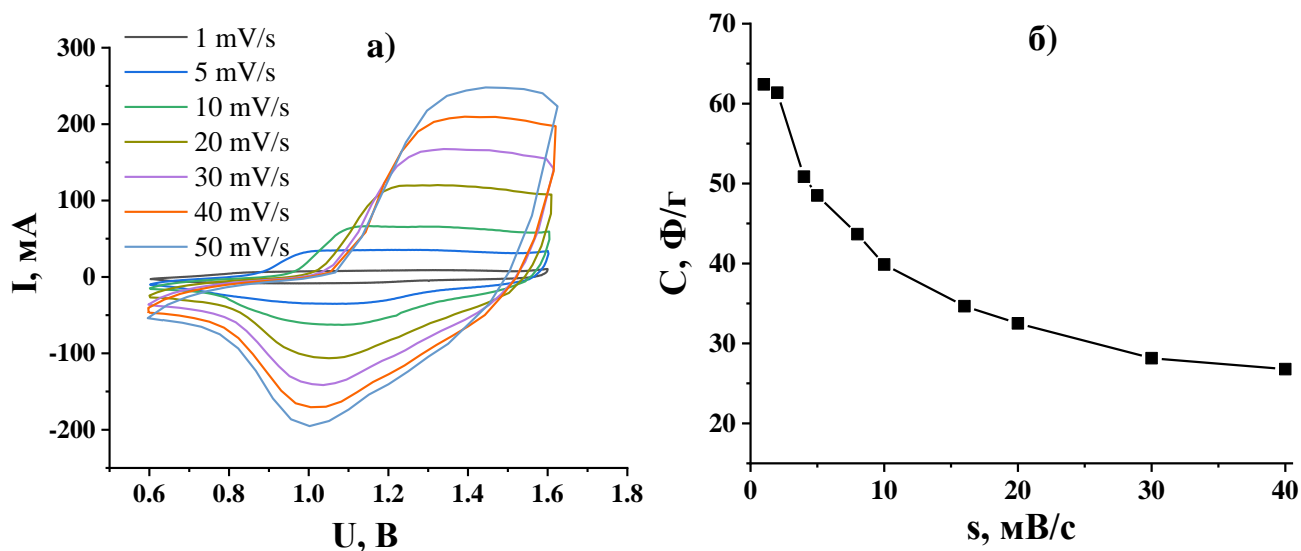


Рис. 4.35. Потенціодинамічні криві системи НВМ / КОН / NiWO₄/С при швидкостях сканування 1-50 мВ/с (а) та залежність питомої ємності від швидкості сканування (б).

На рис. 4.35 зображено залежність значень питомої ємності від швидкості сканування для системи НВМ / КОН / NiWO₄/С, з якого видно, що питомі характеристики зменшуються. Залежно від швидкості сканування окисно-відновні реакції, які відповідальні за величину накопичення заряду, повинні бути швидкими й оборотними, бо інакше накопичення заряду різко зменшується.

ГК відрізняються від класичного ЕК наявністю неполяризованого електрода, в даному випадку NiWO₄, на якому відбуваються фарадеївські реакції. Хоча ємність для потенціодинамічних чи гальваностатичних кривих падає швидше для NiWO₄, ніж для НВМ зі зростанням швидкості сканування чи струму розряду, проте з використанням неполяризованого електрода в ГК вдається

підняти робочу напругу до 1.6 В. Ємність такого ГК становить 62.4 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с і спадає до 26.8 Ф/г при швидкості сканування 40 мВ/с. При цьому питома енергія та питома потужність становлять 7.09 Вт·год/кг і 1.39 Вт/кг.

Використовуючи дані, отримані з рис. 4.35 (б), загальну ємність матеріалів можна розділити на ємність подвійного електричного шару ($C_{\text{ПЕШ}}$) і дифузійно-контрольовану окисно-відновну ємність за рахунок фарадеївських швидких оборотних реакцій ($C_{\text{Ф}}$): $C = C_{\text{ПЕШ}} + C_{\text{Ф}}$ [132]. У кінетичній моделі припускається, що швидкість сканування впливає на загальну питому електрохімічну ємність системи, оскільки дифузійна складова ємності ($C_{\text{Ф}}$) є функцією від часу проходження реакції. Отже швидкість сканування можна вважати оберненою до часу протікання дифузії. Таким чином у випадку протікання напівнескінченної лінійної дифузії загальна ємність буде пов'язана зі швидкістю сканування наступним рівнянням: $C = C_{s=\infty} + a \frac{1}{\sqrt{s}}$, де a – стала величина, а $C_{\text{ПЕШ}} = C_{s=\infty}$.

Екстраполяція залежностей C від $s^{-1/2}$ до осі Y дала можливість визначити питому ємність ПЕШ досліджуваних матеріалів (табл. 4.4).

