Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника”

На правах рукопису

ХЕМІЙ ОЛЬГА МИХАЙЛІВНА

УДК 620.18:542.86+542.87:620:93

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ ВУГЛЕЦЬ / СУЛЬФІД МОЛІБДЕНУ, ГІДРОКСИД НІКЕЛЮ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

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

Ідентичність всіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:
Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06
к. ф. – м. н. **О. В. Морушко**
_____2016 р.

Івано-Франківськ – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ 4
ВСТУП 5
РОЗДІЛ І. КОМПОЗИТИ ОКСИДИ, ГІДРОКСИДИ, СУЛЬФІДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ / ВУГЛЕЦЬ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ ГЕНЕРУВАННЯ І НАКОПИЧЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ 11
1.1. Загальна характеристика пристроїв генерування, збереження та перетворення енергії нового покоління. 11
1.2. Структура та фізико-хімічні властивості гідроксидів, оксидів та сульфідів перехідних металів 22
1.2.1. Сульфіди та оксиди перехідних металів. 22
1.2.2. Гідроксид нікелю. 28
1.3. Методи синтезу, структура та електрохімічні властивості композитів оксидів та гідроксидів перехідних металів на основі вуглецю. 37
Висновки І розділу. 47
РОЗДІЛ ІІ. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ, МОДИФІКАЦІЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ. 48
2.1. Синтез та модифікація композитів на основі $Ni(OH)_2$, MoS_2 та активованого вуглецю 48
2.2. Встановлення впливу умов синтезу на структуру композитів Х-променевим дифрактометричним аналізом 51
2.3. Дослідження композитів на предмет структурних і фазових перетворень термогравіметричним та диференціально-термічним аналізом. 55
2.4. Застосування комбінаційного розсіювання світла для дослідження електродних матеріалів. 57
2.5. Електрохімічні дослідження з використанням двох- та трьохелектродних комірок. 59
Висновки ІІ розділу. 68
РОЗДІЛ ІІІ. КОМПОЗИТИ ГІДРОКСИД НІКЕЛЮ / ВУГЛЕЦЬ 69
3.1. Структура та морфологія поверхні вуглецевого матеріалу. . . . 69
3.2. Структура та морфологія поверхні α-, β-гідроксиду нікелю і сформованих на його основі композитів 73
3.3. Оптичні властивості композитів β-гідроксид нікелю / вуглець 80
3.4. Електропровідність композитів α-, β-гідроксид нікелю / вуглець. 81

3.5. Електрохімічні властивості композитів β-гідроксид нікелю / вуглець. 85
3.5.1. Циклічна вольтамперометрія та гальваностатичні заряд / розрядні дослідження 85
3.5.2. Імпедансні дослідження композитів β-гідроксид нікелю / вуглець. 96
3.6. Електрохімічні властивості композитів α-гідроксид нікелю / вуглець. 98
3.7. Порівняння питомих енергетичних характеристик гібридних систем на основі композитів гідроксид нікелю / вуглець 104
Висновки III розділу. 110
РОЗДІЛ IV. КОМПОЗИТИ СУЛЬФІД МОЛІБДЕНУ / ВУГЛЕЦЬ . . . 111
4.1. Кристалічна структура та морфологія поверхні композитів, сформованих на основі сульфіду молібдену 111
4.2. Оптичні властивості сульфіду молібдену та композитів на його основі. 117
4.3. Електропровідність композитів MoS_2 / C. 121
4.4. Електрохімічні властивості композитів MoS_2 / C. 125
4.5. Вплив ультразвукового диспергування та лазерного опромінення на електрохімічні властивості MoS_2 та композиту MoS_2 / C. 132
4.6. Порівняння питомих енергетичних характеристик гібридних конденсаторів, сформованих на основі електродів MoS_2 та композиту MoS_2/C 139
Висновки IV розділу. 144
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ 145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ. 147

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ЕК – електрохімічні конденсатори;

ГК – гібридні конденсатори;

ПЕШ – подвійний електричний шар;

ОКР – область когерентного розсіювання;

ТГ – термогравіметрія;

ДТА – диференціальний термічний аналіз;

ЦВА – циклічна вольтамперометрія;

КРС - комбінаційне розсіювання світла;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ЕЕС – еквівалентна електрична схема.

ВСТУП

Актуальність теми. Класичні електрохімічні конденсатори (ЕК), у яких накопичення заряду здійснюється шляхом заряд / розряду подвійного електричного шару (ПЕШ), за своїми питомими ємнісними параметрами ще далекі від тих, які потрібні для задоволення вимог сучасної електроніки і електротехніки. Удосконалення методики отримання вуглецевого матеріалу, який служить основою для формування електродів, досягло певної межі, і збільшення відповідних параметрів в ЕК внаслідок такого вдосконалення не перевищує 1-2 %. Необхідні принципово нові підходи для вирішення проблеми кардинального підвищення ємності даних накопичувальних пристроїв. Очевидно, для цього потрібно залучати й інші явища та процеси, відповідальні за накопичення заряду, зокрема ті, що відбуваються у гібридних конденсаторах (ГК). Реалізація таких механізмів накопичення заряду можлива при залученні до формування електродів матеріалів, які б забезпечили швидкі й оборотні хімічні процеси. Оксиди рутенію та іридію, на яких за рахунок псевдоємності досягнута питома ємність в декілька разів вища ємності класичних ЕК, не є конкуренто спроможними. Тому основна увага дослідників зосереджена на пошуку альтернативних матеріалів для електродів, які є недорогими і демонструють ємнісну поведінку, аналогічну оксиду рутенію. Зокрема такими матеріалами можуть бути гідроксид нікелю та сульфід молібдену.

Гідроксид нікелю $Ni(OH)_2$ має три поліморфи: α-, β- і γ-$Ni(OH)_2$. α-фаза хоч і має вищу теоретичну ємність, але є нестабільною у лужному середовищі і швидко переходить у β-$Ni(OH)_2$, який є більш стабільним. γ-$Ni(OH)_2$ необоротний, тому не може бути використаний як електродний матеріал для пристроїв накопичення електричної енергії. Крім основних фаз гідроксиду нікелю, є кілька можливих типів структурного розупорядкування, в тому числі включення сторонніх йонів, дефекти кристалічної ґратки та ін. Ефекти структурного розупорядкування можуть мати дуже важливі практичні наслідки, зокрема добре кристалізований β-$Ni(OH)_2$ має нижчу електрохімічну активність, ніж розупорядкований β-$Ni(OH)_2$.

Особливої уваги потребує сульфід молібдену MoS_2, який, володіючи шаруватою структурою з ковалентним зв'язком між атомами в середині шару та слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією між шарами, демонструє властивості, які є визначальними при використанні цього матеріалу в генерувальних і накопичувальних пристроях. Зокрема це кристалічна структура з доступними гостьовими позиціями, достатньо висока, у порівнянні з аналогічними шаруватими структурами, питома електропровідність, яка, у залежності від умов отримання, може змінюватися більше ніж у 10^6 раз. Ємність пристроїв, створених на основі дисульфіду молібдену, в основному, забезпечується оборотними фарадеївськими реакціями за рахунок дифузії йонів електроліту в шарувату структуру, що сприяє підвищенню величини накопиченого заряду.

Таким чином, перспективним і актуальним є створення нанокомпозитів на основі гідроксиду нікелю, сульфіду молібдену і нанопористого вуглецю та формування на їх основі накопичувальних пристроїв, в яких відбуватимуться швидкі оборотні фарадеївські процеси та формування ПЕШ у водних електролітах. Встановлення механізмів, які викликають збільшення питомої ємності даних пристроїв є важливим і актуальним завданням, яке вирішувалось в дисертації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертація виконана в наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ "Прикарпатський національний університеті імені Василя Стефаника" в рамках досліджень, пов'язаних з науковою тематикою Міністерства освіти і науки України, а саме: "Наноматеріали в новітніх пристроях генерування і накопичення електричної енергії" (№ 0107U001381); а також за підтримки міжнародного проекту: "Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії" CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130-2009).

Об'єкт дослідження – явища зміни структури та фізико-хімічних властивостей композитів MoS_2/C та $Ni(OH)_2$/C у результаті гідротермального синтезу, лазерного опромінення та впливу ультразвуку.

Предмет дослідження – взаємозв'язок між умовами отримання і модифікації композитів MoS_2/C та $Ni(OH)_2$/C та фізико-хімічними характеристиками пристроїв накопичення електричної енергії.

Мета та завдання дослідження – встановлення умов синтезу та зміни фізико-хімічних властивостей нанокомпозитів, сформованих на основі нанопористого вуглецю / сульфіду молібдену та гідроксиду нікелю, внаслідок лазерного опромінення та ультразвукового диспергування і можливості їх використання в гібридних електрохімічних системах.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні наукові завдання:

- формування композитів на основі MoS_2, $Ni(OH)_2$ та нанопористого вуглецю;
- дослідження особливостей структури і морфології поверхні нанокомпозитів MoS_2/C та $Ni(OH)_2$/C;
- встановлення оптимального вмісту нанопористого вуглецю у композитах, при якому дані матеріали будуть демонструвати максимальні енергетичні характеристики;
- з'ясування зміни фізико-хімічних властивостей нанокомпозитів MoS_2/C та $Ni(OH)_2$/C після лазерного опромінення та ультразвукового диспергування;
- виготовлення гібридних конденсаторів на основі нанокомпозитів та дослідження їх експлуатаційних параметрів.

Методи дослідження. Х-променева дифрактометрія, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціометрія, електронна мікроскопія, Раман спектроскопія, низькотемпературна порометрія, програмне забезпечення: ZView-2, FullProf, FRA-2, Origin 6.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше запропоновано композитні матеріали MoS_2/C та $Ni(OH)_2$/C, модифіковані ультразвуковим диспергуванням та лазерним опроміненням, як

електродні матеріали в пристроях генерування та накопичення електричної енергії.

2. Встановлено закономірність зміни відстані між шарами S-Mo-S у залежності від вмісту вуглецю. Показано, що зі збільшенням вмісту вуглецю у композиті MoS_2/C відстань між потрійними шарами S-Mo-S лінійно збільшується, що пов'язано з слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією між шарами S-S, тоді як параметр ґратки *a* зменшується, у зв'язку з появою внутрішніх напруг у структурі.

3. Вперше виявлено, що оптимальний вміст вуглецю в композитах на основі гідроксиду нікелю, становить 10 % від загальної маси, а на основі сульфіду молібдену – 30 %, що пов'язано з оптимальним поєднанням ємнісного та фарадеївського характерів накопичення заряду при наявності швидких оборотних фарадеївських процесів, які властиві сульфіду молібдену та гідроксиду нікелю.

4. Вперше встановлено, що питома ємність нанокомпозиту β-$Ni(OH)_2$/C, модифікованого ультразвуковим диспергуванням, становить 554 та 472 Ф/г при струмах 5 мА і 10 мА відповідно, а для композиту MoS_2/C – 262 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с.

5. Показано, що кулонівська ефективність гібридного конденсатора [β-$Ni(OH)_2$ УЗ]-[C] досягає 98 % на 250 циклі і практично не змінюється до 500 циклу, тоді як гібридної системи [β-$Ni(OH)_2$/C УЗ]-[C] вона поступово зростає, досягаючи 99 % на 100 циклі, і не змінюється до 500 циклу.

6. Встановлено, що ультразвукове диспергування композиту MoS_2/C приводить до підвищення питомої ємності гібридного конденсатора на його основі в 1,6 рази та стабілізації кулонівської ефективності у порівнянні з ГК на основі MoS_2.

Практична цінність отриманих результатів. У роботі запропоновано нові композитні матеріали MoS_2/C та $Ni(OH)_2$/C для використання в якості електродів у пристроях генерування та накопичення електричної енергії. Сформовані макети гібридних конденсаторів на основі отриманих матеріалів

за своїми енергетичними параметрами ($C_{пит}$=319 Ф/г, $E_{пит}$=113 Вт·год/кг $Ni(OH)_2$/C та $C_{пит}$ = 173 Ф/г, $E_{пит}$ = 25 Вт·год/кг MoS_2/C) та функціональними характеристиками задовольняють потреби вітчизняного ринку та не поступаються світовим аналогам. Досліджено, що сформовані композити стабілізують кулонівську ефективність електрохімічних систем.

Особистий внесок здобувача. Внесок дисертанта полягає у плануванні методів дослідження та виборі способів для вирішення поставлених завдань [29-30, 102, 112, 121, 126-127, 132-133, 138, 151, 154]; отриманні та модифікації вихідних матеріалів [29, 112, 133, 138]; дослідженні електропровідності отриманих композитів [138, 152]; проведенні імпедансних досліджень, підборі еквівалентних електричних схем та інтерпретації отриманих результатів [30, 102, 126]; дослідженні експлуатаційних характеристик електрохімічних систем, сформованих на основі вуглецю, гідроксиду нікелю та сульфіду молібдену [121, 127, 132-133, 152]; участі в аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні та оформленні публікацій.

Апробація результатів дисертації. Представлені в роботі результати обговорювалися на XIV Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, Україна, 2013), The international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations and international research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Львів, Україна, 2014), XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015), Науково-технічній конференції «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (Львів, Україна, 2015), Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2016» з міжнародною участю (Київ, Україна, 2016).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 12 наукових публікаціях, з них 7 статей у фахових виданнях, зокрема 5 у фахових журна-

лах, які внесено до реєстру міжнародних наукометричних баз та матеріалах 5 міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 163 сторінках, містить 80 рисунків та 17 таблиць. Бібліографічний список містить 157 наукових джерел.

РОЗДІЛ І
КОМПОЗИТИ ОКСИДИ, ГІДРОКСИДИ, СУЛЬФІДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ / ВУГЛЕЦЬ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ ГЕНЕРУВАННЯ І НАКОПИЧЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

1.1. Загальна характеристика пристроїв генерування, збереження та перетворення енергії нового покоління

Дослідженню механізмів генерування, накопичення, збереження та перетворення енергії в електрохімічних системах сьогодні приділяється значна увага, оскільки вони служать основою для створення пристроїв автономного живлення. Основною проблемою у цьому аспекті є підбір електродного матеріалу, який володів би відповідною сукупністю фізико-хімічних властивостей, необхідних для їх оптимального функціонування. Проте, як правило, не існує матеріалів які б одночасно їх демонстрували. Серед вказаних властивостей виокремлюємо: наявність гостьових позицій, високу питому електропровідність, велику питому поверхню, відповідний розподіл пор за розмірами, хімічну інертність до вибраного електроліту, низьку вартість, широке розповсюдження в природі, екологічну безпечність при отриманні, використанні та утилізації.

Одним із напрямків уникнення вказаних труднощів є формування композитів, у яких поєднуються необхідні властивості за рахунок складових композиту. Серед складових композиту особливе місце займають наномасштабні та нанопористі матеріали, у яких є можливість ефективного використання всього об’єм матеріалу і цілеспрямованого впливу на їх властивості зміною розмірів пор та частинок.

Основними параметрами для оцінки ефективності електрохімічних систем для практичного застосування є питома енергія, питома потужність та питома ємність, а також вартість, екологічність, кількість циклів заряд/розряду, при яких кулонівська ефективність залишається постійною. На рис. 1.1 представлена залежність густини потужності відносно густини

енергії для найбільш важливих енергозберігаючих систем. Основні порівняльні характеристики конденсаторів, електрохімічних конденсаторів та батарей наведені в табл. 1.1 та в табл. 1.2.

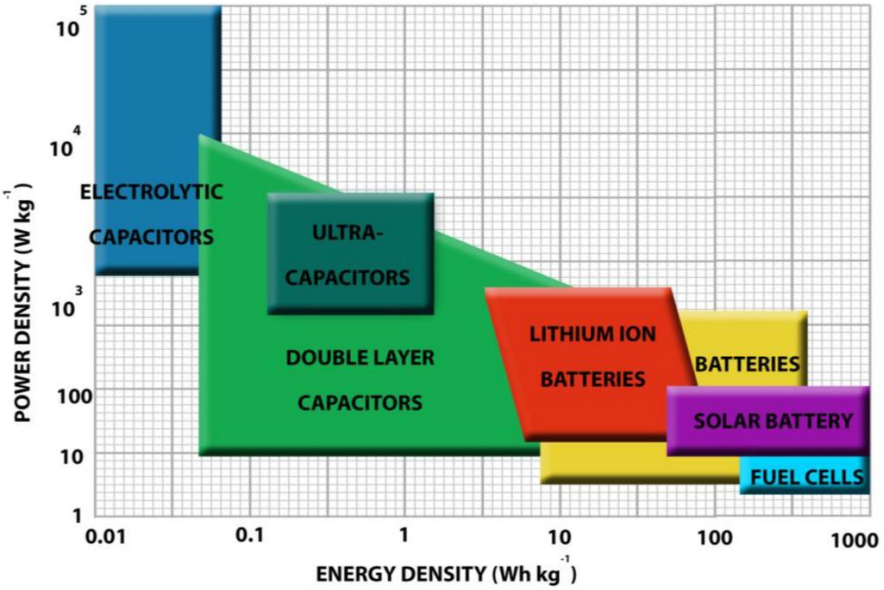


Рис. 1.1. Залежність густини енергії від густини потужності для основних пристроїв зберігання та накопичення енергії [1]

Таблиця 1.1

Порівняння питомих характеристик традиційних та електрохімічних конденсаторів та батарей

Параметри	**Електролітичні конденсатори**	**Електрохімічні конденсатори**	**Батареї**
Час розряду	10^{-3}-10^{-6} с	0.3-30 с	0.3-3 год
Час заряду	10^{-3}-10^{-6} с	0.3-30 с	1-5 год
Питома енергія, Вт/кг	<0.1	1-10	10-100
Питома потужність, Вт/кг	>10000	≈1000	50-200
Ефективність заряду/розряду	≈1	0.85-0.98	0,7-0,85
Кількість циклів заряду	>500000	>1000000	До 2000

З рис. 1.1 і табл. 1.1 видно, що літій-йонні батареї хоч і володіють високою питомою енергією, проте мають відносно низьку питому потужність. Електрохімічні конденсатори (ЕК) або суперконденсатори (СК) є пристроями накопичення енергії, які зберігають її як заряд на поверхні електрода, тому для них важлива велика питома поверхня (~2000 $м^2$). Вони забезпечують високу питому потужність завдяки здатності вивільняти енергію більш легко з поверхні або з суб-поверхневого шару, ніж з об'єму за відсутності хімічних реакцій. Оскільки заряд/розряд відбувається на поверхні без хімічних перетворень, відсутні різкі структурні зміни електроактивних матеріалів, то СК володіють довготривалою циклічною здатністю. Через унікальні особливості СК розглядаються як одні з найбільш перспективних пристроїв зберігання та накопичення електричної енергії, зокрема як джерела безперебійного живлення (резервні запаси, використовувані для захисту від збоїв живлення) і вирівнювання напруги.