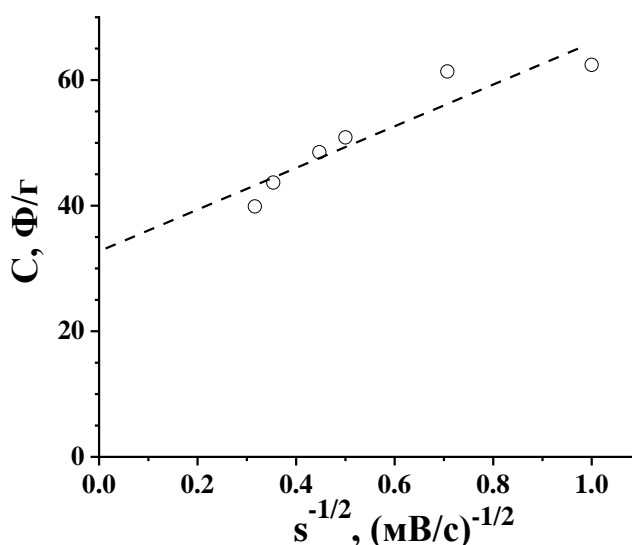


Рис. 4.36. Залежність питомої ємності від $s^{-1/2}$ для системи НВМ / КОН / NiWO₄/C

Зменшення швидкості сканування приводить до зростання питомої ємності (рис.4.35, б). Таким чином, залежність питомої ємності від швидкості сканування можна екстраполювати в інший бік – до $s=0$, використовуючи функціональну залежність від s . Оскільки C лінійно зростає з $s^{-1/2}$ (рис.4.36), тоді й $1/C$ повинна лінійно зменшуватися із $s^{1/2}$. А отже $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{s=0}} + b\sqrt{s}$, де $C_{s=0}$ – максимальна питома ємність яку можна отримати, b – стала величина.

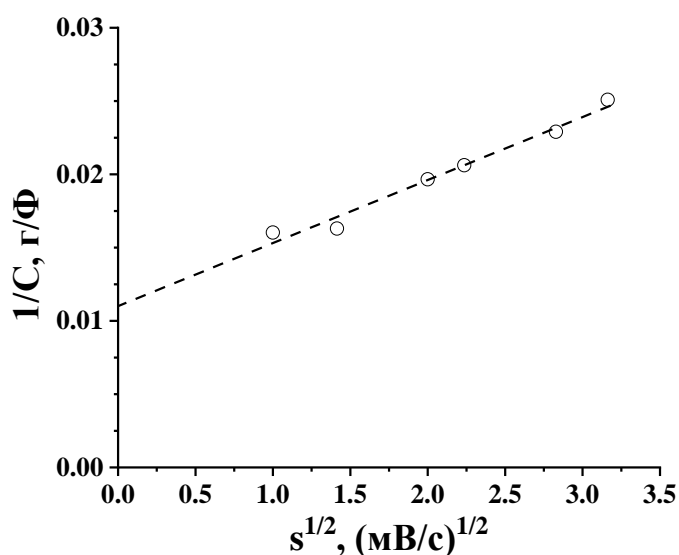


Рис. 4.37. Залежність C^{-1} від $s^{1/2}$ для системи НВМ / КОН / NiWO₄/С

Як видно з рис. 4.37, величина, обернена до питомої ємності, лінійно залежить від $s^{1/2}$. Екстраполяція залежностей C^{-1} від $s^{1/2}$ до вісі Y дала можливість визначити максимальну питому ємність досліджуваних матеріалів (табл. 4.4).

Таблиця 4.4. Питомі ємнісні характеристики системи НВМ / КОН / NiWO₄/С

Ємність	НВМ / NiWO ₄ / С
$C_{\text{пеш}}, \text{Ф/Г}$	32.8
$C_{\text{max}}, \text{Ф/Г}$	90.9

Псевдоємнісну поведінку ГК додатково підтверджують гальваностатичні криві (рис. 4.38) нелінійного характеру. Утворені плато напруги добре узгоджуються з піками, що спостерігаються на відповідних ЦВА.

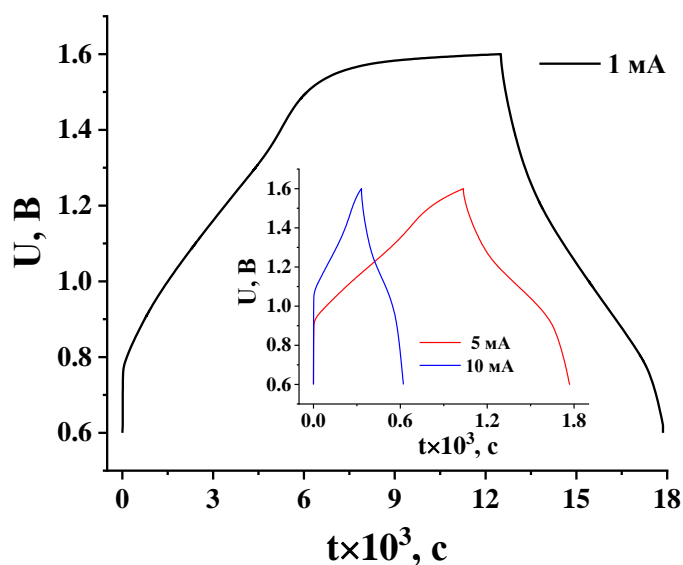


Рис. 4.38. Гальваностатичні криві для ГК НВМ / КОН / NiWO₄/С при струмах заряду/розряду 1, 5 та 10 мА

Питома ємність для ГК НВМ / КОН / NiWO₄/С становить 57.1 Ф/г, що відповідає струму розряду 1 мА. Дані значення перевищують значення для симетричного суперконденсатора за тих же умов.

ВИСНОВКИ

1. Оптимізовані умови і режими отримання NiWO_4 методами співосадження та шляхом застосування гідротермального синтезу. Показано, що термічний відпал отриманого матеріалу в інтервалі температур 800-850 К призводить до його кристалізації.

2. Показано, що хімічна активація вуглецевого матеріалу, як складової частини композиту NiWO_4 / C гідроксидом калію призводить до суттєвого зростання величини питомої площі поверхні від 300 до 1300 $\text{m}^2/\text{г}$, а відповідно, загальний об'єм пор зразків вуглецевого матеріалу зростає від 0,138 $\text{cm}^3/\text{г}$ до 0,840 $\text{cm}^3/\text{г}$ після первинної активації. Встановлено, що проведення багаторазової хімічної активації підвищує питому ємність нанопористого вуглецевого матеріалу більше ніж удвічі: від 84 до 183 $\text{Ф}/\text{г}$, за незмінного внутрішнього опору.

3. Встановлені умови та режими роботи лазерного опромінення NiWO_4 ($\tau = 15$ нс, $E = 0.08$ Дж/ cm^2 , $t = 180$ с) при яких електрохімічні пристрої, сформовані на його основі, демонструють підвищення питомої ємності на 48% порівняно з вихідним матеріалом. Зокрема, методом циклічної вольтамперометрії та гальваностатичних заряд-розрядних тестувань встановлено, що найвище значення питомої ємності 128 $\text{Ф}/\text{г}$ при швидкості сканування 1 мВ/с і 153 $\text{Ф}/\text{г}$ при струмі розряду 1 мА досягає NiWO_4 , підданий лазерному опроміненню протягом 180 с. Результати імпедансних досліджень свідчать про ємнісну поведінку електродних матеріалів на основі NiWO_4 .

4. Встановлені оптимальні умови отримання та модифікації вольфрамату нікелю, при яких ємнісні параметри є найвищими. Показано, що реалізація таких умов можлива при послідовному застосуванні спершу ультразвукової модифікації, а після – лазерного опромінення. Найбільш імовірно, це пов'язано з тим, що дія ультразвуку призводить до руйнування агломератів частинок, що дає змогу ефективніше впливати на енергетичний стан системи. Методом гальваностатичних заряд-розрядних тестувань встановлено, що найвища питома ємність для NiWO_4 становить 520 $\text{Ф}/\text{г}$ при струмі розряду 1 мА.

Результати імпедансних досліджень показують, що лазерне опромінення призводить до стимуляції проходження швидких фарадеївських реакцій NiWO_4 , при цьому найнижчий опір має матеріал, лазерно-опромінений протягом 420 с.

5. З'ясовано, що збільшення питомої ємності гібридних конденсаторів пов'язано з тим, що пориста структура вуглецевого матеріалу НВМ (РС) гарантує високу питому площу поверхні ($1300\text{-}1500\text{ м}^2\text{г}^{-1}$), що не тільки збільшує контактну область електрод/електроліт, але й відкриває додаткові можливості для проходження швидких фарадеївських оборотних реакцій. А шарувата структура вольфрамату нікелю забезпечує швидкий йонний та електронний механізми перенесення заряду, та забезпечує циклічність процесів, а отже, забезпечує високу питому ємність.

6. Сформовано композитні матеріали NiWO_4/C . Найбільшого значення ємність досягала, коли співвідношення між компонентами композиту NiWO_4/C становила 80:20. Показано, що в ГК на основі НВМ(РС) і NiWO_4/C можна збільшити робочу напругу до меж 0.6-1.6 В. Це, відповідно, дає їхню більшу питому ємність, а питома густина енергії та потужність становлять 7.09 Вт·год/кг та 1.39 Вт/кг відповідно.

7. На основі аналізу залежності ємності від швидкості сканування встановлено, що вклади ємності ПЕШ та фарадеївської ємності у загальну ємність ГК становлять 25% та 75%, відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. A.L.M. de Oliveira, Ferreira J.M., Mařrcia R.S. Silva, C. de Souza Soraia, F.T.G. Vieira, E. Longo, A.G. Souza, IédaM.G. Santos, Influence of the thermal treatment in the crystallization of NiWO₄ and ZnWO₄, *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2020. Vol. 97, No. 1, P. 167–172.
2. Abid N., Khan A. M., Shujait S., Chaudhary K., Ikram M., Imran M., Maqbool M. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022. Vol. 300. P. 102597.
3. Abruña H. D., Kiya Y., Henderson, J. C. Batteries and electrochemical capacitors. *Physics Today*. 2008. Vol. 61, No. 12. P. 43-47.
4. Akinwolemiwa B.; Peng C., Chen G. Z. Redox Electrolytes in Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162, A5054–A5059.
5. Anspoks A., Kalinko A., Timoshenko J., Kuzmin, A. Local structure relaxation in nanosized tungstates. *Solid state communications*. 2014. Vol. 183. P. 22-26.
6. Aravindan V., Gnanaraj J., Lee Y.-S., Madhavi S. Insertion-Type Electrodes for Nonaqueous Li-Ion Capacitors. *Chemical reviews*. 2014. Vol. 114. P. 11619–11635.
7. Ardizzone S., Fregonara G., Trasatti S. “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*. 1990. Vol. 35, P. 263–267.
8. Augustyn V., Come J., Lowe M., A., Kim J. W., Taberna P.-L., Tolbert S.H., Abruña H. D., Simon P., Dunn B. High-Rate Electrochemical Energy Storage Through Li⁺ Intercalation Pseudocapacitance. *Nature materials*. 2013. Vol. 12. P. 518–522.
9. Augustyn V., Simon P., Dunn B. Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage *Energy & Environmental Science*. 2014. Vol. 7. P. 1597–1614.
10. Bader N. A. B. I. L., Benkhayal A. A., Zimmermann B. Co-precipitation as a sample preparation technique for trace element analysis: an overview. *Int. J. Chem. Sci.* 2014. Vol. 12, No. 2. P. 519-525.