Таблиця 1.2

Порівняння властивостей батарей та суперконденсторів

Параметр порівняння	**Батареї**	**Суперконденсатори**
Механізм зберігання	хімічний	фізичний
Обмеження за потужністю	Кінетика реакції, перенесення маси	Провідність електроліту
Зберігання енергії	Високе (в об'ємі)	Обмежене (поверхнева площа)
Швидкість заряду	Кінетично обмежена	Висока, така як і розряду
Обмеження життєвого циклу	Механічна стабільність, хімічна оборотність	Побічні реакції

Залежно від механізму накопичення енергії і використовуваного в них активного матеріалу виділяють кілька типів ЕК (табл. 1.3) [2]

Таблиця 1.3

Характеристики деяких типів електрохімічних суперконденсаторів

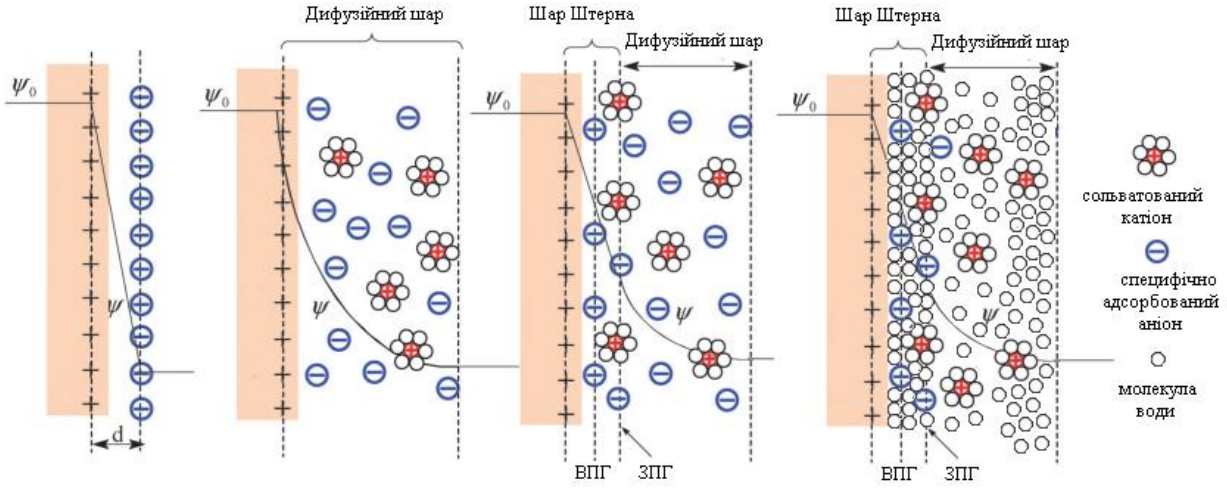
Тип	**Механізм**	**Матеріали**	**Переваги**	**Недоліки**
Класичні	Накопичення заряду в подвійному електричному шарі	Пористі матеріали	Високі питома потужність і кулонівська ефективність ~ 98%	Низька питома енергія
Псевдоконденсатори	Швидкі оборотні поверхневі фарадеївські реакції	Оксиди перехідних металів, провідні полімери	Високі питома ємність та питома енергія	Нижча, в порівнянні з класичними, кулонівська ефективність
Гібридні суперконденсатори	Окисно-відновні реакції на одному електроді та накопичення заряду в ПЕШ на іншому електроді	Пористі матеріали, оксиди, гідроксиди, сульфіди перехідних металів, провідні полімери	Високі питома енергія та кулонівська ефективність	Проблема сумісності фарадеївського та ідеально поляризованого електродів
Суперконденсатори батарейного типу	Окисно-відновні реакції на обох електродах	Літій інтеркальовані сполуки	Високі питома енергія і робоча напруга	Низька кулонівська ефективність і низька питома потужність

Для забезпечення енергетичних потреб споживачів сучасні суперконденсатори повинні володіти високою питомою енергією, зберігаючи при цьому високу потужність та тривалість експлуатації. Збільшити енергію СК можна як шляхом модифікації наявних електродних матеріалів і створення нових, так і застосуванням відповідних електролітів.

Високі питомі ємності електрохімічних суперконденсаторів досягаються за рахунок заряд/розряду подвійного електричного шару, який утворюється на межі розділу електрод/електроліт. Оскільки товщина ПЕШ становить $\approx 0{,}7$ нм, а площа питомої поверхні електродного матеріалу досягає 2000 м^2/г і більше, то, згідно зі співвідношенням $C = \varepsilon\varepsilon_0 S / d$, питома ємність таких ЕК досягає 100 Ф/г в апротонних електролітах і 200-300 Ф/г у водних електролітах [3, 4].

ПЕШ – це тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів за рахунок вирівнювання хімічного потенціалу [4-8]. Для більш повного розуміння процесів, що відбуваються в ПЕШ, розглянемо моделі його будови на межі метал/розчин електроліту (рис. 1.2). Уперше будова ПЕШ була описана Гельмгольцем у 1853 р. [9] з подальшим розвитком цих уявлень Перреном (1904 р.) аналогічно з будовою плоского конденсатора. Відповідно до їх інтерпретацій на межі фаз потенціал-визначальні йони з поверхні електроду та протийони електроліту формують електричний шар, товщина якого близька до молекулярних розмірів або розмірів сольватованих йонів. Однак ця теорія не враховувала, як змінюються властивості ПЕШ з концентрацією електроліту та температурою. Гуї та Чепмен [10, 11] запропонували теорію, згідно з якою частина ПЕШ складається з дифузного шару протийонів. У рамках теорії йони розглядались як матеріальні точки, які володіли певним зарядом. Уявлення, розвинуті Гуї і Чемпеном, дозволили пояснити відмінність термодинамічного та електрокінетичного потенціалу. Штерн об’єднав дві попередні теорії [12], висловивши припущення, що шар протийонів складається з двох частин. Одна частина розташована безпосередньо біля міжфазної межі і формує адсорбційний шар (шар Гельмгольца) товщиною, рівною діаметру гідратованих йонів, які його утворюють. Інша частина протийонів знаходиться на більшій відстані від поверхні розділу фаз і

утворює дифузійний шар (шар Гуї), товщина якого може складати від декількох нанометрів до сотень мікрометрів.



(а) (б) (в) (г)

Рис. 1.2. Моделі подвійного електричного шару при позитивно зарядженій поверхні: (а) модель Гельмгольца, (б) модель Гуї-Чемпена, (в) модель Грехема, з внутрішньою та зовнішньою площиною Гельмгольца, (г) модель Бокріса-Деванатана-Мюллера. d – товщина ПЕШ, згідно з моделю Гельмгольца, ψ_0 та ψ потенціали електродної поверхні та границі електрод / електроліт відповідно [13]

Найбільшого поширення отримала модель ПЕШ Грехема (рис. 1.2 в), згідно з якою ПЕШ складається з трьох частин: внутрішня площина Гельмгольца, у якій знаходяться поверхнево-активні йони або молекули розчинника, зовнішня площина Гельмгольца, віддалена від поверхні на відстань, до якої можуть наблизитись йони (центри їх зарядів) у процесі теплового руху та дифузійний шар. Таким чином, у просторі між поверхнею твердого тіла і розчином існують ніби три послідовно з’єднані конденсатори: електростатична ємність простору між твердою поверхнею і внутрішньою площиною Гельмгольца, електростатична ємність простору між двома площинами Гельмгольца та ємність дифузійного шару. Відмінність між цією моделлю і моделлю Штерна полягає в існуванні специфічної адсорбції.

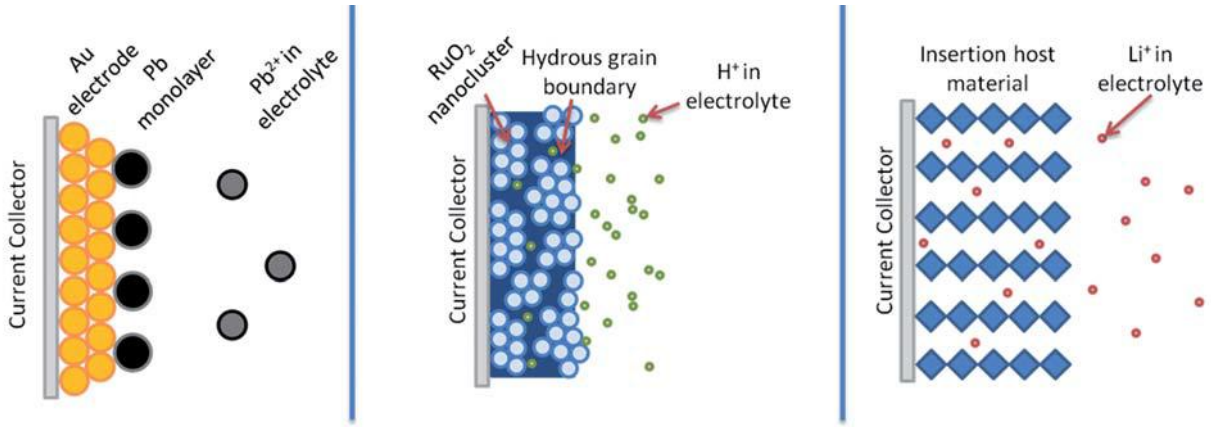
Відомо, що адсорбція в дифузійній частині ПЕШ описується рівнянням Пуассона-Больцмана (1.1):

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i z_i c_{oi} \exp(-\frac{\varphi_x z_i F}{RT}) \qquad (1.1)$$

Адсорбція йонів в адсорбційній частині ПЕШ розглядається як така, що не підлягає розподілу Больцмана. Така адсорбція залежить від розміру гідратованого йона. Більш сучасні моделі ПЕШ беруть до уваги фізичну природу приповерхневої області. У дипольних розчинниках, наприклад, у воді, повинна існувати взаємодія між електродом і диполями, про що свідчить той факт, що концентрація розчинника є завжди набагато вищою, ніж концентрація розчиненої речовини. Модель Бокріса-Деванатана-Мюллера враховує цей факт і показує перевагу молекул розчинника біля межі розділу фаз. Учені припускають, що переорієнтація молекул розчинника відбуватиметься в залежності від надлишкових зарядів на електроді і в присутності або за відсутності специфічно сорбованих йонів на поверхні. На рис. 1.2 (г) представлена завершена модель ПЕШ згідно Бокріса-Деванатана-Мюллера. Відповідно до неї на деяких ділянках ПЕШ молекули води замінені специфічно адсорбованим йоном, який втратив гідратовану оболонку. Площина, що проходить через центри цих йонів визначається як внутрішня площина Гельмгольца. Йони, які містять первинну гідратовану оболонку, розташовані за межами першого шару молекул води, адсорбованої на поверхні електрода. Площина, що проходить через центри цих йонів, є зовнішньою площиною Гельмгольца. Щоб відбулась адсорбція йона, повинна виконатись хімічна робота для того, щоб позбавити йон його первинної гідратованої оболонки і видалити одну або кілька молекул води від поверхні електрода. Ці ефекти відсутні для йонів у зовнішній площині Гельмгольца, де взаємодія є, в основному, електростатичного походження.

Електричний заряд в псевдоконденсаторах (ПсК) накопичується за рахунок фарадеївської псевдоємності достатньо оборотних редокс-реакцій та

ємності ПЕШ. Існує кілька типів фарадеївських процесів в електродах: оборотні процеси (наприклад, осадження водню або свинцю на поверхні Pt або Au), окисно-відновні реакції оксидів перехідних металів; оборотні процеси електрохімічного допування – дедопування в електродах на основі провідних полімерів [3]. Ці процеси представлені на рис. 1.3.



(а) (б) (в)

Рис. 1.3. Різні типи окисно-відновних механізмів, які вносять вклад в псевдоємність: (а) підпотенціальне осадження; (б) окисно-відновна псевдоємність; (в) інтеркаляційна псевдоємність [14]

У випадку осадження Pb на Au (рис. 1.3 а) протікає реакція:

$$Au + xPb^{2+} + 2xe \leftrightarrow AuxPb \qquad (1.2)$$

де x представляє стехіометрію хемосорбційних атомів Pb, що відповідає частковому поверхневому покриттю Pb – θ_{Pb}. Процес може бути описаний ізотермою Ленгмюра:

$$\theta_{Pb} / (1-\theta_{Pb}) = Kc_{Pb^{2+}} \exp(-EF / RT) \qquad (1.3)$$

де E – електродний потенціал, K – константа адсорбційної рівноваги, $c_{Pb^{2+}}$ - концентрація Pb^{2+} в розчині. Ємність визначається як

$$C_F \approx q_{Pb} d\theta_{Pb} / dE \qquad (1.4)$$

де q_{Pb} - заряд, необхідний для повного заповнення моношаром Pb поверхні Au, який становить 400 мкКл/см^2. C_F, визначена згідно з цим рівнянням, відповідає фарадеївській реакції і називається псевдоємністю.

Окисно-відновна псевдоємність виникає внаслідок електрохімічної адсорбції йонів на поверхні або поблизу поверхні матеріалу з подальшим фарадеївським переносом заряду (рис. 1.3 б). В якості електродів для ПсК найкраще досліджені оксиди металів платинової групи. Електричний заряд на електроді із оксиду Ru накопичується за рахунок ємності ПЕШ та фарадеївської псевдоємності, пов'язаної зі зміною ступеня окислення Ru в оксидній плівці. Загальна реакція, яка відповідає цьому процесу:

$$HRuO_2 + HRuO_2 \leftrightarrow H_{1-\delta}RuO_2 + H_{1+\delta}RuO_2, \qquad (1.5)$$

де 0<δ<1, а RuO_2 і H_2RuO_2 представляють позитивний і негативний електроди в повністю зарядженому стані. Протони переміщуються від одного електрода до іншого через сепаратор під час заряду та розряду. У той же час рух електронів здійснюється через джерело струму чи зовнішнє навантаження.

Інтеркаляційна псевдоємність виникає при інтеркаляції йонів в тунелі або між шари редокс-активних матеріалів у супроводі з фарадеївським переносом заряду без кристалографічної зміни фази (рис. 1.3 в).

При застосуванні активованого вуглецю для формування негативного електроду в електрохімічних конденсаторах спостерігається аномальний механізм псевдоємності на поверхні вуглецевого матеріалу при негативному потенціалі у водних електролітах [15]. Цей механізм відносять до процесу «електрохімічного зберігання водню», у якому атоми водню утворюються на поверхні електрода, коли електрони переходять з вуглецю до молекул H_2O з подальшою адсорбцією на поверхні вуглецю у відповідності з наведеними нижче рівняннями:

$$C + xH_2O + xe^- \leftrightarrow CH_x + xOH^-, \qquad (1.6)$$

де <CH_x> означає водень, вставлений у нанотекстуру вуглецю під час заряду і окислений під час розряду.

Коли потенціал електрода стає більш позитивним чи негативним, ніж рівноважні потенціали, пов'язані з окисленням або відновленням, то буде відбуватись виділення кисню (1.7) або водню (1.8) [16]:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \text{ або } 4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \quad (1.7)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{ або } 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (1.8)$$

Основна відмінність між ПсК та ЕК полягає в тому, що в ПсК не існує сумарного йонного обміну між електродом та електролітом, тобто концентрація електроліту залишається сталою під час заряду та розряду. Зазвичай кількість йонів, які беруть участь в процесі утворення ПЕШ, значно менша, ніж кількість протонів, які обмінюються між двома електродами. Таким чином, в одній і тій же системі псевдоємність значно вища ємності ПЕШ. Конденсатор, на електродах якого відбувається утворення ПЕШ і фарадеївські процеси, зазвичай має вищу питому енергію в порівнянні з конденсатором, у якому має місце тільки один з процесів.

Конструкція гібридного конденсатора є поєднанням ємнісних та псевдоємнісних електродних матеріалів з однаковими або різними потенціальними вікнами в тому ж електроліті, з розширеними при цьому межами робочої напруги, що підвищує питому енергію суперконденсаторів та має вирішальне значення для багатьох застосувань [17, 18]. У цій конфігурації високі потенціали виділення H_2 і O_2 на негативному електроді (як правило, вуглецеві матеріали) і псевдоємнісному позитивному електроді, розширюють ефективне потенціальне вікно водних електролітів за термодинамічну межу (~ 1,2 В), що призводить до значно вищих питомих ємності та енергії, ніж для симетричних ЕК у тому ж електроліті [18, 19]. Номінальна напруга таких пристроїв визначається як різниця між робочою напругою позитивного та негативного електрода:

$$U = \Delta E_+ - \Delta E_- \quad (1.9)$$

Кількість заряду, накопичена на кожному електроді є ідентичною

$$Q_+ = \Delta E_+ C_+ = \Delta E_- C_- = Q_- \quad (1.10)$$

ГК ділять на: внутрішні послідовні гібриди та внутрішні паралельні гібриди. У першому випадку один електрод батарейного типу та ідеально працює при сталому потенціалі і є обмеженим повільними дифузійними

процесами, в той час як інший електрод є конденсаторного типу з лінійним потенціальним профілем характерним для СК. Типовим прикладом такої системи є літій-йонні конденсатори (ЛЙК). На відміну від них, внутрішні паралельні гібриди поєднують батарейні і конденсаторні матеріали в кожному електроді, забезпечуючи вищу енергію при низькому струмі. Вони здатні працювати і при вищому струмі, не характерному для батарей, завдяки присутності матеріалу конденсаторного типу. ГК такого типу складаються з вуглецевого негативного електроду та позитивного електроду на основі оксидів перехідних металів, провідних полімерів. Також у таких гібридних системах час розряду довший завдяки відносно повільним електрохімічним реакціям в неполяризованому електроді. Наприклад, одна з найшвидших електрохімічних реакцій, протонний обмін у твердій фазі, все ж повільніша, ніж формування ПЕШ на межі тверде тіло / електроліт. Літій-йонні конденсатори поєднують високо пористий вуглецевий матеріал у якості позитивного електроду та інтеркаляційні сполуки, які забезпечують швидку оборотну інтеркаляцію йонів літію, в якості негативних електродів [20].

Для застосування в якості електродів ГК, значну увагу, привертають матеріали на основі композитів оксидів, сульфідів, гідроксидів перехідних металів, таких як Fe, Ni, Co, Mn, Mo, Ti та пористих вуглецевих матеріалів [21]. Відомо, що робоча напруга, U, в основному обмежується електролітом. Сьогодні більшість комерційних пристроїв використовують органічні електроліти, які дають змогу отримати широке електрохімічне вікно. Хоча робоча напруга органічних електролітів може досягати 3 - 4 В, використання стримується їх токсичністю та проблемами з перезарядкою та коротким замиканням. У той час водні електроліти мають значні переваги над органічними електролітами, а саме: низьку вартість; легку технологію складання пристроїв; безпечність у використанні; вищу, приблизно на два порядки йонну провідність [22]; ідеальним розчинником електроліту є вода, тому продукти розкладання, водень і кисень, не будуть забруднювати

електроліт [23]; гідратовані йони набагато менші, ніж йони, сольватовані від органічних електролітів, тому можуть забезпечувати значно вищу ємність.

Таким чином, пошук та дослідження наноструктурованих матеріалів, які б поєднували необхідні властивості, а саме велику питому поверхню, наявність гостьових позицій, високу питому електропровідність, хімічну стійкість, низьку вартість, широке розповсюдження в природі, екологічність, та застосування їх у якості електродів гібридних суперконденсаторів є актуальним сьогодні завданням.

1.2. Структура та фізико-хімічні властивості гідроксидів, оксидів та сульфідів перехідних металів

1.2.1. Сульфіди та оксиди перехідних металів

Дихалькогеніди перехідних металів MX_2 (M = IV, V, VI групи; X = S, Se, Te) з шаруватою структурою є перспективними матеріалами для накопичувачів і джерел електричної енергії, оскільки їх структура, в якій гексагональні площини атомів перехідного металу M, розташовані між двома аналогічними площинами атомів халькогену X, і ці основні шари X-M-X з'єднуються відносно слабкими силами Ван-дер-Ваальса, володіє здатними до інтрекалювання гостьовими позиціями.

Для дисульфідів d-металів відомі два найбільш стійкі політипи – фази 1T і 2H, що відрізняються типом локальної атомної координації. Для d-металів VI групи (MoS_2, WS_2) більш стабільні 2H-фази, де атоми металу перебувають в тригонально-призматичному оточенні атомів сірки. Навпаки, для дисульфідів металів IV групи (Ti, Zr) характерна октаедрична координація атомів металу (1T-політип) (рис. 1.4). Дисульфіди металів V групи можуть існувати як в 1T, так і 2H політипних формах [24, 25].

Структура стійкої 1T-фази TiS_2 (група P3m) утворена триатомними (S-Ti-S) молекулярними шарами, що складаються з гексагональних атомних сіток Ti, укладених між плоскими сітками атомів S. Шари упаковані таким чином, що атоми Ti розташовані один над одним уздовж осі c. Координаційні

числа атомів Ti та S дорівнюють 6 і 3 відповідно, атоми Ti знаходяться в центрах октаедрів [TiS_6], що дотикаються гранями. Елементарна комірка містить одну формульну одиницю (Z = 1), атоми знаходяться в позиціях: Ti – 1a (0,0,0); S – 2d (1/3, 2/3, 0.2501). Параметри решітки: a = 0.3402, c = 0.5698 нм [24]. Метастабільна фаза 2H-TiS_2 (група C6/mmc) також утворена молекулярними шарами S-Ti-S, що складаються із зв'язаних тригональних призм [TiS_6]. Позиції атомів в комірці (Z = 2): 2Ti – (0,0,0), (0,0,1/2), 4S – (1/3, 1/3, ± c), (-1 / 3 , -1 / 3, 1/2, ± c).