11. Bard A.J., Faulkner L.R., Leddy J., Zoski C.G. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons. New York. 1980.
12. Barton D. G., Shtein M., Wilson R. D., Soled S. L., Iglesia E. Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999. Vol. 103, No.4. P. 630-640.
13. Bhatt A. S., Bhat D. K., Santosha M. S., Tai C. J. Chitosan/NiO nanocomposites: a potential new dielectric material. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Vol. 21, No. 35. P. 13490-13497
14. Bi R.-R., Wu X.-L., Cao F.-F., Jiang L.-Y., Guo Y.-G., Wan, L.-J. Highly Dispersed RuO₂ Nanoparticles on Carbon Nanotubes: Facile Synthesis and Enhanced Supercapacitance Performance. *The Journal of Physical Chemistry*. 2010. Vol. 114, No.6. P. 2448–2451.
15. Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994. Vol. 32, No. 5. P. 759-769.
16. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Kachmar A., Budzulyak S., Budzulyak I., Rachiy B., Yablon L.. Effect of Synthesis Conditions on Pseudocapacitance Properties of Nitrogen-Doped Porous Carbon Materials. *Journal of Nano Research*. 2019. Vol. 59. P.112–125.
17. Boychuk V., kotsyubynsky V., Turovska L., Moiseienko M., Bandura K., Stynska V., Prokopiv L., Mazurenko Yu., Kuzyshyn M. The use of x-rayfluorescence spectroscopy to determine the elemental composition of substances in the study of biophysics. . *Physical and mathematical education*. 2023. Vol. 38, No.4. P. 14-23.
18. Budinova T., Ekinici E., Yardim F., Grimm A., Björnbom E., Minkova V., Goranova M. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel processing technology*. 2006. Vol. 87, No. 10. P. 899-905.
19. Budzulyak I.M., Khemii O.M., Morushko O.V., Popovych D.I., Starchuk Yu., Yablon L.S. Electrochemical Properties of β -Hydroxide Nickel/Carbon Composites. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2019. Vol. 17, Iss. 4. P. 689-700.

20. Budzulyak I.M., Kolkovskiy P.I., Rachiy B.I., Kolkovskiy M.I., Revo S.L., Musiy R.Y., Gamarnyk A.M., Hrubiy A.B.. Electrical properties of composites based on nanoporous carbon material. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No. 3. P. 409-414.
21. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical reviews*. 2005. Vol. 105, No. 4. P. 1025-1102.
22. Carvalho T. T., Tavares P. B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃. *Materials Letters*. 2008. Vol. 62, No. 24. P. 3984-3986.
23. Cericola D., Kötzt R. Hybridization of Rechargeable Batteries and Electrochemical Capacitors: Principles and Limits. *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 72. P. 1–17.
24. Chang J., Sun J., Xu C., Xu H., Gao, L. (). Template-free approach to synthesize hierarchical porous nickel cobalt oxides for supercapacitors. *Nanoscale*, 2012. Vol. 4, No. 21. P. 6786-6791.
25. Chen B., Lu H., Zhao N., Shi C., Liu E., He, C., Ma, L. Facile synthesis and electrochemical properties of continuous porous spheres assembled from defect-rich, interlayer-expanded, and few-layered MoS₂/C nanosheets for reversible lithium storage. *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 387. P. 16-23.
26. Chen P.-C., Shen G., Shi Y., Chen H., Zhou C. Preparation and Characterization of Flexible Asymmetric Supercapacitors Based on Transition-Metal-Oxide Nanowire/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Thin-Film Electrodes. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 4403–4411.
27. Constantinoiu I., Viespe C. Synthesis methods of obtaining materials for hydrogen sensors. *Sensors*. 2021. Vol. 21, No. 17. P. 5758.
28. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. *Kluwer Academic Plenum Publisher*. New York. 1999.
29. Conway B. E., Birss V., Wojtowicz J. The Role and Utilization of Pseudocapacitance for Energy Storage by Supercapacitors. *Journal of power sources*. 1997. Vol. 66. P. 1–14.

30. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. *Kluwer Academic Plenum Publishers*. 1999. P. 698.
31. D.K. Gosser, Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. *VCH, New York*. 1993
32. Demarconnay L., Raymundo-Piñero E., Béguin F. Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor. *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196, No. 1. 580-586.
33. DIAS, Anderson, CIMINELLI, Virginia ST. Thermodynamic calculations and modeling of the hydrothermal synthesis of nickel tungstates. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001. Vol. 21, No. 10-11: P. 2061-2065.
34. E. Barsoukov, J. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. *Second Edition*. 2005. (John Wiley, Sons, Ltd).
35. El-Kady M. F., Shao Y., Kaner R. B. Graphene for Batteries, Supercapacitors and Beyond *Nature Reviews Materials*. 2016. Vol. 1, No. 7. P. 16033.
36. El-Kady M. F.; Strong V.; Dubin S.; Kaner R. B. Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. *Science*. 2012, Vol. 335, Iss. 6074. P. 1326–1330.
37. El-Sayed S. A., Mostafa M. E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). *Energy conversion and management*. 2014. Vol. 85. P. 165-172.
38. Fan Z., Chen J., Cui K., Sun F., Xu Y., Kuang Y. Preparation and capacitive properties of cobalt–nickel oxides/carbon nanotube composites. *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, No. 9. P. 2959-2965..
39. Fan Z., Yan J., Wei T., Zhi L., Ning G., Li T., Wei F. Asymmetric Supercapacitors Based on Graphene/MnO₂ and Activated Carbon Nanofiber Electrodes with High Power and Energy Density. *Advanced Functional Materials*. 2011. Vol 21, No. 12. P. 2366–2375.
40. Fitzer E., Kochling K. H., Boehm H. P., Marsh H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. *Pure and Applied Chemistry*. 1995. Vol. 67, No. 3. P. 473–506.