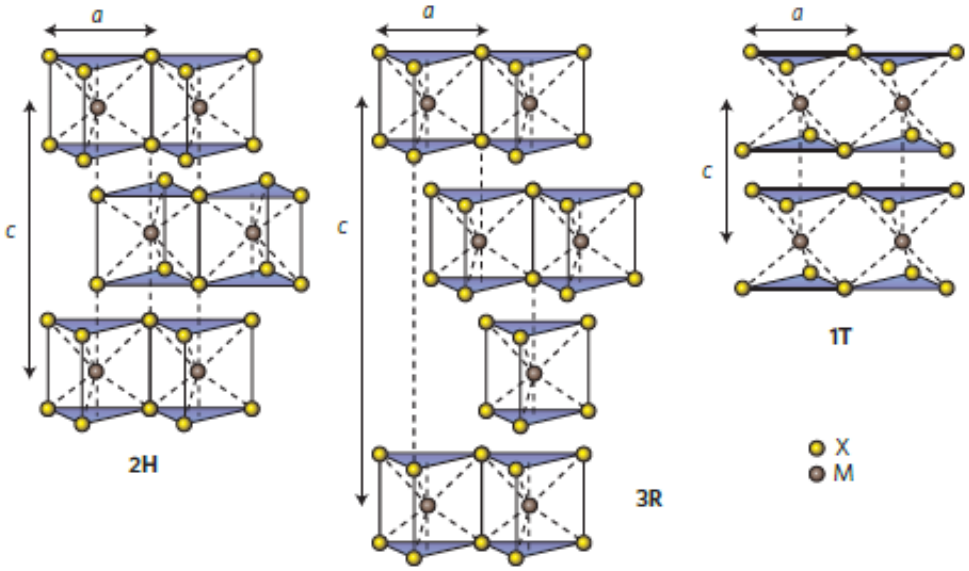


Рис. 1.4. Схематичне представлення структурних політипів: 2H, 3R та 1T. Атоми халькогена (X), атоми металу (M). Стала гратки *a* знаходяться в діапазоні від 3,1 до 3,7 Å для різних матеріалів. Міжплощинна відстань складає ~ 6,5 Å [26]

При нагріванні до температури 1173 К TiS_2 втрачає масу за рахунок двох фазових переходів: при 703 К формується анатазна фаза TiO_2, а вище температури 873 К вона переходить в рутил [27]. Створення композитів з вуглецевими нанотрубками [28] та активованим вуглецем підвищує термічну стабільність цих матеріалів в інтервалі температур 323 – 833 К [29].

У спектрах комбінаційного розсіювання світла лазерно опромінених композитів TiS_2 / C з'являються нові фононні смуги, які відповідають TiO_2 [30]. Структура анатазу належить до тетрагональної сингонії і відповідає

просторовій групі симетрії $D_{4h}(I4_1 / amd)$. З теоретико-групового аналізу відомо, що для цієї структури в спектрах КРС є активними шість оптичних мод: A_{1g} (507 см$^{-1}$) + $2B_{1g}$(399 см$^{-1}$ та 519 см$^{-1}$) + $3E_g$ (144 см$^{-1}$, 197 см$^{-1}$ і 639 см$^{-1}$). Структура рутилу належить до тетрагональної сингонії з просторовою групою симетрії D4h(P42 / mnm). У спектрах КРС TiO_2 з структурою рутилу активними є 4 оптичні моди: A_{1g}(612 см$^{-1}$) + B_{1g}(143 см$^{-1}$) + B_{2g} (826 см$^{-1}$) + E_g (447 см$^{-1}$). Із рис. 1.5 видно, що в спектрах КРС композиту TiS_2 / C, підданого лазерному опроміненню присутні фононні смуги, які відповідають областям TiO_2 включень із структурою анатазу і рутилу, поява яких, ймовірно, спричинена високою температурою внаслідок лазерного опромінення (на рис. 1.5 позначено A і R, відповідно).

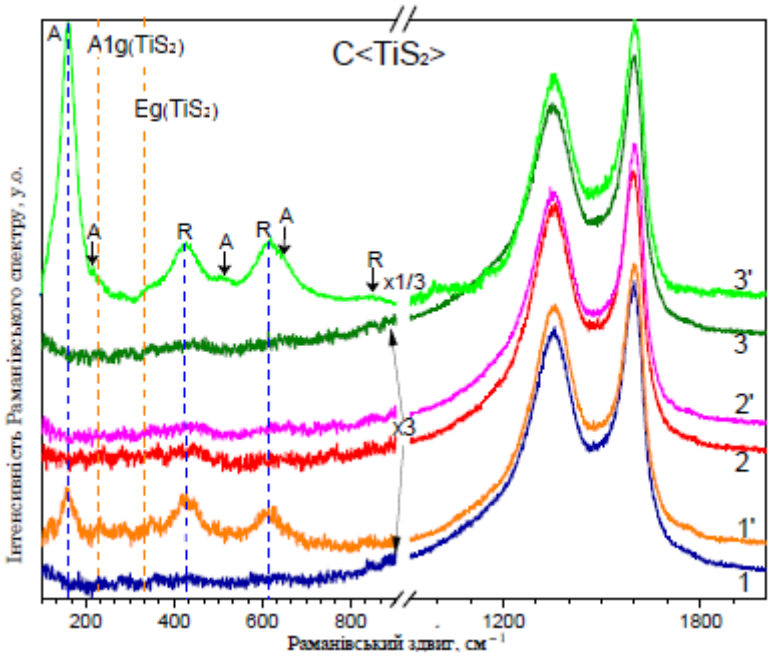


Рис. 1.5. Спектри мікро-КРС композиту TiS_2 / C: 1, 2, 3 (1', 2', 3') – механічної суміші (піддані лазерному опроміненню) при співвідношенні TiS_2 / C = 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70 (%), відповідно ($\lambda_{аб}$ = 488 нм, T = 300K) [30]

Фактори, які роблять TiS_2 перспективним матеріалом для катода літієвих джерел струму були узагальнені Гейнсом і співавторами [31]. Найважливішими з них є: висока потужність при теоретично питомій енергії (480 Вт · год · кг$^{-1}$), нерозчинність в багатьох органічних електролітах, висока

електропровідність ($2 \cdot 10^2$ $Ом^{-1}см^{-1}$ при 298 К), наявність механізму заряду/розряду за участю інтеркаляції літію між шарами TiS_2 та досить низька вартість.

Процес електрохімічної інтеркаляції літію описується таким рівнянням:

$$TiS_2 + xLi^+ + xe^- = Li_xTiS_2 \qquad (1.11)$$

Максимальна теоретична ємність при x=1 становить 226 мА год/г [32].

Одним з перспективних матеріалів у пристроях генерування електричної енергії є дисульфід молібдену. Завдяки шаруватій структурі він володіє такими унікальними властивостями як анізотропія, хімічна стабільність та антифотокорозійність. MoS_2 зустрічається в природі в двох основних кристалічних модифікаціях: гексагональна 2H ($P6_3/mmc$) та ромбоедрична 3R (R3m) (рис. 1.4) [33, 34], обидві форми мають тригонально-призматичну координацію. Фаза 2H-MoS_2 містить два шари S-Mo-S на елементарну комірку, укладені гексагонально (рис. 1.4, a = b = 3,16 Å, c = 12,30 Å, ICSD-84180), фаза 3R- MoS_2 має три шари на комірку. Згідно [35] ромбоедрична модифікація утворюється із гексагональної шляхом повороту на 60^o цілих тришарових пакетів, а не одного із шарів того ж пакету, що призводить до утворення структури без центра симетрії. 2H-фаза є переважаючою і більш стабільною, а 3R перетворюється в 2H при нагріванні [34]. При хімічній інтеркаляції літію чиста 2H-фаза переходить в метастабільну структуру 1T (рис. 1.4), у якій координація атомів Mo стає октаедричною. Фазовий перехід 2H - 1T супроводжується зміною густини станів, в результаті чого MoS_2 з напівпровідника перетворюється в металеві поліморфи [36]. Варто відзначити, що фаза 1T легко переходить назад в фазу 2H при помірній температурі відпалу (наприклад, 300 ^oC) [37].

Ширина забороненої зани зони MoS_2 за різними даними становить від 1,23 до 1,69 еВ [38].

У спектрах комбінаційного розсіювання монокристалічного MoS_2 активними є моди E_{2g}(383 $см^{-1}$) та A_g(408 $см^{-1}$), що відповідають

гексагональному MoS_2. Смуга при 525-530 $см^{-1}$ часто спостерігається через S-S вібрації розташованих на краю дисульфідних груп [39].

Дисульфід молібдену володіє великою питомою площею поверхні та міжшаровим простором для йонної інтеркаляції, а також має широкий діапазон ступенів окислення від Mo^{2+} до Mo^{6+} в окисно-відновних реакціях. Таким чином, електроди на його основі можуть демонструвати як ємність ПЕШ так і псевдоємність. Відомо, що теоретична питома ємність MoS_2 становить приблизно 1000 Ф/г [40].

При нагріванні на повітрі MoS_2 окислюється з утворенням MoO_3 та відповідного оксиду халькогена. На першому етапі взаємодії дисульфіду молібдену з киснем відбувається адсорбція молекул O_2 на поверхні молібденіту. При температурі вище 873 К має місце реакція вторинної взаємодії MoS_2 з MoO_3 з утворенням MoO_2 [35].

Оксид молібдену MoO_3 є цікавим для суперконденсаторів та літій-йонних акумуляторів завдяки великій питомій площі поверхні, високій електрохімічній активності, низькій вартості та екологічності. Існують три поліморфні форми MoO_3: орторомбічна α-MoO_3, моноклинна β-MoO_3 і гексагональна h-MoO_3 (рис. 1.6) [41]. Найбільш широко вивчена форма триоксиду молібдену - це стабільна шарувата α-фаза, у якій основна структурна одиниця октаедр MoO_6. Кристалічна структура може бути представлена у вигляді ланцюгів з'єднаних у кутах октаедрів MoO_6, що сходяться краями з двома аналогічними ланцюгами з утворенням стехіометричних шарів MoO_3 в ab-площині. У кожному MoO_6 октаедрі один атом кисню, по суті, неподілений і формує періодичні Mo = O. Шари укладаються в шаховому порядку вздовж с осі і утримуються разом силами Ван-дер-Ваальса (рис. 1.6 а). Одна з метастабільних форм MoO_3 (рис. 1.6 б) має моноклинну невпорядковану структуру перовскиту [42]. Позиція А в цій гратці перовскита, ABO_3, вакантна і може бути інтеркаляційним місцем для невеликих катіонів, таких як протони та йони літію. Інша метастабільна форма MoO_3 має гексагональну структуру, представлену на рис. 1.6 (в), яка

утворюється при окисленні деінтеркальованого гідроксонію матеріалу, $(H_3O)_xMoO_3 \cdot nH_2O$ [43]. Кристалічні структури цих триоксидів молібдену дозволяють легко інтеркалювати літій, а також інші йони, наприклад, на рис. 1.6 г представлені Mo_4O_{12} листи, між якими знаходяться органічні катіони, такі як тетраметиламоній [44] в $(NCH_3)_4HMo_4O_{12}$ і етилендиамоній [45] в $(C_2H_{10}N_2)Mo_4O_{12}$.

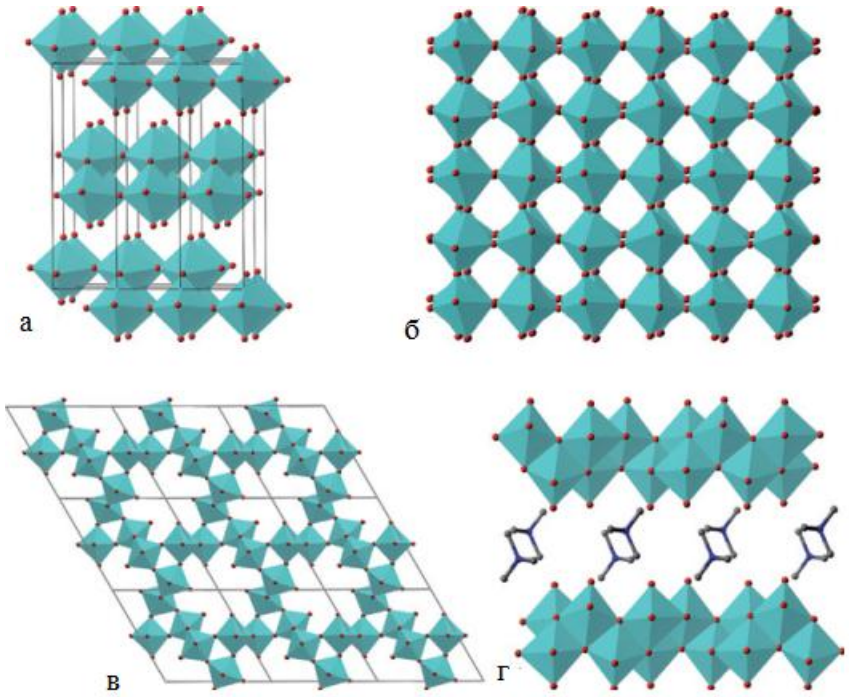


Рис. 1.6. Структури триоксид молібдену: (а) стабільна шарувата фаза α-MoO_3, (б) кубічна фаза β-MoO_3, (в) гексагональна фаза h-MoO_3 і (г) шаруватий $N(CH_3)_4HMoO_{12}$

Таким чином, MoO_3 є перспективним матеріалом не тільки через декілька станів окислення, але і через здатність до йонної інтеркаляції в простір між кристалічними шарами. Незважаючи на всі перечисленні позитивні якості, MoO_3 є напівпровідником, кінетика переносу фарадеївського заряду повільна, а це, як правило, погіршує цикльованість літій-йонних акумуляторів [46]. Одним із способів уникнення цього є створення наноструктур та композитів з провідними вуглецевими матеріалами.

1.2.2. Гідроксид нікелю

Відомі дві поліморфні форми гідроксиду нікелю: α-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ [47]. Обидві форми кристалізуються в гексагональну сингонію зі структурою типу брусита з $Ni(OH)_2$ шарами укладеними вздовж с-осі. Структура може бути представлена як шарувата, в якій гідроксильні йони утворюють щільну упаковку, а йони нікелю займають октаедричні пустоти. Для β-$Ni(OH)_2$ шари укладені вздовж с-осі з міжплощинною відстанню 4,6 Å [48]. Гратка $Ni(OH)_2$ побудована з трьох шарів-пакетів HO-Ni-HO. В такому пакеті перший і третій шар містить аніони OH^-, які утворюють щільну гексагональну упаковку. Між ними знаходиться другий шар з катіонів Ni^{2+}, які займають октаедричні пустоти, утворені шістьма аніонами (по три із кожного шару). Шари аніонів зміщені відносно катіонів на 60^o. Оскільки кількість октаедричних пустот в два рази менша кількості аніонів, то кожний потрійний шар (пакет) відповідає, таким чином, формулі $Ni(OH)_2$. У шарі кожна OH-група утворює по три зв'язки з катіоном Ni^{2+} і стикається з трьома OH^- групами сусіднього шару, входячи в заглибини між ними. На рис. 1.7 (а, б) представлено кристалічну структуру β-$Ni(OH)_2$.

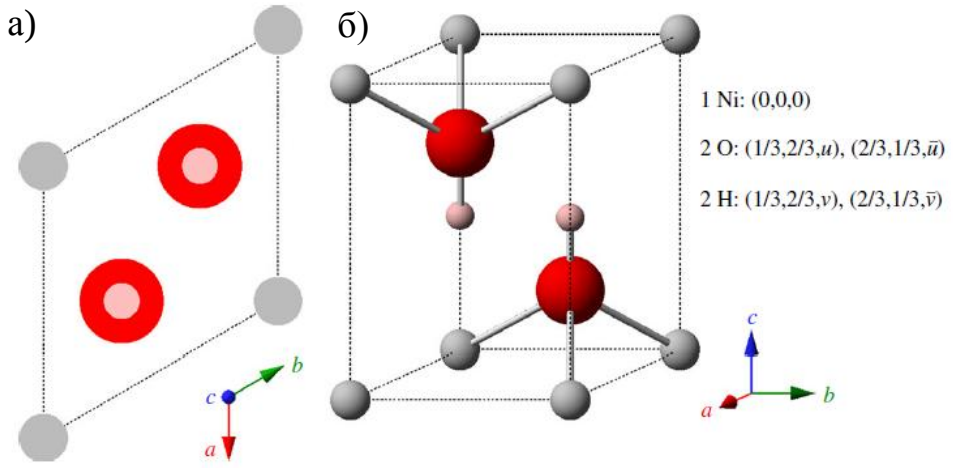


Рис. 1.7. Кристалічна структура β-$Ni(OH)_2$, представлена (а) проекцією елементарної комірки і (б) тривимірна елементарна комірка (u = 0,24 і v = 0,47 [49]; або u = 0,2221 і v = 0,4275 [50]). Середнього розміру сфери – Ni^{2+}; великі сфери – O^{2-}; невеликі сфери – H^+

У шаруватих гратках, які є перехідним типом між координаційними і молекулярними гратками, має місце симетричне оточення для йонів одного сорту і несиметричне – для інших йонів (OH^-). Енергія зв’язків в середині шарів та між ними буде різною. У середині шару проявляється йонний зв'язок, а між шарами діють Ван-дер-Ваальсові сили. Відмітимо, що a- і b-осі на рис. 1.7 не є ортогональні, оскільки цей матеріал володіє тригональною симетрією. Таким чином, кут між цими осями, γ, становить 120 °.

α-$Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$ поліморфа гідроксиду нікелю складається з шарів β-$Ni(OH)_2$, орієнтованих паралельно кристалографічній ab-площині, інтеркальованих молекулами води (рис. 1.8) [47]. Ступінь гідратації коливається в межах $0{,}41 \leq x \leq 0{,}7$ [51]. Інтеркальовані молекули води не займають постійних місць, а мають свободу для обертання і переміщення в ab-площині. Якщо б молекули води були щільно упаковані з йонами гідроксиду, як спочатку запропонував Боде та ін. [47], то c-параметр приблизно б дорівнював 7,6 Å. Насправді, $c \geq 7{,}8$ Å, і вода діє як «аморфний клей», який скріплює шари $Ni(OH)_2$ [51]. У результаті суміжні шари мають малу або взагалі не мають тенденції орієнтуватись один відносно одного. Цей випадковий орієнтаційний мотив шару відомий як «турбостратна структура» [51].

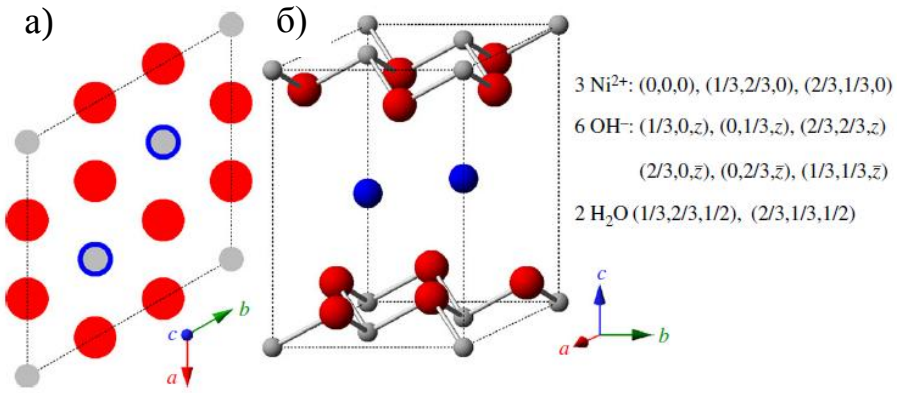


Рис. 1.8. Ідеалізована кристалічна структура α-$Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$ представлена (а) проекцією елементарної комірки і (б) тривимірною елементарною коміркою для $x = 0{,}67$. Невеликі сфери, Ni^{2+}; великі сфери, OH; середнього розміру сфери, H_2O

Параметри елементарної комірки, виміряні Х-променевою дифрактометрією (рис.1.9) [51] і нейтронною дифракцією [49, 50], наведені в таблиці 1.4.

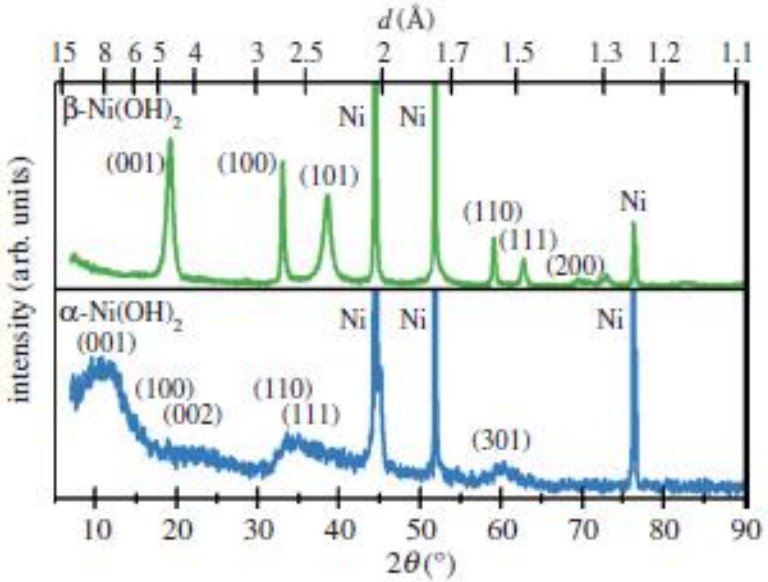


Рис. 1.9. Х-променеві дифрактограми плівок $Ni(OH)_2$ на Ni підкладках з використанням джерела Cu K_α

Таблиця 1.4

Параметри елементарної комірки двох фундаментальних фаз $Ni(OH)_2$

	β-Ni(OH)$_2$	**β-Ni(OH)$_2$ [50]**	**α-Ni(OH)$_2$ · xH$_2$O**
Група / **Параметри**	$D_{3d}^3/P\bar{3}mI/No.164$		$D_{3d}^1/P\bar{3}mI/No.162^a$
α = β	90°		90°
γ	120°		120°
a = b	3.126 Å	3.126 Å	3.08 Å
c	4.605 Å	4.593 Å	8.0 Å [b,c]

[a] Просторова група для ідеалізованої структури показана на рис. 1.8. Однак, молекули H_2O насправді не займають фіксовані точки в гратці та α-$Ni(OH)_2$, матеріали завжди є турбостратними. Таким чином, це всього лише представлення симетрії.

[b] Параметр *c* може варіюватися від цієї величини, якщо є аніонні домішки, включені в міжшаровий простір.

[c] Використовують параметри комірки та індекси Мілера повідомлені Боде [47] і McEwen [51], в яких відстань між листами, $d_{IS} = c$. Тим не менш, деякі автори використовують різні визначення елементарної комірки, наприклад, що $d_{IS} = c / 3$ (наприклад, [52]). Таким чином, можна вважати, що в якості альтернативи $c_\alpha = 24$ Å.

Гідратовані β-$Ni(OH)_2$ матеріали дуже важливі для електрохімічних застосувань. Гідратована, електрохімічно активна форма матеріалу представляється як $[Ni(H_2O)_x](OH)_2$, де $0,1 \leq x \leq 0,4$ [53]. Молекули води слабо зв'язані з катіонами нікелю і не утворюють водневі зв'язки з гідроксидом гратки [54]. Одним із способів оцінки кількості гідратації є термогравіметричний аналіз (ТГА), що полягає в вимірюванні зміни маси зразка в процесі нагрівання. Для β-$Ni(OH)_2$ ТГА показав, що поверхнева вода може бути видалена при відносно низьких температурах, Т ≈353-363 К, а включена вода може бути повністю видалена при температурі Т ≈ 433 К [53, 54]. Термічна дегідратація зменшує зарядову ємність електродів на основі β-$Ni(OH)_2$ приблизно на 10-14% [54].

Матеріали α-$Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$ завжди гідратовані, тому що вода є невід'ємною складовою їх структури. ТГА показав, що проміжний шар води в α-$Ni(OH)_2$ видаляється лише при високій температурі, Т ≈513-573 К [53, 55]. Видалення міжшарової води може відбуватися разом з видаленням води від розкладання гідроксиду нікелю до NiO [53]. Це цілком відрізняється від поведінки β-$Ni(OH)_2$ матеріалів, які показують процес дегідратації при $T \approx 433$К від включеної води, а потім в дуже широкому діапазоні 443 К <Т <798 К від розкладання NiO. Крім того, втрата маси α-$Ni(OH)_2$ при дегідратації є значно більшою, ніж для β-фази. Включення інших аніонів в області між шарами $Ni(OH)_2$ також впливає на гідратацію. На додаток до води в цьому міжшаровому просторі, вода може зв’язуватись з граткою Ni, аналогічно до того, що спостерігається для гідратованого β-$Ni(OH)_2$ [53, 54]. ТГА показав, що невелика кількість слабо зв'язаної води може бути видалена

приблизно при 383 К. Це було віднесено до води, адсорбованої на поверхні, але може також походити від об'ємної гідратації атомів Ni [56].

Процес заряду електрода на основі гідроксиду нікелю в батареях відбувається одночасним видаленням двох протонів із гідроксиду і входженням в структуру катіонів лугу з утворенням фази β-NiOOH складу

$$Kt_xH_y \;\; NiO_2 \cdot mH_2O\,,$$

де m – число молекул міжшарової води, x – вміст катіонів електроліту, y – вміст протонів. Нікелати мають шарувату гексагональну структуру, яка складається із «основних» шарів в якості компонентів міжшарового простору і містить не тільки молекули води, але і катіони електроліту Kt^+.

При збільшенні глибини заряду збільшується ступінь окислення нікелю, зростає вміст катіонів лугу в міжшаровому просторі і, як наслідок, змінюється кристалічна структура гідроксиду нікелю (III). Утворюється фаза γ-NiOOH. Спільний аналіз інфрачервоних спектрів та комбінаційного розсіювання для гідроксидів нікелю (III) після їх електрохімічного окислення [57] дозволив встановити, що природа зв’язку протонів з кисневими шарами в них змінюється порівняно з гідроксидами нікелю (II). Так, в інфрачервоних і комбінаційних спектрах β-NiO_2H_{2-x} зі значенням x=0,82±0,02, тобто при збереженні більше 50 % протонів в структурі гідроксиду нікелю, характерні смуги для гідроксильних груп відсутні і в області валентних, і в області деформаційних коливань. Замість них в інфрачервоних і комбінаційних спектрах з’являються відповідно смуги при 550-660 $см^{-1}$ і 529 $см^{-1}$, що відповідають валентним коливанням зв’язків Ni-O, зміщених в більш високочастотну область від значень, характерних для β-$Ni(OH)_2$, у результаті підсилення поляризуючої дії йонів нікелю (III). Це вказує на те, що природа зв’язку протонів у кристалічній гратці гідроксиду нікелю (III) змінюється: з’являється йонний характер зв’язку протонів з шарами оксигену замість сильного ковалентного локального характеру зв’язку в OH-групах $Ni(OH)_2$.

Якщо пов’язати окисно-відновні процеси, що протікають на електроді, з процесами фазових перетворень, то трансформацію структури $Ni(OH)_2$ можна представити схемою (рис. 1.10) [58]. У розрядженому стані найбільш стійкою є фаза β-$Ni(OH)_2$ (рис. 1.10 а). У процесі заряду фаза β-$Ni(OH)_2$ переходить в β-NiOOH (рис. 1.10 б), характерну для Ni(III). При глибоких зарядах β-NiOOH перетворюється в фазу γ-NiOOH (рис. 1.10 в), у якій нікель частково оксилюється до Ni(IV). Розряд цієї фази до β-$Ni(OH)_2$ супроводжується утворенням нестійкого проміжного з’єднання α-$Ni(OH)_2$ (рис. 1.10 г).

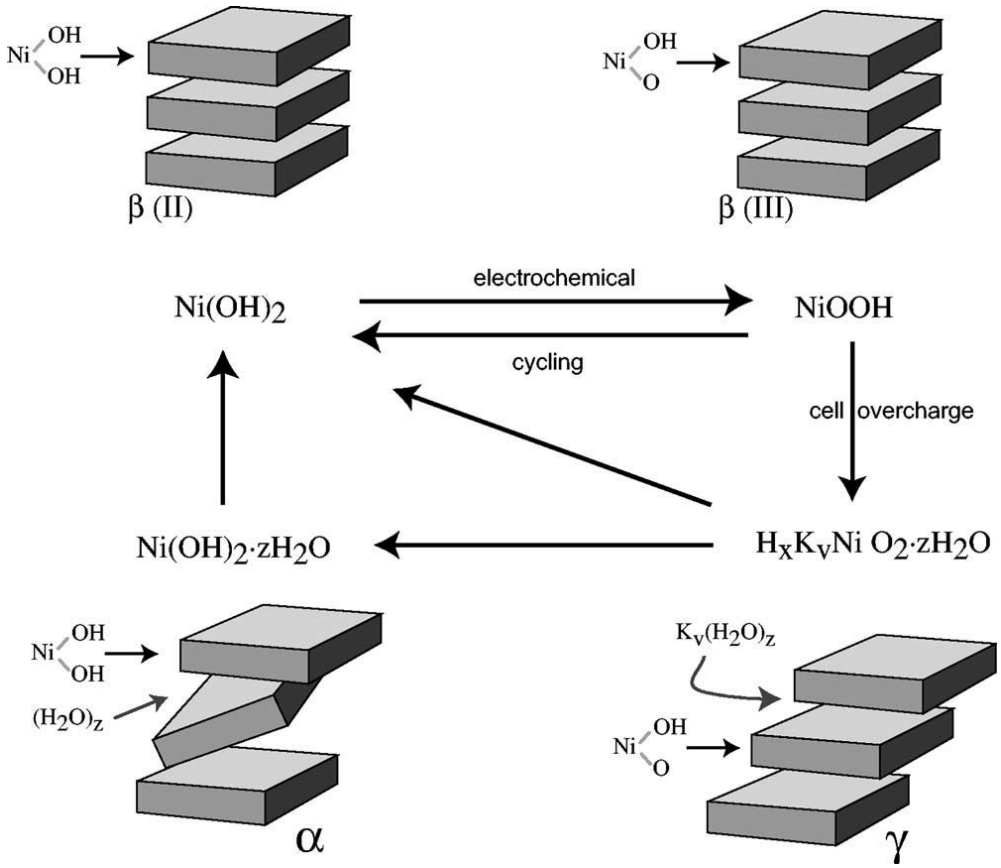


Рис. 1.10. Діаграма Боде, що демонструє різні форми Ni-гідроксиду і можливі фазові перетворення між ними [47]: а – β-$Ni(OH)_2$, б – β-NiOOH; в – γ-NiOOH; г – α-$Ni(OH)_2$

Анодний процес при заряді $Ni(OH)_2$ описують рівнянням:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e \qquad (1.12)$$

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^- \qquad (1.13)$$

Оскільки початкова фаза представляє собою модифікацію β-$Ni(OH)_2$, при заряді утворюється переважно β-NiOOH (метагідроксид нікелю (III)), який має ту ж гексагональну гратку з незначною зміною кристалографічних параметрів [58]. Катодний процес відновлення метагідроксиду нікелю (III) найбільш точно відображається рівнянням

$$NiOOH + H^+ + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 \qquad (1.14)$$

Механізм розряду за цією реакцією трактується як твердофазний. Він полягає в переході протона з води в гідроксид з подальшою дифузією від поверхні розділу фаз до центра зерна активної речовини.

На рис. 1.11 представлена заряд / розрядна крива для плівки товщиною 1,0 мкм при струмі 1 С. При напрузі 0,35 В відносно Ag / AgC1, протони з плівки починають дифундувати до межі плівка / електроліт, де вони з'єднуються з йонами гідроксилу з утворенням води. Заряд активного матеріалу триває, поки поверхнева концентрація протонів не стане рівна нулю, при цьому спостерігається різке зростання потенціалу. Окислення електроліту відбувається на другому плато відповідно до реакції:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^- \qquad (E^0=0.204 \text{ відносно Ag /AgCl}) \qquad (1.15)$$

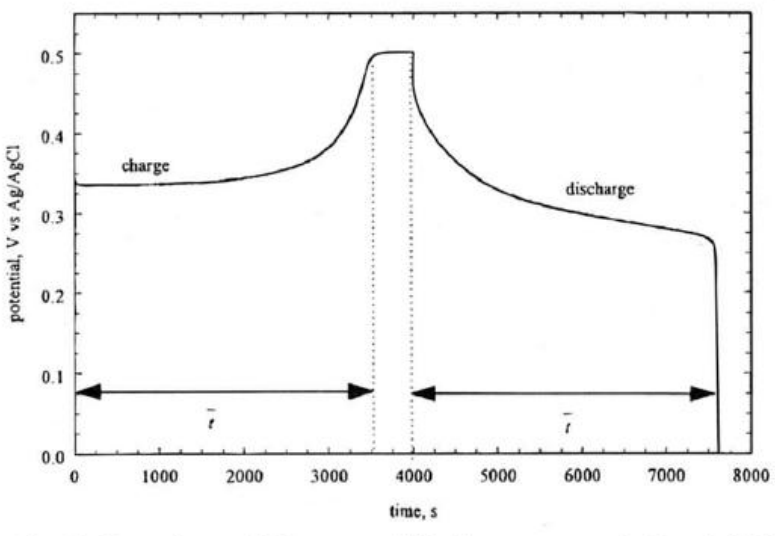


Рис. 1.11. Експериментальна заряд / розрядна крива в 3 М КОН при кімнатній температурі 1мкм плівки $Ni(OH)_2$ при густині струму 90,5 мкА/см^2 [59]

Час до повного заряду, t, визначається як час для досягнення потенціалу 0,5 В відносно Ag / AgCl (як зазначено на рис. 1.11). Під час розряду, протони починають дифундувати в плівку та інтеркалювати в міжшаровий простір нікелю при потенціалі приблизно 0,3 В відносно Ag / AgCl. Час до повного розряду, t, визначається як час для досягнення потенціалу 0 В відносно Ag / AgC1 [59].

Розповсюджена напівпровідникова теорія процесів на окисно-нікелевому електроді. Суть її полягає в тому, що гідроксид нікелю NiOOH розглядається як напівпровідник *p*-типу з електропровідністю, що зумовлена надлишком кисню відносно теорії стехіометричної кількості, згідно з якою кількісне співвідношення між реагуючими речовинами відображається цілими числами, що виконується для всіх газоподібних і рідких, а також для більшості твердих хімічних сполук. Тут також кисень розглядають як акцептор, тобто домішку, що активізує негативні йони. Це еквівалентно тому, що декілька йонів OH^- у гратці гідроксиду нікелю заміщено йонами O^{2-}, а така ж кількість йонів Ni^{2+} заміщена йонами Ni^{3+}.

Під час анодної поляризації протони з гратки $Ni(OH)_2$ переходять у розчин електроліту, де взаємодіють з йонами OH^-. При цьому у поверхневому шарі виникають протонні дефекти H^+, що обов’язково викликають утворення еквівалентної кількості йонів Ni^{3+}, тобто електронних дефектів. Рівняння зарядного процесу має такий вигляд:

$$H_{TP} + OH_P^- \rightarrow H_2O + H^+e^- \qquad (1.16)$$

Рух протонів з поверхневого шару у розчин викликає їх дифузію з глибини зерна на поверхню, що рівнозначне зворотному руху протонодефектів (йонів O^{2-}). У міру протікання процесу швидкість дифузії протонів стає меншою, ніж швидкість анодного процесу, і в поверхневому шарі зменшується концентрація протонів. У цьому випадку постійна швидкість процесу може підтримуватися тільки за умови безперервного збільшення потенціалу. Збільшення потенціалу призводить до початку переходів йонів OH^- з розчину електроліту і їх взаємодії з електронними

дефектами. Це відбувається, коли весь поверхневий шар зерна перетворився на NiO_2. Під час катодного процесу протони, навпаки, переходять з розчину в окисел і захоплюються протонними дефектами H^+. Рівняння розрядного процесу має вигляд:

$$H_2O + H^+e^- \rightarrow H_{TP} + OH_P^- \qquad (1.17)$$

Збільшення концентрації протонів у поверхневому шарі викликає їх дифузію у глибину зерна, це еквівалентно дифузії йонів O^{2-} на поверхню. У міру протікання процесу концентрація O^{2-} у поверхневому шарі зменшується, що викликає зниження потенціалу електрода. При повному перетворенні поверхневого шару в гідроксид нікелю $Ni(OH)_2$ відбувається різке падіння потенціалу, коли ще значна частина зерна не відновилася до $Ni(OH)_2$. Для збільшення електропровідності в активну масу додають вуглець, який не бере участі в хімічних реакціях. Як було сказано вище, гідроксид нікелю проводить струм, і під час анодної поляризації (заряді), окислення активної маси починається в місцях тісного контакту зі струмовідводом. У міру окислення гідрокисду нікелю електропровідність зерен активної маси збільшується і електрохімічний процес поступово охоплює все зерно. Під час розрядного процесу, в першу чергу, відбувається відновлення зовнішніх зерен. Утворення при цьому гідроксиду нікелю веде до різного збільшення перехідного опору між активною масою і струмовідводом. Роль вуглевого матеріалу тут полягає у зменшенні перехідного опору між активною масою і струмовідводом [60].

Таким чином, шарувата структура дихалькогенідів і гідроксидів перехідних металів та слабкі Ван-дер-Ваальсові зв’язки між шарами дозволяють інтеркалювати йони лужних металів, а створення композитів з вуглецевими наночастинками, нанотрубками, графеном призводить до збільшення провідності цих матеріалів та поєднання псевдоємнісних і ємнісних властивостей в одному матеріалі. Незважаючи на значний прогрес, досягнутий у створенні та модифікації нанокомпозитних матеріалів для

суперконденсаторних застосувань, є ще багато проблем, які потребують розв'язання.

1.3. Методи синтезу, структура та електрохімічні властивості композитів оксидів та гідроксидів перехідних металів на основі вуглецю

На сьогодні значні зусилля спрямовані на розробку всіх видів нанокомпозитних матеріалів, зокрема таких як змішані оксиди металів, провідні полімери змішані з оксидами металів, вуглецеві нанотрубки змішані з провідними полімерами або оксидами металів, і графен змішаний з оксидами металів або провідних полімерів. Вибір та виготовлення нанокомпозитних матеріалів для суперконденсаторів потребує врахування багатьох факторів, таких як вибір матеріалу, методів синтезу, параметрів процесу виготовлення, міжфазних характеристик, електропровідності, розміру нанокристалів, площі поверхні і т.д. [61].

Відомо, що композити вуглець / оксиди – гідроксиди, сульфіди деяких перехідних металів володіють кращими електрохімічними властивостями в порінянні з самими оксидами, сульфідами цих металів [62]. Для покращення електрохімічних характеристик з одиночних гексагональних нанопластин $Ni(OH)_2$ утворюють композити з активованим вуглецем [63] та вуглецевими нанотрубками. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) в композиті знижують агрегацію наночастинок $Ni(OH)_2$ і викликають рівномірний розподіл нанорозмірних $Ni(OH)_2$ частинок на зшитій, сітчастій ВНТ структурі [64].

Найбільш поширеними і найбільш вивченими методами отримання нанокомпозитів є механічні, механохімічні, золь-гель метод, ультразвукове диспергування частинок в розчинах, гідротермальні способи та метод хімічного осадження.

Простим методом отримання композитів є механохімічний синтез [63]. У роботі [65] приготовлено високооднорідний нанокомпозит MoO_3 / вуглець з використанням простої технології змішування в кульовому млині.