41. Frackowiak E.; Béguin F. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon*. 2001. Vol. 39, No. 6. P. 937–950.
42. 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. Vol. 101. No. 1. P. 109-116.
43. Hakim L., Dirgantara M., Nawir M. Karakterisasi struktur material pasir bongkahan galian golongan c dengan menggunakan X-Ray Difrraction (X-RD) di kota Palangkaraya. *Jurnal Jejaring Matematika dan Sains*. 2019. Vol. 1, No. 1. P. 44-51.
44. Hatzell K. B., Fan, L., Beidaghi M., Boota M., Pomerantseva E., Kumbur E. C., Gogotsi Y. Composite Manganese Oxide Percolating Networks As a Suspension Electrode for an Asymmetric Flow Capacitor. *ACS applied materials & interfaces*. 2014. Vol. 6, No. 11. P. 8886 – 8893.
45. Herrero E., Buller L. J., Abruña H. D. Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials. *Chemical Reviews*. 2001 Vol. 101, No. 7. P. 1897–1930.
46. Ibrahim H., Ilinca A., Perron J. Energy storage systems – Characteristics and comparisons. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2008. Vol. 12, No. 5. P. 1221-1250.
47. Ikram M., Javed Y., Shad N. A., Sajid M. M., Irfan M., Munawar A., Hussain D. Facile hydrothermal synthesis of nickel tungstate (NiWO₄) nanostructures with pronounced supercapacitor and electrochemical sensing activities. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 878. P. 160314.
48. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2007. Vol. 11, No. 9. P. 1966-2005.
49. 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. Vol. 164, No. 1. P. 415-424.

50. Ivanichok N.Y., Ivanichok O.M., Rachiy B.I., Kolkovskyi P.I., Budzulyak I. M., Kotsyubynsky V. O., Khrushch L. Z. Effect of the carbonization temperature of plant biomass on the structure, surface condition and electrical conductive properties of carbon nanoporous material. *Journal of Physical Studies*. 2021. Vol. 25, No. 3. P.3801-1.

51. Ivanichok N.Y., Ivanichok O.M., Rachiy, B.I., Kolkovskyi P.I., Budzulyak I. M., Kotsyubynsky V.O., Boychuk V.M., Khrushch L.Z. Effect of the carbonization temperature of plant biomass on the structure, surface condition and electrical conductive properties of carbon nanoporous material. *Journal of physical studies*. 2021. Vol. 25, No.3. P. 3801.

52. Ji J., Zhang L. L., Ji H., Li Y., Zhao X., Bai X., Ruoff R. S. Nanoporous Ni(OH)₂ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor. *ACS nano*. 2013. Vol. 7, No.7. P. 6237-6243.

53. JIANG Yuqi, LIU Jinping. Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review. *Energy & Environmental Materials*. 2019, Vol. 2, No. 1. P. 30-37.

54. Kachmar A. I., Boichuk V. M., Budzulyak I. M., Kotsyubynsky V. O., Rachiy, B. I., Lisovskiy, R. P. Effect of synthesis conditions on the morphological and electrochemical properties of nitrogen-doped porous carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2019, Vol. 27, No. 9. P. 669-676.

55. Kaur P., Verma G., Sekhon S. S. Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells. *Progress in Materials Science*, 2019. Vol. 102. P. 1-71.

56. Kennedy L. J., Vijaya J. J., Sekaran G. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk. *Materials chemistry and physics*. 2005. Vol. 91, No.2-3. P. 471-476.

57. Khomenko V.; Raymundo-Piñero E.; Frackowiak E.; Béguin F. High-Voltage Asymmetric Supercapacitors Operating in Aqueous Electrolyte. *Applied Physics A*. 2006. Vol. 82. P. 567–573.

58. Kong L., Zhang C., Zhang S., Wang J., Cai R., Lv C., Qiao W., Ling L., Long D. High-Power and High-energy Asymmetric Supercapacitors based on Li+

Intercalation into a T-Nb₂O₅/Graphene Pseudocapacitive Electrode. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, No. 42. P. 17962–17970.

59. Kosonen H., Valkama S., Nykänen A., Toivanen M., ten Brinke G., Ruokolainen J., Ikkala, O. Functional porous structures based on the pyrolysis of cured templates of block copolymer and phenolic resin. *Advanced Materials*. 2006. Vol. 18, No. 2. P. 201-205.

60. Kötz R., Carlen M. Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochim. Acta*. 2000. Vol. 45. P. 2483–2498.

61. Kumar, Mr. C. K. A Detailed and Systematic Study of the Applications of Raman Spectroscopy in the Agricultural Products World. *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2021. Vol. 8, Iss. 4. P. 5123-5128.

62. Ladd M. F. C., Palmer R. A., Palmer, R. A. *Structure determination by X-ray crystallography*. 1977. Vol. 233. New York: Plenum Press.