Для отримання композитів гідроксид нікелю / вуглець способом хімічного осадження [66-70] різну кількість активованого вуглецю додають в розчин нікелевої (II) солі ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ і т.д). Потім у вищевказаний розчин додають по краплі лужного розчину (NaOH, NH_4OH і т.д.). При досить високому pH, концентрація аніонів гідроксиду перевищує межу розчинності і формується $Ni(OH)_2$ у вигляді осаду:

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 \qquad (1.18)$$

Фаза і ступінь кристалічності продукту визначаються концентрацією розчину нікелевої (II) солі, лужного розчину (NaOH, NH_4OH і т.д.), температурою і рівнем pH розчину протягом осадження. Загалом, при кімнатній температурі формується осад α-$Ni(OH)_2$, а при вищих температурах осад є змішаної фази α / β - або чистий β-$Ni(OH)_2$ [56]. Було висловлено припущення, що в процесі осадження на початковому етапі завжди отримується α-$Ni(OH)_2$, але вихідний продукт швидко переходить в більш стабільну кристалічну β-фазу [71]. Формування чистого β-$Ni(OH)_2$ методом хімічного осадження зазвичай вимагає температури близької або вищої температури кипіння води. Вибір нікелевої (II) солі і лужного прекурсора також впливає на структуру матеріалу. Наприклад, підвищення лужності $Ni(NO_3)_2$ сечовиною при 363 К дає осад α-$Ni(OH)_2$, незважаючи на високу температуру [71]. Це відбувається завдяки включенню нітратів і ціанатних аніонів в міжшаровий простір під час осадження. Завдяки ретельному контролю умов експерименту можна також контролювати розмір кристалітів.

У композитах з мезопористим вуглецем [72], отриманах методом хімічного осадження макро-, мезопори, утворені з'єднанням між собою нанолусочок гідроксиду нікелю, забезпечують швидкі дифузійні канали для електроліту і виступають в якості йонно-буферних резервуарів для зниження дифузійної відстані до внутрішніх поверхонь. З іншого боку, мезопориста структура, яка, в основному, виникає з мезопористих стінок вуглецю, може забезпечити низькоопірні шляхи для йонів у пористу структуру. Крім того, мікропори, розташовані в стінці мезопор, як очікується, будуть найбільш

ефективними в формуванні ПЕШ. На рис. 1.12 показано СЕМ зображення чистого $Ni(OH)_2$ та його композиту з активованим вуглецем. Чітко видно, що чистий $Ni(OH)_2$ складається зі з'єднаних нанопластівців та аморфних частинок, в той час як гідроксид нікелю в композиті змінюється до однорідніших та більших агрегацій пластівців, вирощених на поверхні вуглецевих частинок. Завдяки такій структурі композиту авторам вдалось досягти значення питомої ємності 2570 Ф/г при густині струму 5 мА/см^2.

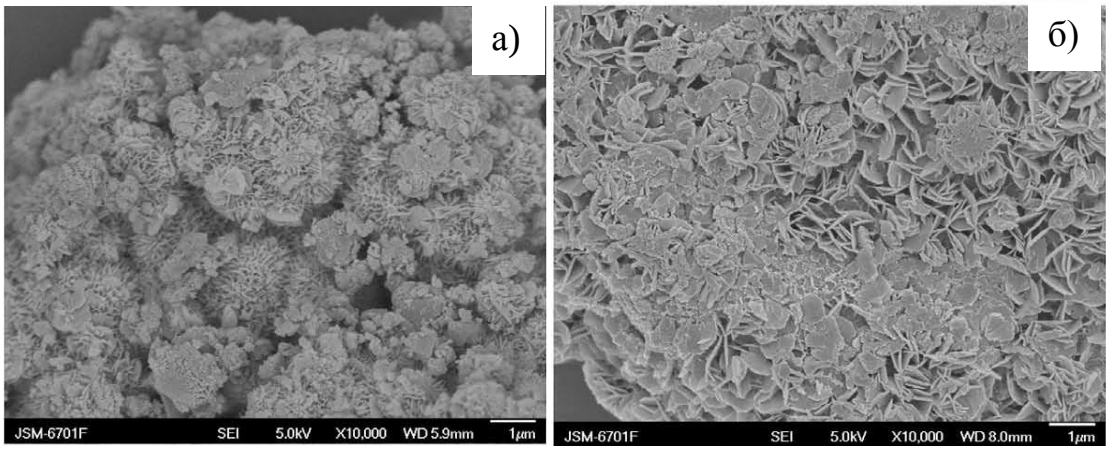


Рис. 1.12. СЕМ зображення чистого $Ni(OH)_2$ (а) та нанокомпозиту $Ni(OH)_2$/AB (вміст активованого вуглецю 15 %) (б), отриманих методом хімічного осадження [72]

У роботі [66] було показано, що осадження невеликої кількості гідроксиду нікелю на активоване вугілля може забезпечити високу питому ємність композитного електрода. Питома ємність при швидкості сканування 2 мВ/с становила 314 Ф/г, при масовому вмісту $Ni(OH)_2$ – 6%. Крім того, було встановлено, що при збільшенні $Ni(OH)_2$ до 10% мас., питома ємність майже не змінюється порівняно з чистим активованим вуглецем. Це може бути пов'язано зі втратою ємності ПЕШ вуглецю, збільшенні розміру часток $Ni(OH)_2$, агрегації $Ni(OH)_2$ та скороченні шляху для дифузії йонів.

Для осадження MoS_2 безпосередньо у водному розчині, в якості прекурсора застосовують тіомолібдат [73]. $(NH_4)_2MoS_4$ розчиняли у воді та додавали відповідну кількість $N_2H_4 \cdot H_2O$ з аміаком або розчином HCl (для корекції pH). Формування MoS_2 можливе в діапазоні pH=7-10. Занадто

низький рівень pH призводить до осадження аморфного MoS_3. З іншого боку, зразки, отримані при дуже високому pH містять деякі домішки MoO_2. Цей факт можна пояснити прогресуючим гідролізом $(NH_4)_2MoS_4$ до оксомолібдату, який реагує далі з гідразином, даючи MoO_2. Реакція дозволила отримати дуже короткі і випадковим чином орієнтовані смуги MoS_2 (рис. 1.13) Площа поверхні отриманих таким чином сульфідів становила від 100 до 150 $м^2/г$.

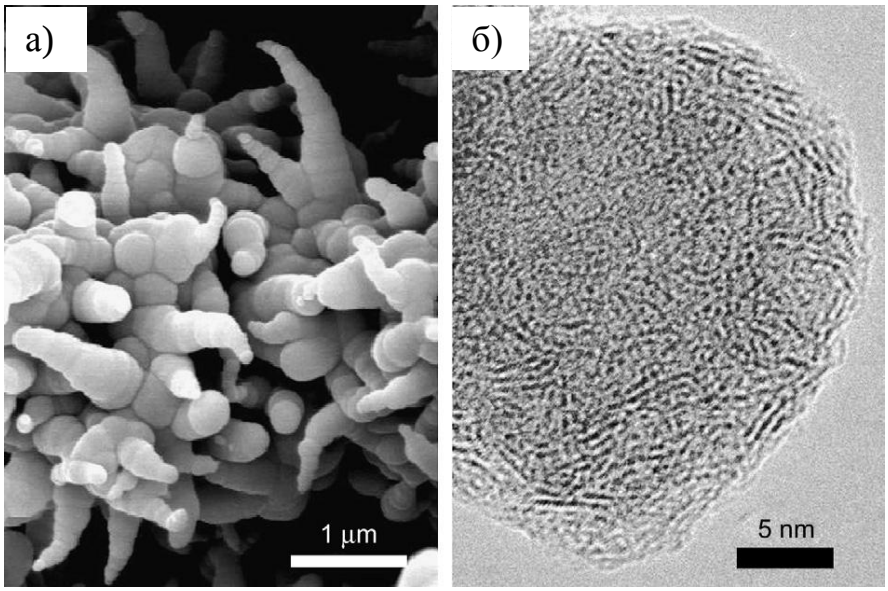


Рис. 1.13. СЕМ зображення MoS_2, отриманого у водному розчині при 363 К (а). ТЕМ зображення сферичного агломерату в висушеному зразку (б) [73]

Золь-гель метод включає кілька пов'язаних процедур синтезу. Вони завжди починаються з приготування золю, з подальшою обробкою, щоб отримати гель. Золь являє собою колоїдну суспензію з дуже дрібними частинками, з розміром, принаймні, в одному напрямку, від 1 нм до 1 мкм, в рідині. Золь $Ni(OH)_2$ може бути отриманий з хімічно осадженого порошку шляхом багаторазового промивання водою. Це утворює суспензію наночастинок. Гель утворюють ростом сітки у вигляді масиву цих дискретних колоїдних частинок, наприклад, шляхом центрифугування як показано на рис. 1.14 (а) [74].

Альтернативно, можна утворити тривимірну взаємопов'язану сітку одночасним гідролізом і поліконденсацією металоорганічного прекурсору.

Досить часто це прекурсори метал алкоксиду [74]. Наприклад, метатезіс (йонний обмін) може бути використаний для отримання нікелю етоксиду [75]

$$NiCl_2 + 2NaOCH_2CH_3 \rightarrow Ni\ \ OCH_2CH_3\ _2 + 2NaCl \qquad (1.19)$$

Гідролізом алкоксиду металу отримується гідроксид нікелю:

$$Ni\ \ OCH_2CH_3\ _2 + 2H_2O \rightarrow Ni\ \ OH\ _2 + 2HOCH_2CH_3 \qquad (1.20)$$

Гелеутворення може початись до завершення гідролізу (тобто золь і гель можуть існувати одночасно). Матеріал піддають старінню та сушать у навколишній атмосфері з отриманням ксерогелю з високою пористістю і високою питомою поверхнею. Крім того, гель може бути надкритично висушений для отримання аерогеля [75]. Золь-гель метод використовують для отримання α- і β-$Ni(OH)_2$ з різною густиною і пористістю як порошку так і тонкої плівки на підкладці. Приклад порожнистих мікросфер β-$Ni(OH)_2$, одержаних Zhang і Zeng [76] з використанням золь-гель методу, показаний на рис. 1.14 (б).

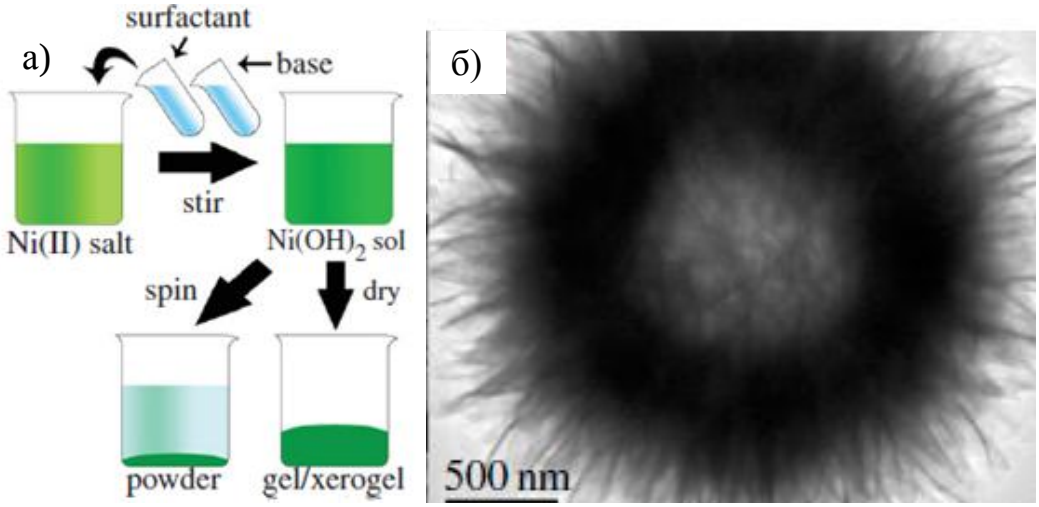


Рис. 1.14. Схематичне зображення золь-гель синтезу: розчин нікелевої (II) солі і поверхнево-активна речовина лугують з утворенням золю $Ni(OH)_2$. Золь обробляють (центрифугуванням або випаровуванням) з отриманням гелю (а) та ТЕМ зображення «кульбаби», порожнистої β-$Ni(OH)_2$ мікросфери отриманої золь-гель синтезом [76]

Гідротермальний спосіб є легким, шаблонним і поверхнево-вільним підходом до виготовлення наноматеріалів. Гідротермальні процеси

включають гетерогенну реакцію, яка відбувається у водному розчині при високій температурі і тиску. В результаті таких реакцій можна отримати матеріали з різними морфологічними властивостями, а саме наночастки, наносфери, нанотрубки, наностержні, нанопроволоки, нанопластини і т.п. З точки зору складу наноматеріалів, метод гідротермального синтезу може бути використаний для отримання майже всіх видів сучасних матеріалів, таких як метали, оксиди, напівпровідники, силікати, сульфіди, гідроксиди, титанати, вуглеці, а також наногібридні та нанокомпозитні структури.

У роботі [77] був використаний гідротермальний синтез для отримання нанокомпозиту гідроксид нікелю / впорядкований мезопористий вуглець ($Ni(OH)_2$-ВМВ). Характеристика отриманого матеріалу показує, що після входження наночастинок $Ni(OH)_2$ в мезопори, впорядкована мезоструктура нанокомпозиту залишається непошкодженою, а $Ni(OH)_2$ є електрохімічно доступним. Типову експериментальну методику описують таким чином: вуглець диспергують в розчині $Ni(NO_3)_2$ близько 12 год під ультразвуковим перемішуванням, а потім розчин аміаку і водний розчин NaOH додавали до суміші помішуючи до однорідності. Потім розчин переносили в тефлоновий автоклав з нержавіючої сталі, який нагрівали при 453 К протягом 48 год. Після реакції автоклав охолоджують і продукти промивають деіонізованою водою і абсолютним етанолом кілька разів. Кінцеві продукти сушать у вакуумі при 333 К протягом 12 год.

В роботі [78] автори гідротермально отримали гексагональний наноструктурований β-$Ni(OH)_2$ та його композити з вуглецевими нанотрубками. Питомі ємності становили 819 та 1882 Ф/г при швидкості скануванння 2 мВ/с відповідно.

Крім того, порошок $Ni(OH)_2$ отримують гідротермальним методом (рис. 1.15) з додаванням по краплях розчину NaOH в розчин $NiCl_2$, поки зелений розчин не стане безбарвним. Після фільтрування, промивання та сушіння, отриманий порошок змішують механічно з вуглецевою сажею [79].

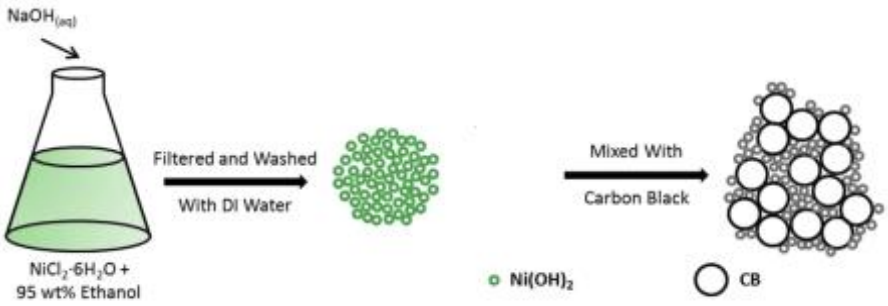


Рис. 1.15. Схематичне представлення гідротермічного синтезу $Ni(OH)_2$ / вуглецева сажа

Гідротермальний синтез може бути використаний для отримання нанорозмірних матеріалів $Ni(OH)_2$ з унікальною морфологією. Наприклад, можна приготувати мікрометрові агрегати «наноквітки», що складаються з нанолистів (рис. 1.16 а) [80, 81]. Морфологія зберігається коли наноквітки кальцинують, щоб отримати NiO [80], або піддають хімічному старінню для формування кристалічного β-$Ni(OH)_2$ [81]. Проте, тривале старіння може згладити наноквітки. Можна також синтезувати «нанострічки» (рис. 1.16 б).

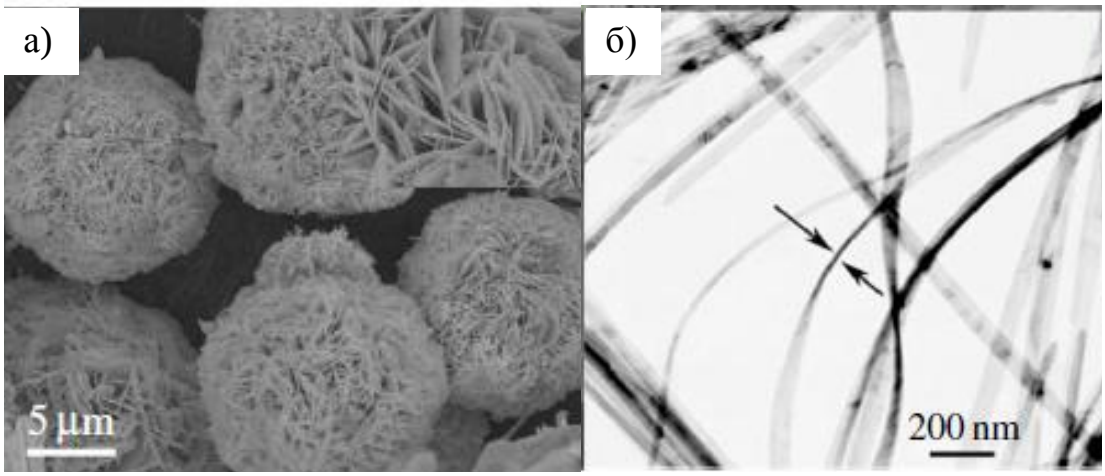
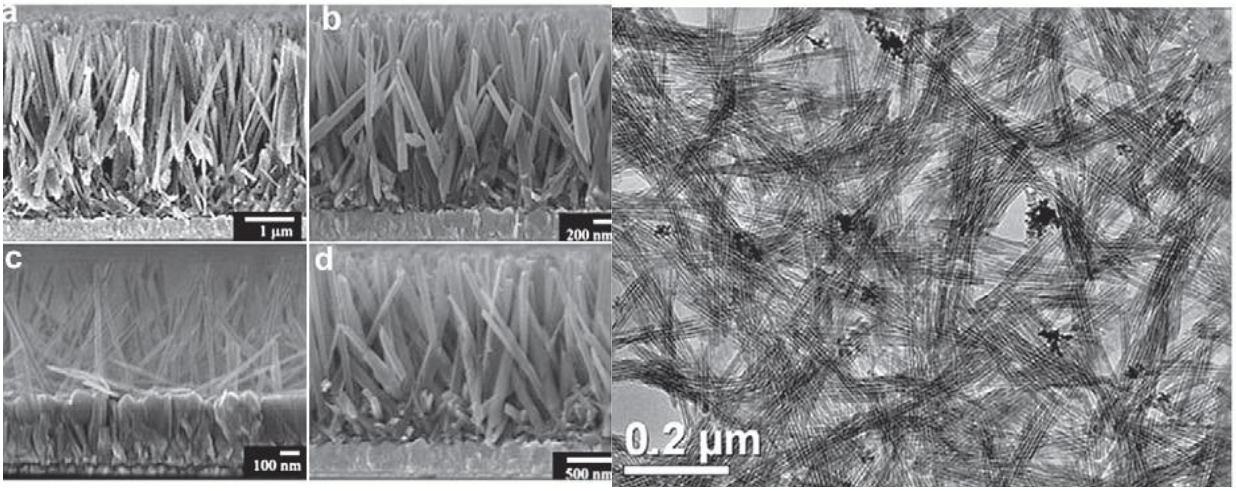


Рис. 1.16. (а) СЕМ зображення наноквітів β-$Ni(OH)_2$, отриманих гідротермальним синтезом. Вставка: збільшення показує, що наноквіти складаються з нанолистів [80]. (б) ТЕМ зображення нанолент α-$Ni(OH)_2$, отриманих гідротермальним синтезом. Стрічки товщиною 10-20 нм [82]

Liu та ін. гідротермальним методом виростили орієнтовані монокристалічні рутил-TiO_2 наностержневі плівки (рис. 1.17 а) на прозорих

провідних підкладках [83]. Їх результати показують, що параметри росту, включають час росту, температуру росту, початкову концентрацію реагентів, кислотність і типи добавок, які можуть бути селективно обрані для підготовки наностержневих плівок TiO_2 з необхідною довжиною та густиною. Wang і ін. синтезували рівномірні MoO_3 одношарові нанотрубки (рис. 1.17 б) за допомогою гідротермального методу в пристуності тіолу [84].



(а) (б)

Рис. 1.17. Наностержні TiO_2 (а) [83] та одношарові нанотрубки MoO_3 (б) [84]

Гідротермальний синтез дає змогу отримати також сульфід молібдену з оригінальною морфологією. Так, в роботі [85] отримали MoS_2 за допомогою гідротермальної реакції тіомолібдату амонію. Температура реакції і кислотність реакційної суміші є ключовими параметрами, які визначають властивості отриманих матеріалів. Змінюючи ці параметри, можна отримати чисті фази голчастих кристалів $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ або високодисперсний MoS_2 з дуже довгими шарами. Площа поверхні отриманого MoS_2 становила 80-100 $м^2/г$.

В роботі [86] в результаті гідротермального синтезу отримали MoS_2 нанодроти. Автори стверджують, що MoS_2 нанодроти діаметром 4 нм і довжиною 50 нм отримали з використанням MoO_3 і Na_2S в якості прекурсорів в 4 М розчині HCl при 533 К. Отриманий MoS_2 мав площу поверхні згідно теорії БЕТ від 107 $м^2$ / г.

Гідротермальний синтез MoS_2 і вплив тиску на кристалізацію були вивчені Peng та ін. [87]. У цій роботі молібдат амонію $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, елементна сірка та моногідрат гідразину взаємодіють в автоклаві при 443-473 К протягом часу реакції від 72 год до 30 днів. Морфологія була аналогічна до представленої на рис. 1.18.

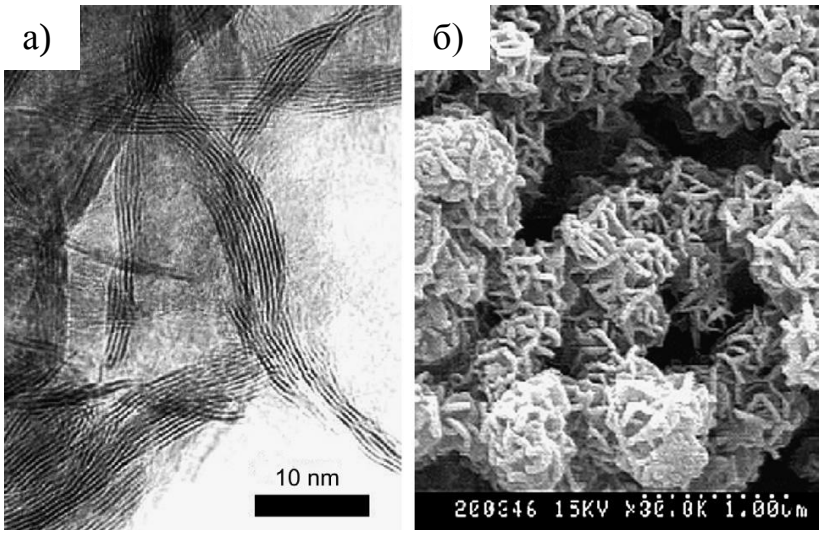


Рис. 1.18. (а) ТЕМ зображення шарів MoS_2, отриманих шляхом гідротермального розкладу тіомолібдату амонію. (б) СЕМ-зображення того ж зразка. Умови підготовки близькі до тих, які описані в роботі [85]

Однорідні частинки MoS_2 з безладно складеними шарами отримали в роботі [88]. MoS_2 частки однакового розміру (близько 70 нм), що складались з випадкових і вільно укладених шарів були синтезовані з розчину гідразину з $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ як прекурсора при температурі 453 К протягом 16 год.

Tian і ін. [89] повідомили про синтез MoS_2 нанотрубок і наностержнів при 453 К. Приготування включало реакцію MoO_3 з KSCN при 433, 453, 473 і 493 К. Отриманий MoS_2 мав трубчасту і стрижневу морфологію мікронного розміру, зі стінками, утвореними листами MoS_2. Великий розмір стрижнів і їх складна морфологія дозволяють припустити, що реакція включала розчинення оксиду і дифузію розчинених частинок (ймовірно молібдата MoO_4^{2-}), де вони вступають в реакцію з отриманням сульфіду.

Автори роботи [90] отримали в результаті гідротермального синтезу нанокомпозит дисульфід молібдену / відновлений оксид графену з

використанням гептамолібдату амонію і тіосечовини як джерела сірки. При застосуванні в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів, даний нанокомпозит демонструє високу питому ємність 253 Ф / г при струму 1 А/г.

Hu та ін. [91] отримали гідротермальним методом пористі трубчасті нанокомпозити C / MoS_2 з використанням глюкози, $(NH_4)_2MoS_4$ та анодного оксиду алюмінію (ААО) в якості матриці. Такі нанокомпозити були використані в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів та демонстрували питому ємність 210 Ф/г при густині струму 1 А/г з високою кулонівською ефективністю протягом 1000 циклів.

Отже, гібридні системи можуть виступати привабливою альтернативою традиційним псевдоконденсаторам та електрохімічним конденсаторам з подвійним електричним шаром, шляхом об'єднання в одній комірці як джерела енергії так і джерела живлення, а підбір електродних матеріалів та умов синтезу забезпечить необхідні структурні, фізико-хімічні та електрохімічні властивості цих матеріалів.

Висновки І розділу

1. Здійснено класифікацію основних експлуатаційних характеристик пристроїв генерування та накопичення електричної енергії. Описано основні механізми формування ПЕШ та виникнення псевдоємності.
2. Проаналізовано кристалічну структуру, фізико-хімічні та електрохімічні властивості сульфідів, оксидів та гідроксидів перехідних металів, встановлено причини, які дозволяють підвищити питомі ємності цих матеріалів.
3. Узагальненно літературні дані, показано, що найбільш поширеними і найбільш вивченими методами отримання нанокомпозитів є механічні, механохімічні, золь-гель метод, ультразвукове диспергування частинок в розчинах, гідротермальні способи та метод хімічного осадження.
4. Із аналізу літературних даних зроблено висновок про необхідність пошуку електродних матеріалів для пристроїв генерування, збереження та перетворення енергії нового покоління, які б володіли відповідною сукупністю фізико-хімічних властивостей, необхідних для їх оптимального функціонування.

РОЗДІЛ ІІ
МЕТОДИ ОТРИМАННЯ, МОДИФІКАЦІЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Синтез та модифікація композитів на основі $Ni(OH)_2$, MoS_2 та активованого вуглецю

Активований вуглець отримували із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації калій гідроксидом. Вихідною сировиною були сухі абрикосові кісточки, подрібнені до фракції 0,25-1 мм, карбонізація яких проводилась в закритій печі при температурі 400-420 ºС з швидкістю нагріву 10 ºС/хв. Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався до фракції 200-250 мкм і змішувався з гідроксидом калію та водою. Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1-2 годин, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 ºС. Сухий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргоновій атмосфері до 850-920 ºС при швидкості нагріву 10 ºС/хв і витримували при даній температурі впродовж 20 хв. Після охолодження отриманий матеріал промивався в 5 % водному розчині HCl та дистильованій воді до нейтрального pH і висушувався при 90 ºС до постійної маси [92].

У дослідженнях використовувався як комерційний $Ni(OH)_2$ так і синтезований за гідротермальною методикою [93].

Композити $Ni(OH)_2$/C ми отримували двома способами:

1) механохімічне змішування вихідних речовин;

2) гідротермальний синтез.

Для механохімічного диспергування використовують різні типи млинів:

– з низькою швидкістю навантаження, руйнуванням матеріалу, що диспергується, за допомогою стиснення (шарові, стрижневі, відцентрові тощо);

– з середньою швидкістю навантаження, руйнуванням матеріалу, що диспергується за допомогою стисненого удару (вібрацій, центрально-планетарні, магнітно-вихрові тощо);

– з високою швидкістю навантаження, що подрібнюють матеріал переважно вільним ударом (ударні, струменеві, дезінтегратори тощо).

Найбільш високонапруженими подрібнювальними апаратами є планетарні та диференційні планетарні млини, що можуть здійснювати термостатування, проводити подрібнення в різних середовищах і в широкому діапазоні температур (100…1000 К).

Кульовий млин являє собою сталевий циліндричний барабан, всередині якого знаходяться розмельні тіла, сталеві або твердосплавні шари. У ході обертання млина розмельні тіла піднімаються по барабану в напрямку обертання доти, доки сила тяжіння не перевершить суму всіх інших сил, що діють на тіло. Після досягнення критичної висоти розмельні тіла скочуються вниз і подрібнюють матеріал, стираючи його об поверхню барабана чи інших шарів, або, подрібнюючи матеріал ударами при падінні. Швидкість обертання млина, кількість розмельних тіл і їхня форма, маса матеріалу, завантаженого на подрібнення, тривалість і середовище розмелювання визначають інтенсивність і механізм розмелювання.

Механохімічний синтез з вмістом вуглецю у композиті 10, 30, 50, 70 та 90 % проводився за допомогою кульового млина Pulverisette 6, частота обертапння якого до 650 об/хв., тривалість подрібнення 4 хв.

Гідротермальний синтез гідроксиду нікелю проводився шляхом розчинення 0,626 г гексагідрату нітрату нікелю $Ni(NO_3)_2$ та 2,584 г сечовини (карбамід $CO(NH_2)_2$) у 100 мл дистильованої води та перемішуванням магнітною мішалкою до утворення прозорого розчину блакитного кольору. Розчин поміщали в автоклав з тефлоновим покриттям та витримували при температурі 90 °С протягом 5 год. Отриманий в результаті синтезу осад промивали кілька разів дистильованою водою і етанолом, та після центрифугування сушили при 60 °С протягом 12 год. Гідротермальний

синтез композиту $Ni(OH)_2/C$ проводили аналогічно, попередньо диспергувавши 60 мг вуглецю в 100 мл дистильованої води ультразвуком протягом 2 год.

В результаті гідротермального синтезу відбуваються наступні реакції:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \quad (2.1)$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH^{4+} + OH^- \quad (2.2)$$

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-} \quad (2.3)$$

$$CO(NH_2)_2 \rightarrow NCO^- + NH_4^+ \quad (2.4)$$

$$Ni^{2+} + yNH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow [Ni(NH_3)\,y]^{2+} + yH_2O \quad (2.5)$$

$$[Ni(NH_3)_y]^{2+}\, yOH^- \leftrightarrow [Ni(OH)_y]^{(y-2)^-} + yNH_3 \quad (2.6)$$

$$[Ni(OH)_y]^{(y-2)^-} \rightarrow Ni(OH)_2 \downarrow + H_2O \quad (2.7)$$

Згідно реакції (2.1) термічне розкладання сечовини відбувається при нагріванні до 100 ^oC з подальшим утворенням NH_3 і CO_2. Згідно реакції (2.2) і (2.3) йони OH^- і CO_3^{2-} отримуються в результаті гідролізу. Крім того отримується побічний продукт NCO^- шляхом гідролізу сечовини згідно реакції (2.4).

При гідротермальному способі отримання композиту на основі вуглецю, йони Ni^{2+} в дисперсії адсорбуються на вуглецевих частинках завдяки електростатичним силам. NH_3, отриманий з сечовини, реагує з йонами Ni^{2+} з утворенням комплексів по реакції (2.5). На цьому етапі поверхня вуглецю, насичена йонами Ni^{2+}, служитиме в якості гетерогенного центру зародкоутворення для подальшого анізотропного росту $Ni(OH)_2$ (2.6-2.7).

Композити, отримані механохімічним змішуванням піддавали впливу ультразвуку та лазерного опромінення.

Високогенераційне перемелювання здійснювалось протягом 25 хв за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А, діапазон робочих частот 20-25 кГц.

У даному дослідженні використано лазер на ітрій-алюмінієвому ґранаті з неодимом (*YAG:Nd*$^{3+}$), що випромінює в ближній інфрачервоній області спектру (1,06 мкм) і працює в режимі модульованої добротності [94].

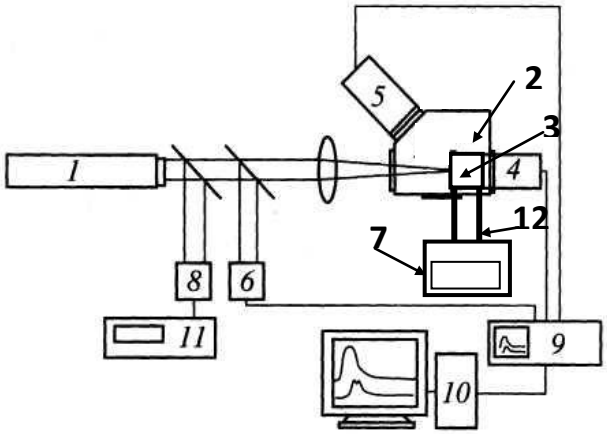


Рис. 2.1. Схема експериментальної установки: 1 – YAG:Nd-лазер, 2 – прозора для лазерного променя кювета, 3 – зразок, 4,5 – фотопомножувачі, 6 – фотоприймач, 7 – ультразвуковий генератор, 8 – вимірювач енергії, 9 – цифровий осцилограф, 10 – персональний комп'ютер, 11 – імпульсний вольтметр, 12 – підвідні стержні

Опромінення композитів здійснювали імпульсами YAG: Nd лазера за схемою, зображеною на рис. 2.1. Зразок 3 поміщався в кварцову кювету 2, яка за допомогою підвідних стержнів 12 була приєднана до звукового генератора 7. Завдяки звуковому генератору порошок в кюветі перемішувався, що забезпечувало рівномірне опромінення всіх частинок. Контроль енергії в імпульсі лазера здійснювався за допомогою вимірювача енергії 8. Тривалість імпульсу становила 15 нс, енергія імпульсу 0,01 Дж/см^2, частота слідування імпульсів 28 Гц, тривалість опромінення 1, 2 та 3 хв.

2.2. Встановлення впливу умов синтезу на структуру композитів Х-променевим дифрактометричним аналізом

У методі Х-променевого дифрактометричного аналізу, який ґрунтується на явищі дифракції Х-променів на кристалічній ґратці,

застосовується випромінювання з довжиною хвилі порядку величини міжатомних відстаней в кристалі. Якщо будь-яка точка (вузол) кристалічної решітки здатна розсіювати Х-випромінювання, то при певних умовах між хвилями, розсіяними окремими електронами, за рахунок різниці фаз, виникає сумарна амплітуда розсіювання атомами. Для знаходження умов виникнення дифракційних максимумів кристал можна представити сукупністю паралельних, рівновіддалених одна від одної атомних площин, орієнтація яких в кристалі задається індексами (hkl). Хвилі, відбиті різними площинами (рис. 2.2) інтерферують [95].

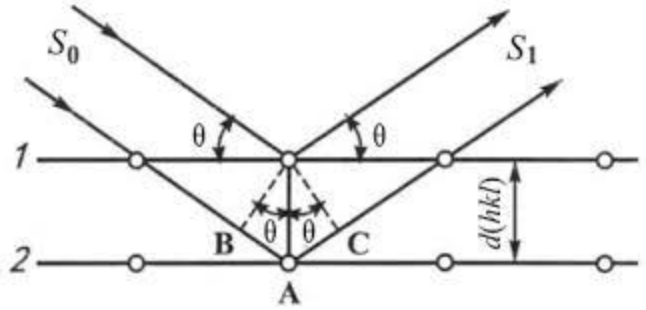


Рис. 2.2. Схема відбивання Х-променів від атомних площин

Умовою дифракції Х-променів на кристалічній гратці є умова Вульфа-Брегга:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \tag{2.8}$$

де d – відстань між сусідніми кристалографічними площинами, атоми яких взаємодіють з Х-променями; θ – кут під яким спостерігається дифракція; n – порядок дифракційного максимуму; λ – довжина хвилі монохроматичних Х-променів, що падають на кристал.

Для порошків нанокомпозитів з різним чином орієнтованими кристаликами, при взаємодії з ними монохроматичних Х-променів, завжди знайдеться для кожного сорту площин певне число кристаликів, що потрапили у «відбиваюче» положення. У цьому випадку під кутом θ буде спостерігатися дифракційний максимум для даного сорту площин. Кутове положення максимумів буде визначатися значенням d, а останнє – геометрією кристалічної гратки.

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

$$I_{HKL} = C \cdot L(\theta) \cdot |F_{HKL}|^2 \cdot P_{HKL} \cdot e^{-2M} \cdot A(\theta) \quad (2.9)$$

де C – загальний для всіх ліній дифрактограми множник, що залежить від довжини хвилі випромінювання; $|F_{HKL}|^2$ - структурний фактор

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{N} f_i e^{2\pi i(Hx_i + Ky_i + Lz_i)} \quad (2.10)$$

f_j – атомна амплітуда розсіювання, яка залежить від порядкового номера елемента; x_i, y_i, z_i – координати базисних атомів; P_{HKL} – фактор повторюваності, що враховує число еквівалентних площин, що дають одну і ту ж дифракційну лінію, залежить від типу кристалічної решітки і сорту площин; e^{-2M} – температурний фактор; A(θ) – фактор поглинання, що залежить від досліджуваної речовини, довжини хвилі і методу зйомки [96].

Якісний Х-променевий фазовий аналіз полягає в ідентифікації кристалічних фаз на основі притаманних їм значень міжплощинних відстаней $d_{(hkl)}$ і відповідних інтенсивностей ліній $I_{(hkl)}$ рентгенівського спектра.

В основі Х-променевого фазового аналізу лежать наступні принципи:

- порошкова дифракційна картина є індивідуальною характеристикою кристалічної речовини;
- кожна кристалічна фаза дає завжди однаковий дифракційний спектр, що характеризується набором міжплощинних відстаней $d_{(hkl)}$ і відповідних інтенсивностей ліній $I_{(hkl)}$, властивим тільки даній кристалічній фазі;
- Х-променевий дифракційний спектр від суміші індивідуальних фаз є суперпозицією їх дифракційних спектрів;
- за дифракційним спектром суміші можлива кількісна оцінка співвідношення кристалічних фаз, присутніх в досліджуваному зразку.

Співвідношення інтенсивностей присутніх в певному зразку кристалічних фаз пропорційне вмісту фаз в ньому.

Визначення фазового складу сумішей ускладнюється тим, що одна і та ж лінія на дифрактограмі може належати одночасно кільком фазам. Причому найбільш чітко проявляються лінії тих компонентів суміші, які складають її основну масу. Тому визначення фазового складу починають з ідентифікації основної фази. Для цього на дифрактограмі виділяють найінтенсивнішу лінію. Було прийнято, що дві лінії збігаються, якщо відповідні їм значення $d_{(hkl)}$ відрізняються один від одного не більш ніж на 0.03 Å.

Для встановлення типу фаз, присутніх у досліджуваній системі, з загального ряду отриманих значень міжплощинних відстаней $d_{(hkl)}$ слід виділити ряди, характерні для кожної з фаз системи окремо, шляхом зіставлення їх з табличними значеннями. При цьому повинна зберігатися пропорційність інтенсивностей відповідних ліній (табличних і аналізованих для кожної фази). Якщо ж пропорційність десь порушується, то це дає підставу припустити можливість накладення ліній різних фаз, що трапляється досить часто. На величину інтенсивності впливають також статистичні флуктуації, викликані великими кристалітами, текстура зразка, дрейф апарату і лічильника, абсорбційний фактор. Процедура фазового аналізу вважається закінченою, якщо лишаються неідентифікованими не більше 2 - 3 ліній [95].