63. Landers J., Gor G. Y., Neimark, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. Vol. 7, No. 3 P. 3-32.

64. Lang X., Hirata A., Fujita T., Chen M. Nanoporous Metal/Oxide Hybrid Electrodes for Electrochemical Supercapacitors. *Nature nanotechnology*. 2011. Vol. 6, No. 4. P. 232–236.

65. Lee H. Y., Goodenough J. B. Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. Vol. 144, No.1. P. 220–223.

66. Li C., Yang, W., He W., Zhang X., Zhu J. Multifunctional surfactants for synthesizing high-performance energy storage materials. *Energy Storage Materials*. 2021. Vol. 43. P. 1-19.

67. Li H., Wang J.; Chu Q., Wang Z., Zhang F., Wang S. Theoretical and Experimental Specific Capacitance of Polyaniline in Sulfuric Acid. *Journal of Power Sources*. 2009. Vol. 190, No.1. P. 578–586.

68. Li M., Xu S., Zhu Y., Yang P., Wang L., Chu P. K. Heterostructured Ni(OH)₂–Co(OH)₂ composites on 3D ordered Ni–Co nanoparticles fabricated on

microchannel plates for advanced miniature supercapacitor. *Journal of alloys and compounds*. 2014. P. 364-371.

69. Lima N. A., Alencar L. D., Siu-Li M., Feitosa C. A., Mesquita A., M'peko J. C., Bernardi M. I. NiWO₄ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. *Journal of Advanced Ceramics*. 2020. Vol. 9. P. 55-63.

70. Lima N.A., Alencar L.D., Siu-Li M., Feitosa C.A., Mesquita A., M'peko J. C., Bernardi M. I. NiWO₄ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. *Journal of Advanced Ceramics*. 2020. Vol. 9. P. 55-63.

71. Lindström H.; Södergren S.; Solbrand A.; Rensmo H.; Hjelm J.; Hagfeldt A., Lindquist S.-E. Li⁺ Ion Insertion in TiO₂ (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997. Vol. 101. P. 7717– 7722.

72. Liu M. C., Kong L. B., Lu C., Ma X. J., Li, X. M., Luo Y. C., Kang L. Design and synthesis of CoMoO₄-NiMoO₄·xH₂O bundles with improved electrochemical properties for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. Vol. 1, No. 4. P. 1380-1387.

73. Liu X., Zhu H., Wu W., Lin D., Yang K. Role of molecular size of volatile organic compounds on their adsorption by KOH-activated micro-mesoporous carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2022. Vol. 424. P. 127355.

74. Long B., Lim S.T., Bai, Z.F., Ryu J.H., Chong K.T. Energy management and control of electric vehicles, using hybrid power source in regenerative braking operation. *Energies*. 2014. Vol. 7, No.7. P. 4300-4315.

75. Mahboub M. J. D., Lotfi S., Dubois J. L., Patience G. S. Gas phase oxidation of 2-methyl-1, 3-propanediol to methacrylic acid over heteropolyacid catalysts. *Catalysis Science & Technology*. 2016. Iss. 17, No. 6. P. 6525-6535.

76. Mahboub M. J. D., Wright J., Boffito D. C., Dubois, J. L., Patience G. S. Cs, V, Cu Keggin-type catalysts partially oxidize 2-methyl-1, 3-propanediol to methacrylic acid. *Applied Catalysis A: General*. 2018. Vol. 554. P. 105-116.

77. Monshi A., Foroughi M. R., Monshi M. R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World journal of nano science and engineering*. 2012. Vol. 2, No. 3. P. 154-160.
78. Nahir T. M. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Edited by Evgenij Barsoukov (Texas Instruments Inc.) and J. Ross Macdonald (University of North Carolina, Chapel Hill). *John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ*. 2005. P. 596.
79. Naoi K., Naoi W., Aoyagi S., Miyamoto J.-i.; Kamino T. New Generation “Nanohybrid Supercapacitor. *Accounts of chemical research*. 2013. Vol. 46, No. 5. P. 1075–1083.
80. Niu L., Li Z., Xu Y., Sun J., Hong W., Liu X., Yang, S. Simple Synthesis of Amorphous NiWO₄ Nanostructure and Its Application as a Novel Cathode Material for Asymmetric Supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*. 2013. Vol. 5, No. 16. P 8044–8052.
81. Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M., Rachiy B.I., Vashchynsky V.M., Mandzyuk V.I., Lisovsky R.P., Shyyko, L.O. Thermochemically activated carbon as an electrode material for supercapacitors. *Nanoscale Research Letters*. 2015. Vol. 10, No. 1. P. 8.
82. Pajkossy T., Wandlowski T., Kolb D. M. Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996. Vol. 414, No. 2. P. 209-220
83. Pandolfo A. G.; Hollenkamp A. F. Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *Journal of power sources*. 2006. Vol. 157, No. 1. P. 11–27.
84. Pell W. G.; Conway B. E. Peculiarities and Requirements of Asymmetric Capacitor Devices Based on Combination of Capacitor and Battery-Type Electrodes. *Journal of Power Sources*. 2004. Vol. 136, No. 2. P. 334–345.
85. Peng C., Hu D., Chen G. Z. Theoretical Specific Capacitance Based on Charge Storage Mechanisms of Conducting Polymers: Comment on ‘Vertically Oriented Arrays of Polyaniline Nanorods and Their Super Electrochemical Properties’. *Chemical Communications*. 2011. Vol. 47, No. 14. P. 4105–4107.