При розмірах кристалітів порядку 100-1500 Å використовується метод вимірювання уширения інтерференційних ліній. Метод дозволяє визначити не тільки розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), але й оцінити величину мікродеформацій гратки. У загальному випадку ширина і форма ліній визначається двома групами факторів: фізичних і геометричних. Уширення ліній, обумовлене розміром кристалітів та їх дробленням на дрібні, розорієнтованість один відносно одного блоків, мікродеформацій кристалітів, наявністю дефектів упаковки в кристалітах, називають фізичним уширением і позначають β. Геометричні умови реєстрації дифрактограми –

збіжність та розбіжність первинного пучка, розміри і розташування щілин, власна ширина спектральної лінії характеристичного випромінювання визначають геометричне або інструментальне уширення [96].

Розмір ОКР може бути розрахований за формулою Дебая-Шерера (2.11):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (2.11)$$

де k = 0,9λ, де λ довжина хвилі Cu-K_α випромінювання, β - повна ширина на половині максимуму, θ – кут, що відповідає максимальному піку інтенсивності на дифрактограмі [98].

Х-променеві дифрактометричні дослідження проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у Cu-$K_{\alpha 1}$ випромінюванні.

2.3. Дослідження композитів на предмет структурних і фазових перетворень термогравіметричним та диференціально-термічним аналізом

Термографія, або термічний аналіз, є одним з найпоширеніших методів дослідження фазового складу матеріалів. За допомогою термографії вивчають склад матеріалів, визначають температуру, при якій відбуваються фізико-хімічні перетворення [99].

Термографія ґрунтується на наступних явищах:

– зміні ентальпії речовини при нагріванні (метод диференціального термічного аналізу (ДТА));

– зміні маси речовини при нагріванні (метод термогравіметрії (ТГ));

Метод ДТА полягає в тому, що в ході тривалого нагрівання аналізованого матеріалу вимірюють його ентальпію. Для цього температуру зразка під час нагрівання порівнюють з температурою еталона – речовини, температура якої практично збігається з температурою пічки.

Якщо зразок аналізованого матеріалу помістити в піч і нагрівати його з сталою швидкістю, тобто в лінійному режимі, то теплота, що передається від

печі, викличе підвищення температури зразка лише в тому випадку, коли в зразку не відбувається ніяких фізичних або хімічних перетворень. Якщо при деяких значеннях температури в зразку почнуться фазові перетворення або хімічні реакції, які супроводжуються поглинанням тепла, тобто ендотермічні процеси, то тепло, що підводиться від печі, буде витрачатися на перебіг цих процесів, зразок буде нагріватися повільніше пічного простору. В іншому випадку, коли при деяких значеннях температури в зразку відбуваються перетворення, які супроводжуються виділенням тепла (екзотермічні процеси), то відбудеться додатковий розігрів зразка, і його температура буде вище температури пічного простору до тих пір, поки не завершиться екзотермічне перетворення.

Ендотермічні ефекти, що спостерігаються при нагріванні, можуть спричинятися такими фізичними явищами як плавленням, випаровуванням, зміною кристалічної структури, хімічними реакціями дегідратації, дисоціації. Перетворення, які при нагріванні супроводжуються екзотермічними ефектами, зустрічаються значно рідше: це процеси окислення і деякі структурні перетворення [99].

Крива ДТА дозволяє виявити навіть найменші термічні ефекти, але сама по собі вона не дозволяє визначити температури відповідних процесів, тому диференціальну форму запису завжди комбінують з простою, тобто записують одночасно дві кривих: Т – для визначення температури перетворення і ДТА – для підвищення чутливості методу [100].

Оскільки більшість хімічних перетворень при нагріванні супроводжується зміною маси, цінну інформацію можна отримати, якщо в процесі лінійного збільшення температури зразок зважувати. Цей принцип покладений в основу термогравіметричного аналізу (ТГА). Крива втрати маси від температури має вигляд плато, горизонтальна ділянка свідчить про стійкість хімічної сполуки у даному температурному інтервалі і відсутність хімічних перетворень (при цьому фізичні перетворення не виключаються); вертикальна лінія на кривій свідчить про хімічний розклад матеріалу. Проте,

крива ТГ не дозволяє точно визначити температуру розкладу (справжню температуру хімічної реакції), а дає лише наближену інформацію про початок і кінець цього процесу. Температуру хімічної реакції можна з високою точністю визначити, якщо користуватися диференціальною формою запису, що показує швидкість зміни маси зразка (dm/dt) від часу нагрівання t. Кожен пік на диференціальній кривій відповідає максимальній швидкості зміни маси, тобто істинній температурі хімічної реакції. Проектуючи на криву Т відповідні точки основних кривих (ДТА, ТГ, ДТГ), можна знайти температури фазових перетворень і хімічних реакцій аналізованого матеріалу.

Для встановлення залежності втрати маси і тепла від температури для досліджуваних зразків у нашій роботі використовувався синхронний термічний аналізатор STA 449 F3 Jupiter. Даний прилад може працювати від -150 °С до 2000 °С при використанні різних сенсорів і печей.

ДТА проводять за допомогою трьох термопар. Однією з термопар вимірюють температуру печі, а двома іншими термопарами, які включені назустріч одна одній, вимірюється різниця температур між пічкою і досліджуваним зразком за допомогою чутливого гальванометра.

В ході експерименту досліджувану речовину масою 2-3 г поміщали в тиглі. Тигель нагрівався в електропечі зі швидкістю 10 К/хв. Експеримент проводили в інтервалі температур 300 – 1200 К. Як еталон використовувався порошкоподібний Al_2O_3. За допомогою термогравіметричних кривих визначали ступінь зміни маси досліджуваних речовин. Відносна середньоквадратична похибка при визначенні втрати маси в заданому температурному інтервалі не перевищувала 1 %.

2.4. Застосування комбінаційного розсіювання світла для дослідження електродних матеріалів

Комбінаційне розсіяння світла (КРС) — непружне розсіювання світла, при якому частота розсіяної хвилі змінюється на величину частоти власних

коливань молекули. В результаті частота розсіяного світла може як зменшуватись (при цьому енергія переходить від світла до речовини – стоксове розсіяння), так і збільшуватись (при цьому енергія переходить від речовини до світла – антистоксове розсіювання). Пружне розсіювання світла називається релеївським (РРС). Воно є переважаючим: в середньому, тільки один фотон із десяти мільйонів розсіюється непружно. При релеївському розсіянні частота розсіяного світла рівна частоті падаючого.

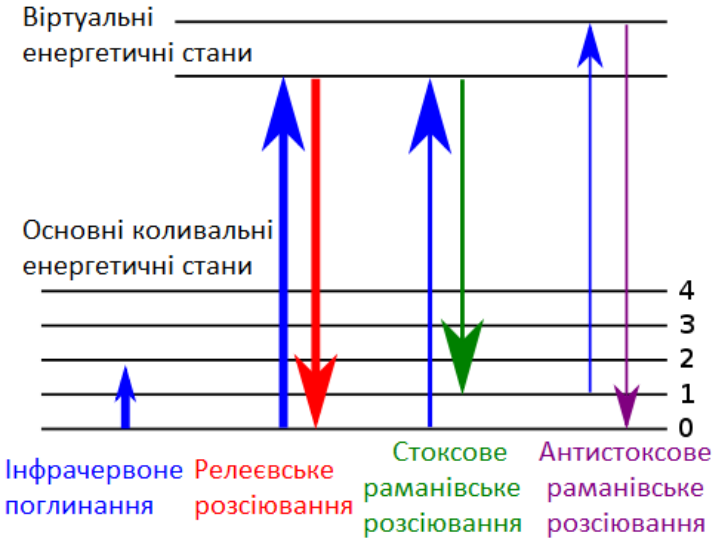


Рис. 2.3. Діаграма енергетичних станів молекули при збудженні лазерним випромінюванням

При релеївському розсіюванні молекула поглинає фотон із нульового коливного рівня, і на нього ж переходить після випромінювання. При стоксовому розсіюванні молекула поглинає фотон із нульового коливного рівня, але після випромінювання переходить на перший, поглинаючи частину енергії фотона. Навпаки, при антистоксовому розсіюванні молекула поглинає фотон із першого коливного рівня, а після випромінювання переходить на нульовий, віддаючи частину своєї енергії випромінюючому фотону (рис. 2.3).

В стані теплової рівноваги заселеність коливних рівнів підлягає розподілу Больцмана, тобто заселеність вищих рівнів зменшується за експоненціальним законом. Відповідно, перший рівень заселений в меншій степені, ніж нульовий, що призводить до меншої інтенсивності анти-

стоксових ліній в спектрі комбінаційного розсіювання по відношенню до інтенсивностей стоксових ліній.

Як правило, під спектром КРС розуміють його найінтенсивнішу стоксову частину. За «нуль» приймають частоту релеївського розсіювання (тобто частоиу джерела випромінювання), а частоту ліній в спектрі обчислюють вирахуванням частоти стоксової лінії із частоти релеївського випромінювання [102].

У роботі спектри КРС досліджуваних матеріалів збуджувалися випромінюванням Ar+/Kr+ лазера із довжиною хвилі 488,0 нм і реєструвалися при кімнатній температурі в геометрії зворотного розсіювання за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T-64000, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus BX41 (для фокусування випромінювання використовувався об’єктив ×100 з кількісною апертурою 0,09). При вимірюваннях спектрів КРС лазерне випромінювання фокусувалося в пляму діаметром менше 1 мкм, а його потужність змінювалася в межах $0{,}25 \div 25$ мВт. Похибка визначення частотного положення фононної лінії не перевищувала 0,15 $см^{-1}$.

2.5. Електрохімічні дослідження з використанням двох- та трьохелектродних комірок

Для досліджень електрохімічної поведінки $Ni(OH)_2$, MoS_2 та їх композитів з вуглецем у водних електролітах використовували трьохелектродну комірку. В якості робочих електродів були досліджувані матеріали, допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння був хлор-срібний електрод Ag / AgCl, який поміщався в 3,5 М водний розчин KCl та з’єднувався з робочим за допомогою агар-агарового сольового містка (рис. 2.4).

Дослідження в трьохелектродній комірці дають інформацію про окислення / відновлення, оборотність, опір досліджуваних матеріалів. Протягом експерименту потенціал між робочим та електродом порівняння

змінюється. Для того, щоб отримати найбільш точну інформацію, ми пропускаємо струм через третій допоміжний електрод, щоб повернути потенціал до початкового значення. Саме цей струм ми вимірюємо і ця зміна в струмі відображає зміну потенціалу. Допоміжний електрод є окисно-відновним електродом, тому що він складається з інертного провідника (платина, золото, графіт тощо), зануреного в розчин, де є окислена та відновлена форми однієї і тієї самої речовини, наприклад, в нашому випадку Ni^{2+} та Ni^{3+}. Йони Ni^{3+} відновлюються до йонів Ni^{2+} за рахунок електронів, одержаних від платини. Сольовий місток застосовують для підтримки електронейтральності по всій комірці. Він забезпечує рух електронів від анода до катода. Внаслідок чого негативний заряд буде накопичуватись на катоді, а позитивний заряд на аноді. Цей заряд протидіятиме потоку електронів (струм від анода до катода), і в деякий момент електронний потік припиниться. Щоб не допустити цього, використовуються сольові містки.

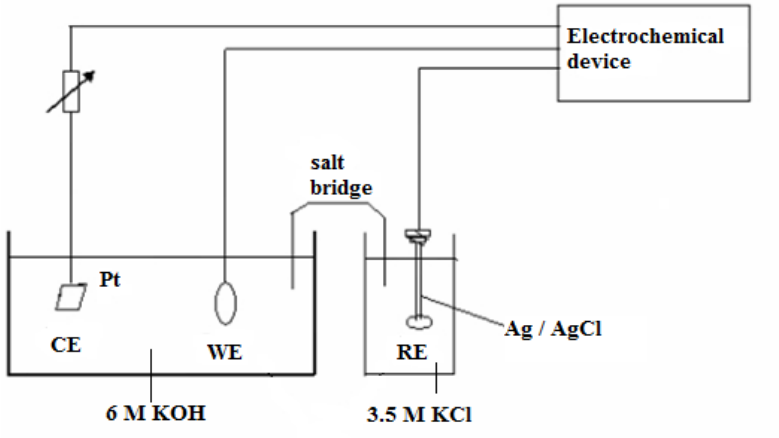


Рис.2.4. Схема трьохелектродної комірки з агар-агаровим сольовим містком

Електрохімічні дослідження проводились з використанням 8-ми канального заряд / розрядного стенду «Tionid» гальваностатичним та потенціодинамічним методами. Електроди, використовувані для досліджень в трьохелектродній комірці, отримували шляхом змішування електроактивних матеріалів та ацетиленової сажі при масовому співвідношенні 75 : 25 для отримання пастоподібної консистенції. Потім

суспензію пресували в нікелеву сітку площею 0,5 мм^2. Кожен електрод містив приблизно 20 мг активного матеріалу.

У гальваностатичному методі через досліджуваний зразок пропускають постійний струм певної величини і реєструють потенціал робочого електрода. На основі параметрів кривих заряд/розряду, визначених із гальваностатичних вимірювань, можна знайти вираз для визначення ємності [102]. За означенням ємність:

$$C = \frac{dq}{dU} \tag{2.12}$$

де dq – величина елементарного заряду при розряді/заряді, dU – елементарна зміна напруги при розряді/заряді.

$$dq = Idt \tag{2.13}$$

Елемент площі під розрядною/зарядною кривою визначатиметься як:

$$dA = U(t)dt = U(t)\frac{dq}{I} \tag{2.14}$$

Враховуючи (2.12) перепишемо вираз (2.14) у вигляді:

$$dA = U(t)\frac{CdU}{I} = \frac{C}{I}U(t)dU \tag{2.15}$$

Загальна площа A під кривою розряду/заряду визначатиметься:

$$A = \frac{C}{I}\int_{U_1}^{U_2} U(t)dU = \frac{C}{I}\frac{U_2^2 - U_1^2}{2} \tag{2.16}$$

Таким чином, ми отримали вираз для розрахунку заряд/розрядної ємності досліджуваних матеріалів із результатів гальваностатичних вимірювань:

$$C = \frac{2IA}{U_2^2 - U_1^2} \tag{2.17}$$

У потенціодинамічному методі до досліджуваного зразка прикладається лінійна циклічна розгортка потенціалу і реєструється залежність струму від напруги. При цьому задають початковий і кінцевий потенціали, а також швидкість сканування $S = dE/dt$. В рамках методу циклічної вольтамперометрії можуть бути виділені два основних типи реєстрованих електрохімічних процесів. До перших відносяться електрохімічні процеси, що носять характер заряду, до других фарадеївські - процеси.

Коли на робочому електроді відбувається деякий оборотний фарадеївський процес (рис. 2.5), то при цьому спочатку (плато 1) буде спостерігатися тільки заряд подвійного електричного шару. Потім (крива 2) матиме місце зростання струму з ростом поляризації процесу електроокислення. Цей струм дійде до максимального значення (пік 3 рис. 2.5). У цей час поблизу електрода, як і у випадку стаціонарних вимірювань, відбуватиметься зниження концентрації реагуючих частинок (відновленої форми) і починаючи з деякого моменту струм почне падати (спад струму 4). Якщо б ми продовжили розгортку вище максимального значення потенціалу 5, то струм досліджуваного процесу і далі продовжував би падати до деякого значення, яке прямує до граничного дифузійного струму. Однак у нашому випадку в точці 5 напрямок розгортки потенціалу змінюється на протилежний і відбувається спочатку спад струму, а потім його зростання в протилежну сторону через переважання процесу електровідновлення (зростання струму в протилежну сторону 6). Так само як і у випадку прямого 1-5, на зворотному напрямку спостерігається максимум струму з подальшим його зниженням до струму зарядження подвійного електричного шару (9). Це явище обумовлене зниженням концентрації відновних форм реагента, накопичених під час прямого ходу вольтамперограми [103] .

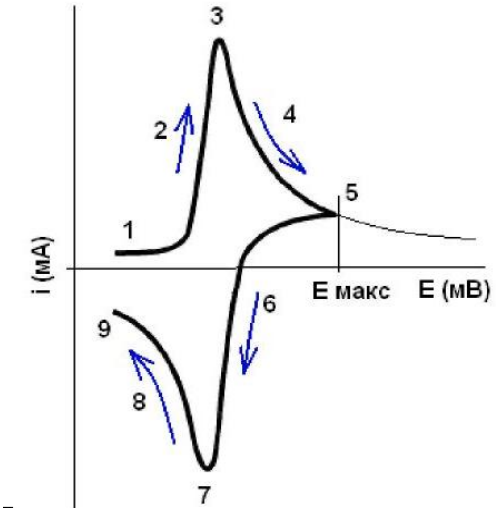


Рис. 2.5. Циклічна вольтамперограма оборотного електрохімічного процесу

В загальному випадку питома ємність в процесі заряд/розряду визначається перенесеним через комірку за одиницю часу заряду при одиничній зміні прикладеної напруги за формулою 2.12, а величина заряду визначається з (2.13), де I(U) – величина струму в процесі заряду/розряду, то:

$$C = \frac{Idt}{dU} \tag{2.18}$$

Швидкість сканування при вольтамперометричних дослідженнях є сталою величиною і становить 1, 5, 10, 20, 50, 100 мВ/с

$$S = \frac{dU}{dt} = \text{const} \tag{2.19}$$

Тому рівняння (2.18) можна записати як

$$C = \frac{I(U)}{S} \tag{2.20}$$

Площа петлі, обмежена кривими заряду та розряду, яка визначає корисну потужність в результаті циклу заряд-розряду:

$$A = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU \tag{2.21}$$

Враховуючи (2.20), отримаємо:

$$A = \int_{U_1}^{U_2} CSdU = CS\Delta U \tag{2.22}$$

Таким чином, згідно (2.22), знаючи площу під кривою заряд/розряду, можна визначити зарядову та розрядну ємність комірки [102]:

$$C = \frac{A}{(U_2 - U_1)S} \tag{2.23}$$

Оцінка циклічної здатності досліджуваних матеріалів проводилась у двохелектродній комірці “гудзикового” типу (діаметром 1,8 см) з електродами запресованими в нікелеву сітку.

Відомо, що баланс заряду між двома електродами визначається співвідношенням $q_+ = q_-$, де заряд, накопичений кожним електродом зазвичай залежить від питомої ємності (С), потенціального діапазону заряд /

розрядного процесу (Δ E), і маси електрода (m) і визначається наступним рівнянням [104]:

$$q = C\Delta Em \tag{2.24}$$

і для того, щоб отримати $q_+ = q_-$, баланс мас буде виражатися наступним чином:

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_-\Delta E_-}{C_+\Delta E_+} \tag{2.25}$$

Отже, спираючись на електрохімічні дослідження в трьохелектродній комірці, а саме визначення ємності з циклічної вольтамперометрії (ЦВА) окремо для вуглецевого електроду та електродів на основі композитів гідроксид нікелю з вуглецем, було встановлено, що масове співвідношення позитивного до негативного електроду становить 0,5.

Отримання заряд/розрядних кривих гібридних суперконденсаторів дає змогу розрахувати питому ємність за формулою:

$$C = \frac{2It}{\Delta Um}(\frac{Ф}{г}), \tag{2.26}$$

де I – величина струму, t – час розряду, ΔU – робоча напруга, m – маса активного матеріалу позитивного електроду, оскільки його ємність є вищою за ємність електроду на основі вуглецевого матеріалу. Питомі енергію та потужність обчислювали за наступними формулами:

$$E = \frac{1}{7.2}CU^2(\frac{Вт \cdot год}{кг}) \tag{2.27}$$

$$P = \frac{E}{t}(\frac{Вт}{кг}) \tag{2.28}$$

Електрохімічна імпедансна спектроскопія в застосуванні до дослідження електрохімічних конденсаторів виділяється серед інших методів дослідження, оскільки інформація щодо омічних втрат, електрохімічної кінетики, процесів масопереносу, впливу факторів гальмування переносу заряду і диференціації цих факторів може бути отримана в одному експерименті. Суть методу імпедансної спектроскопії полягає у подачі збурюючого синусоїдального сигналу малої амплітуди на досліджувану систему і дослідження викликаного ним сигналу – відгуку на виході [105].

Вимірювання проводились на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA – 2 в діапазоні частот 10^{-2} Гц – 10^{5} Гц.