86. Perkins T. K., Johnston O. A review of diffusion and dispersion in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal*. 1963. Vol. 3, No. 01. P. 70-84.
87. Pullar R. C., Farrah S., Alford N. M. MgWO_4 , ZnWO_4 , NiWO_4 and CoWO_4 microwave dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 27. P. 1059–1063.
88. Pushparaj V. L., Shaijumon M. M., Kumar A., Murugesan S., Ci L., Vajtai R., Linhardt R. J., Nalamasu O., Ajayan P. M. Flexible Energy Storage Devices Based on Nanocomposite Paper. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2007. Vol 104, No. 34. P. 13574–13577.
89. Quintana-Melgoza J.M, Cruz-Reyes J, Avalos-Borja M., Synthesis and characterization of NiWO_4 crystals. *Materials Letters*. 2001. Vol. 47. P. 314–318
90. Rabenau A. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1985. Vol. 24, No. 12. P. 1026-1040.
91. Rachiy B.I., Starchuk Yu.Yu., Kolkovskyy P.I., Budzulyak I.M., Yablon L.S., Kotsyubynsky V.O., Morushko O.V., Khemiy O.M. Accumulation of Charge Mechanisms in Electrochemical Systems Based on Carbon and Nickel Tungstate. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020. Vol. 56. P. 697-703.
92. Rane A. V., Kanny K., Abitha V. K., Thomas S. Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. In *Synthesis of inorganic nanomaterials*. Woodhead Publishing. 2018. P. 121-139.
93. Rauda I. E., Augustyn V., Dunn B., Tolbert S. H. Enhancing Pseudocapacitive Charge Storage in Polymer Templated Mesoporous Materials. *Accounts of chemical research*. 2013. Vol. 46, No. 5. P. 1113–1124.
94. Rezaei B., Irannejad, N. Electrochemical detection techniques in biosensor applications. *Electrochemical biosensors*. 2019. P. 11-43.
95. Rosenman A., Markevich E., Salitra G., Aurbach D., Garsuch A., Chesneau F. F. Review on Li-sulfur battery systems: An integral perspective. *Advanced Energy Materials*. 2015. Vol. 5, No. 16. P. 1500212.

96. Ross-Medgaarden E.I, Wachs I.E. Structural determination of bulk and surface tungsten oxides with UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Vol. 111, No. 41. P. 15089–15099
97. Ryu J. H., Yoon J. W., Lim C. S., Shim K. B Microwave-assisted synthesis of MWO_4 and $MMoO_4$ ($M = Ca, Ni$) nano-powders using citrate complex precursor. *Key Engineering Materials*. 2006. Vol. 317. P. 223–226
98. Saadatkah N., Carillo Garcia A., Ackermann S., Leclerc P., Latifi M., Samih S., Chaouki J. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis – TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2020. Vol. 98, No. 1. P. 34-43.
99. Sathiya M., Prakash A. S., Ramesha K., Tarascon J. M., Shukla A. K. V_2O_5 -Anchored Carbon Nanotubes for Enhanced Electrochemical Energy Storage. *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Vol. 133, No. 40. P. 16291–16299.
100. Satija S. K., Swanson B., Eckert J., Goldstone J. A. High-pressure Raman scattering and inelastic neutron scattering studies of triaminotrinitrobenzene. *The Journal of Physical Chemistry*. 1991. Vol. 95, No. 24. P. 10103-10109.
101. 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
102. 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. Vol. 2. No. 4. P. 1049-1055
103. Shao Y., El-Kady M. F., Sun J., Li Y., Zhang Q., Zhu M., Kaner R. B. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical reviews*. 2018. Vol. 118. No. 18. P. 9233-9280.

104. Sharma P., Minakshi M., Whale J., Jean-Fulcrand A., Garnweitner G. Effect of the anionic counterpart: Molybdate vs. tungstate in energy storage for pseudocapacitor applications. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. P. 580.
105. Shen L., Wang J., Xu G., Li H., Dou H., Zhang X. NiCo₂S₄ nanosheets grown on nitrogen-doped carbon foams as an advanced electrode for supercapacitors. *Advanced Energy Materials*. 2015. Vol. 5, No. 3. P. 1400977.
106. Simon P., Gogotsi Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature materials*. 2008. Vol. 7, No. 11. P. 845–854.
107. Simon P., Gogotsi Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nature materials*. 2020. Vol. 19, No. 11. P.1151-1163
108. Simon P., Gogotsi Y., Dunn B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science*. 2014. Vol. 343. P. 1210–1211.
109. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti, L. A., Rouquerol, J., Siemieniewska T. International union of pure and applied chemistry physical chemistry division reporting physisorption data for gas/soils systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem*. 1983. Vol. 57, No. 4. P. 603-619.
110. Smith D. K., Johnson G. G., Scheible A., Wims A. M., Johnson J. L., Ullmann G. Quantitative X-ray powder diffraction method using the full diffraction pattern. *Powder Diffraction*. 1987. Vol. 2, No. 2. P. 73-77.
111. 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. Vol. 45, No. 14. P. 2241-2257.
112. Song H. K., Jung Y. H., Lee K. H., Dao L. H. Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution. *Electrochimica Acta*. 1999. Vol. 44, No. 20. P. 3513-3519.
113. Song H. K., Jung Y. H., Lee K. H., Dao L. H.. Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution. *Electrochimica Acta*. 1999. Vol. 44, No. 20. P. 3513-3519.

114. Song Z., Ma J., Sun H., Wang W., Sun Y., Sun L., Gao C. Synthesis of NiWO₄ nano-particles in low-temperature molten salt medium. *Ceramics International*. 2009. Vol. 35, No. 7. P. 2675–2678.
115. Starchuk Yu., Budzulyak I., Popovych O., Rachiy B., Yablon L. Electrochemical behavior of NiWO₄ modified by ultrasonic and laser irradiation. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2023. Vol. 31, Iss. 5. P.459-463.
116. Starchuk Yu., Ivanichok N., Budzulyak I., Sklepova S-V, Popovych O., Kolkovskiy P. Electrochemical properties of nanoporous carbon material subjected to multiple chemical activation. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2022. Vol. 30, Iss. 9. P. 936-941.
117. Starchuk Yu., Popovych O., Rachiy B., Budzulyak I. Structure and electrochemical properties of laser-modified NiWO₄. *Journal of Nano Research*. 2022. Vol. 73, P. 51-57
118. Starchuk Yu.Yu., Rachiy B.I., Budzulyak I.M., Kolkovskyy P.I., Ivanichok N.Ya. Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed Based on Nanoporous Carbon and Nickel Tungstate. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol. 13, No 6. P. 06021
119. State Standards of Ukraine 2336-93. *Active carbon AUSFER and AUSFER-M. Specifications*.
120. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., and 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. Vol. 195. P. 145-154
121. Sudha V., Sangaranarayanan M. V. Underpotential Deposition of Metals: Structural and Thermodynamic Considerations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. Vol. 106, No. 10. P. 2699–2707.
122. Sun J. T., Huang Y. D., Gong G. F., Cao H. L. Thermal degradation kinetics of poly (methylphenylsiloxane) containing methacryloyl groups. *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol. 91, Iss. 2. P. 339-346.

123. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure and Applied Chemistry* 2015. Vol. 87. P. 1051-1069.

124. Tian Y., Yan J., Huang L., Xue R., Hao L., Yi B. Effects of single electrodes of Ni(OH)₂ and activated carbon on electrochemical performance of Ni(OH)₂ – activated carbon asymmetric supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*. 2014. Vol 143, No. 3. P. 1164-1170.

125. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chemistry of Materials*. 2004. Vol. 16, No. 16. P. 3184–3190.

126. Vankeirsbilck T., Vercauteren A., Baeyens W., Van der Weken G., Verpoort F., Vergote G., Remon J. P. Applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis. *TrAC trends in analytical chemistry*. 2002. Vol. 21, No. 12. P. 869-877.

127. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Suñol J.J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica acta*. 2014. Vol. 590. P. 1-23

128. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 41, No. 2. P. 797–828

129. Wang H., Liang Y., Mirfakhrai T., Chen Z., Casalongue H. S., Dai, H. Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials. *Nano Research*. 2011. Vol. 4. P. 729-736.

130. Wang J., Polleux J., Lim J., Dunn B. Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Vol. 111, No. 40. P. 14925–14931.

131. Wang Y., Xia Y. Recent Progress in Supercapacitors: From Materials Design to System Construction. *Advanced materials*. 2013. Vol. 25, No. 37. P. 5336–5342.
132. Wang H., Pilon, L. Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances. *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 64. P. 130–139.
133. West A. R. Solid state chemistry and its applications. *John Wiley & Sons*. 2022. P. 584.
134. Yazid N. A., Joon Y. C. Co-precipitation synthesis of magnetic nanoparticles for efficient removal of heavy metal from synthetic wastewater. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing. 2019. Vol. 2124, No. 1
135. Yuan C., Zhang X., Su L., Gao B., Shen L. Facile Synthesis and Self-Assembly of Hierarchical Porous NiO Nano/Micro Spherical Superstructures for High Performance Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*. 2009. Vol. 19, Iss. 32. P. 5772–5777.
136. Zhai Y., Dou Y., Zhao D., Fulvio P. F., Mayes R. T., Dai, S. Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. *Advanced materials*. 2011. Vol. 23, Iss. 42. P. 4828–4850.
137. Zhang F., Zhang T., Yang X., Zhang L., Leng K., Huang Y., Chen Y. A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density. *Energy & Environmental Science*. 2013. Vol. 6, No.4. P. 1623–1632.
138. Zhang G., Lou X.W.D. General solution growth of mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets on various conductive substrates as high-performance electrodes for supercapacitors. *Advanced materials*. 2013. Vol. 25, No. 7. P. 976–979
139. Zhang L. L., Zhao X. S. Carbon-based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chemical society reviews*. 2009. Vol. 38, No.9. P. 2520–2531.
140. Zhang M., Guo S. H., Zheng L., Zhang G. N., Hao Z. P., Kang L. P., Liu, Z.H. Preparation of NiMn₂O₄ with large specific surface area from an epoxide-driven sol–gel process and its capacitance. *Electrochimica acta*. 2013. Vol. 87. P. 546–553.

141. Zhao J., Fan H., Li G., Wu Q., Yang L., Ma Y., Hu Z. Enlarging ion-transfer micropore channels of hierarchical carbon nanocages for ultrahigh energy and power densities. *Sci China Mater.* 2021. Vol. 64. P. 2173-2181.

142. Zhao X., Sanchez B.M., Dobson P.J., Grant P. S. The Role of Nanomaterials in Redox-based Supercapacitors for Next Generation Energy Storage Devices. *Nanoscale.* 2011. Vol. 3. P. 839–855.

143. Zubieta L., Bonert R. Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications. *IEEE Transactions on industry applications.* 2000. Vol. 36, No. 1. P. 199-205.