Подвійний електричний шар на границі розділу електрод / електроліт володіє, внаслідок його молекулярної товщини, значною ємністю $C_{ПЕШ}$, яка має бути заряджена перед протіканням будь-якого фарадеївського струму. Типова величина $C_{ПЕШ}$ складає $1 \cdot 10^{-6}$ Ф/см^2. Ємність ПЕШ послідовно з'єднана з опором зразка. Швидкість послідовної реакції може бути обмежена переносом заряду, дифузією електроактивної речовини в реакційний шар або обома цими стадіями. При дуже високих частотах залишковий опір відповідає опору об'єму розчину між електродами.

Опір R є основним структурним елементом в імпедансних моделях, його пов'язують з струмом який проходить крізь нього і виникаючим зменшенням напруги U_R тобто імпеданс цього елемента відображає ту складову речовини, яка частотно незалежна. Фізичний зміст даного елемента полягає в моделюванні пропорціональної залежності між параметрами стану – струмом і напругою. В частотній області елемент відображає також і відсутність затримки (відсутність зсуву фаз) між даними параметрами.

Ємність С являється одним з основних модельних елементів. Z_C містить лише реактивний компонент, який для додатних значень C є від'ємний, тобто відображає затримку по фазі на $\pi/2$ *(90°)*. При цьому із збільшенням частоти імпеданс пропорційно зменшується. Прямий фізичний зміст даного елемента полягає в тому що напруга на елементі пропорційна заряду, який накопичився на даному елементі, тобто елемент C моделює накопичення зарядів. В більш загальному розумінні він моделює акумулювання заряджених частинок або речовини, або затримку одного процесу по відношенню до іншого.

Елемент дифузійного імпедансу Варбурга (W) був введений для відображення імпедансу ідеальної лінійної напівнескінченної дифузії, яка в часовій області підкоряється закону Фіка:

$$\partial c / \partial t = D(\partial^2 c / \partial x^2) \qquad (2.29)$$

В частотній області вираз для відповідного імпедансу приймає наступний вигляд

$$Z_W(\omega) = \sigma(\omega)^{\frac{1}{2}} = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}(1-j) \tag{2.30}$$

Цей імпеданс містить дійсну і уявну складові, які рівні між собою і визначають зсув по фазі на $\pi/4$ *(45°)* та являються частотно незалежними. Модуль імпедансу зменшується із збільшенням частоти у відповідності з рівнянням (2.30).

Кінцевий дифузійний імпеданс Варбурга (BW) зазвичай використовується для опису лінійного дифузійного процесу, що протікає в однорідному шарі кінцевої довжини, коли одна границя має фіксовану концентрацію дифундуючих компонентів. На практиці часто оперують двома його складовими: кінцевий дифузійний імпеданс Варбурга (*короткий*) W_s

$$Z_{W_S} = R\frac{th(T\omega)^{\frac{1}{2}}}{(T\omega)^{\frac{1}{2}}} \tag{2.31}$$

та кінцевий дифузійний імпеданс Варбурга (*відкритий*) W_o

$$Z_{W_O} = R\frac{ch(T\omega)^{\frac{1}{2}}}{(T\omega)^{\frac{1}{2}}} \tag{2.32}$$

де $T = \frac{L^2}{D}$ – час життя носіїв заряду, L і D довжина і коефіцієнт дифузії відповідно, R – низькочастотний опір пов’язаний із перенесенням заряду.

Елемент постійної фази (CPE) може відображати як експоненціальний розподіл параметрів даної електрохімічної реакції, пов’язаної з подоланням енергетичного бар’єру при переносі заряду і маси, так і імпедансну поведінку, викликану фрактальною структурою поверхні досліджуваного електрода. Загалом елемент CPE можна розглядати як прояв властивостей фрактальності в просторі частот. Такий частотний образ викликаний явищами, які описуються в часовій області рівняннями з частинними

похідними. Таким, наприклад, є випадок дифузії, що описується неідеальним другим законом Фіка.

Опис імпедансу елемента постійної фази можна виразити як:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n} \qquad (2.33)$$

де A – фактор пропорційності; n – експоненціальний множник, який позначає фазове відхилення.

Очевидно, що для n = 1 – ε, де 0 < ε < (0.1-0.2) *CPE* дає імпеданс чистого чи розподіленого ємнісного елемента. Для n = 0,5 ± ε CPE описує імпеданс ідеальної чи деформованої дифузії. Для n = 0 ± ε CPE моделює імпеданс чистого або розподіленого резистивного елемента. При n = -1 + ε CPE описує імпедансну поведінку чистого чи спотвореного індуктивного елемента.

Отже, використання підходів сучасного електрохімічного моделювання дозволяє описати поведінку досліджуваного об’єкта в частотній області з достатньо високим ступенем достовірності та отримати інформацію про фізику процесів, що в ньому відбуваються.

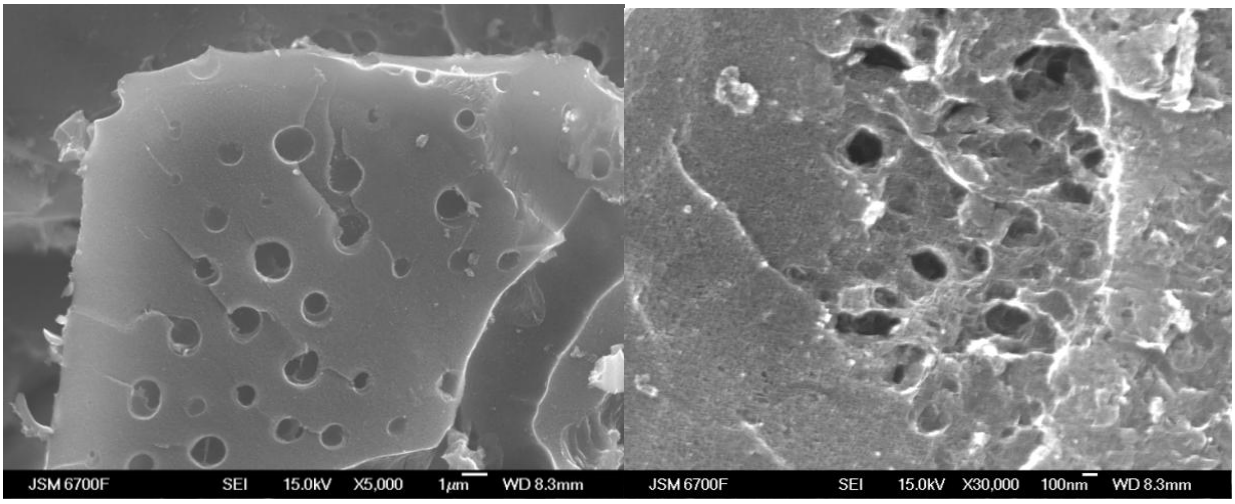
Висновки ІІ розділу

1. Наведено способи отримання композитів: механохімічне змішування та гідротермальний синтез, з наступною їх модифікацією лазерним опроміненням та ультразвуковим диспергуванням.
2. Застосування методів Х-променевого дифрактометричного аналізу та термічного аналізу дає можливість отримати взаємодоповнюючу та достовірну інформацію про кристалічну структуру та фазові перетворення при нагріванні досліджуваних матеріалів.
3. Найбільш повну та вичерпну інформацію про електрохімічні процеси, що відбуваються в досліджуваних композитах та принцип функціонування гібридних суперконденсаторів можна отримати з даних циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряд / розряду та імпедансної спектроскопії, які забезпечують досить точне вимірювання питомих енергетичних характеристик даних пристроїв.

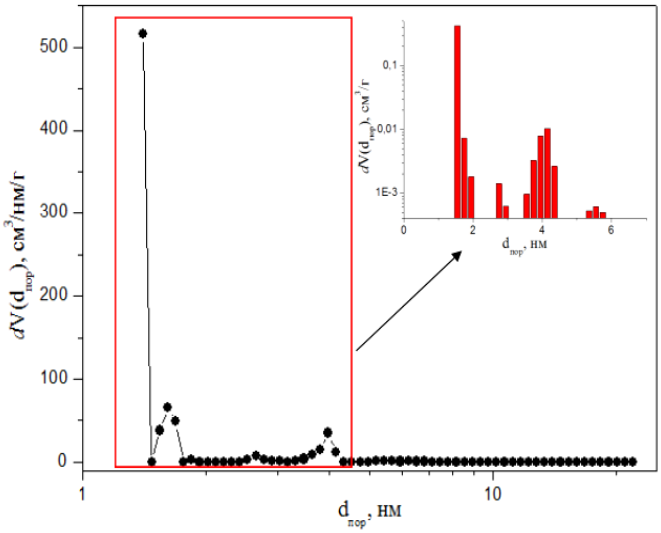
РОЗДІЛ ІІІ
КОМПОЗИТИ ГІДРОКСИД НІКЕЛЮ / ВУГЛЕЦЬ

3.1. Структура та морфологія поверхні вуглецевого матеріалу

Основні параметри наноструктури вуглецевого матеріалу наведені в таблиці 3.1. Розподіл пор за розмірами вуглецю оцінювали за теорією функціонала густини (DFT) (рис. 3.1). Як видно з даних табл. 3.1 і рис. 3.1, досліджуваний вуглець має велику кількість мікропор, питома площа поверхні яких становить ~ 1200 $м^2/г$. Об'єм мезопор становить 15% загального об'єму пор [92].



(а) (б)



(в)

Рис. 3.1. Мікроструктура поверхні НВМ (а, б) та розподіл пор за розміром (метод DFT) для НВМ (в) [92]

Таблиця 3.1

Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Параметр	НВМ
Площа поверхні Multipoint BET, $м^2 \cdot г^{-1}$	1187
Загальний об'єм пор, $см^3 \cdot г^{-1}$	0,521
Об'єм мікропор, $см^3 \cdot г^{-1}$	0,452
Площа поверхні мікропор, $м^2 \cdot г^{-1}$	1110
Середній діаметр пор, *нм*	1,76

Аналіз кривих ДТА, ТГ і ДТГ (рис. 3.2) показує, що для вихідної рослинної сировини втрата маси внаслідок нагрівання у температурному інтервалі 300 – 1200 К становить 70 - 75% від загальної маси вихідного матеріалу.

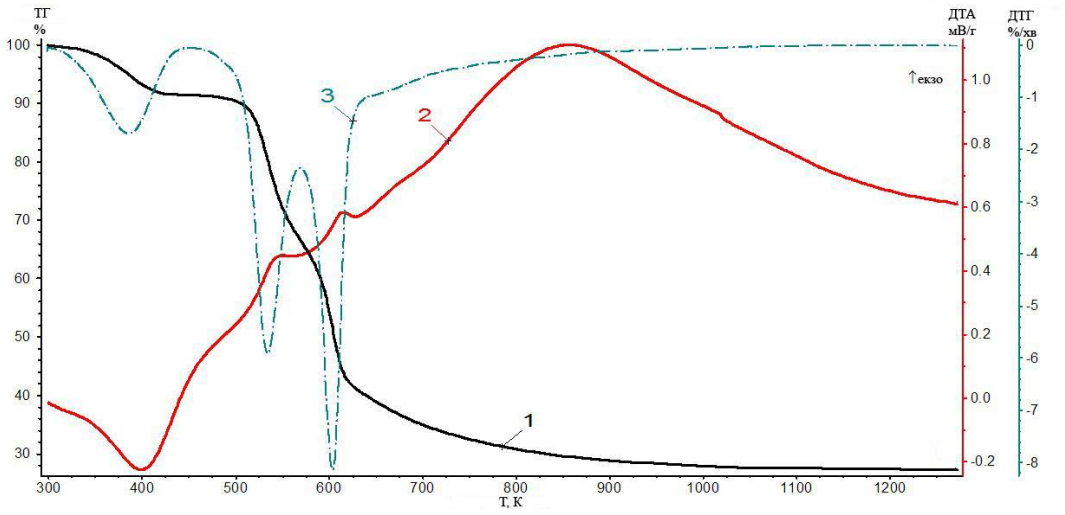


Рис. 3.2. Криві 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ для вихідної сировини рослинного походження

При відносно невисоких температурах в інтервалі 390 - 400 К зменшення маси для даних зразків на 8 - 10% можна пояснити видаленням частини сорбованих форм води, яка міститься в самому матеріалі. Про це свідчить ендотермічний мінімум на кривій ДТА при Т = 390 К (рис. 3.2, крива 1), тобто відбувається додаткове поглинання теплоти на випаровування цієї води. В інтервалі температур 400 – 500 К відбувається часткове

розкладання матеріалу з виділенням CO_2 і CO при відносно малому виділенні смолистих речовин. Максимальне зменшення маси (приблизно на 60 - 65 %) відбувається в інтервалі температур 500 - 850 К (рис. 3.2, крива 1). При 500-520 К починається екзотермічний процес розкладання вихідної сировини, пов'язаний з утворенням великої кількості смолистих речовин, метилового спирту та вуглеводнів; даний процес триває до температури 600 К. Проте виділення тепла відбувається до температури 850 К (рис. 3.2, крива *2*), що найбільш ймовірно пов'язано з утворенням функціональних груп за участі кисню (OH, COOH), при якому відбувається виділення тепла. В інтервалі температур 850 - 870 К відбувається інтенсивне формування пор, з поглинанням тепла, про що свідчить ендотермічний процес, який починається у вказаному діапазоні температур. При подальшому нагріванні хід кривії ДТГ є монотонно зростаючим, а зменшення маси в основному обумовлено виділенням водню. Подальше нагрівання призводить до зменшення маси зразка та збільшення питомої площі внаслідок утворення пористої структури.

Наступне дослідження проводилося для вихідних карбонізованих зразків, яке полягало в нагріві зразків до температури 1300 К з швидкістю 10 К/хв (рис. 3.3). Отримані залежності ДТА, ТГ та ДТГ для зразка вуглецевого карбонізованого матеріалу (ВКМ) дають підстави стверджувати, що при відносно невисоких температурах (300 - 400 К) втрата маси становить всього 2,5 – 3% крива ТГ (рис. 3.3, крива *1*) внаслідок видалення наявних сорбованих форм води, про що свідчить перший ендотермічний мінімум для даного зразка на кривій ДТА (рис. 3.3, крива *2*). Крива ДТГ підтверджує значну втрату маси в даному інтервалі температур. Крім того встановлено, що кількість сорбованої води також залежить від ступеня подрібнення даного матеріалу.

Втрата маси на 1,5 % (рис. 3.3, крива 1) обумовлена виділенням сорбованих. Даний період активації характеризується в основному розкриттям замкнутих пор та збільшенням питомого об'єму пор. Наступний

температурний інтервал (700 - 1300 К) (рис. 3.3) характеризується поглинанням енергії і частковим або повним вигоранням окремих вуглецевих частинок. Мінімуми на кривій ДТГ (рис.3.3, крива 3), очевидно, пов'язані із процесами розкладання і структурними змінами вуглецевих частинок. У даному інтервалі відбувається розкладання поверхневих функціональних груп – СООН з їх виділенням, відновлення сірки, яка присутня у вихідній сировині, а також структурні перетворення вуглецю з утворенням подвійних зв'язків та виділенням водню.

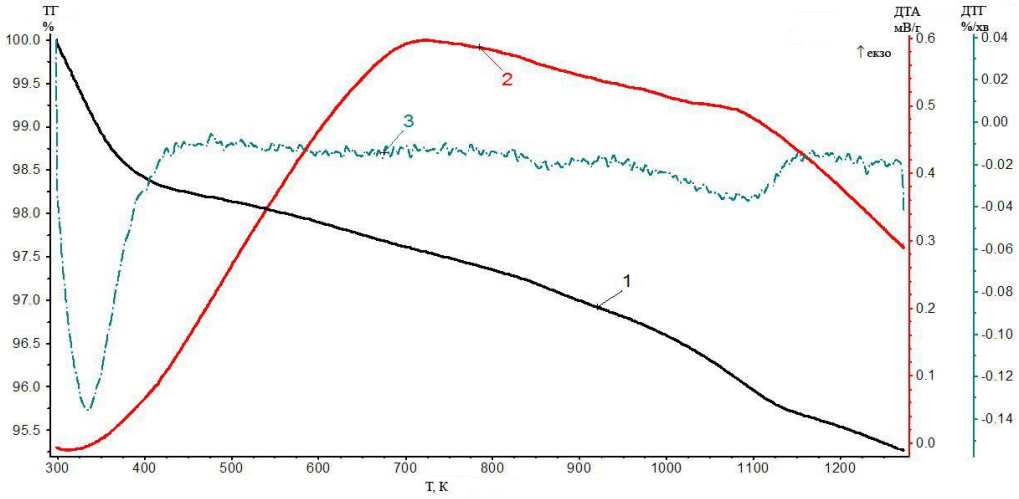


Рис. 3.3. Криві 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ для карбонізованого вуглецю

Аналіз даних ДТА, ТГ та ДТГ свідчить про те, що максимальне зменшення маси вихідної сировини відбувається в інтервалі 500 - 800 К при виділенні смолистих речовин та вигоранні вуглецевого каркасу. При аналізі поведінки карбонізованого вуглецю встановлено, що повільне вигорання поверхні вуглецевих частинок з переважним утворенням мікропор, припадає на інтервал температур 420 - 850 К і при подальшому збільшенні температури швидкість зменшення маси збільшується, що супроводжується частковим або повним вигоранням вуглецевих частинок. Нагрівання вуглецевого матеріалу вище 1300 К не проводилося, оскільки відомо, що при таких температурах відбувається графітизація вуглецю, а графіт, як правило, є гідрофобним для водних електролітів [29].

3.2. Структура та морфологія поверхні α-, β-гідроксиду нікелю і сформованих на його основі композитів

На рис. 3.4 представлено Х-променеві дифрактограми: теоретичну, вихідного $Ni(OH)_2$ та відповідних його модифікацій. Як видно з рисунка, всі дифракційні піки відповідають гексагональній структурі β-$Ni(OH)_2$ ($P\bar{3}m1$), домішок у досліджуваному зразку не має. Піки на $19{,}3^0$, $33{,}01^0$, $38{,}6^0$, 52, 2^0, $59{,}2^0$ та 60^0 відповідають (001), (100), (101), (102), (110) та (111) площинам.

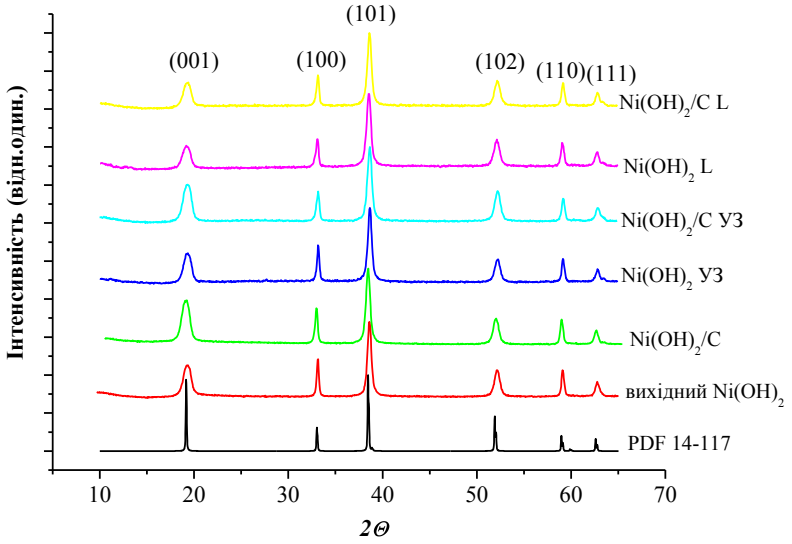


Рис. 3.4. Х-променеві дифрактограми досліджуваних зразків

Аналіз отриманих дифрактограм за допомогою програми PowderCell, дав змогу наблизити експериментальні дифрактограми до теоретичної (PDF 14-117: a=0,313 нм, c=0,463 нм) та оцінити параметри гратки та розміри областей когерентного розсіювання згідно формули Дебая-Шерера, результати представлені у табл. 3.2.

Розміри ОКР, обчислені з ширини (110) піків, свідчать про діаметр *d* гексагональних пластин, в той час як розміри ОКР, обчислені з ширини (001) піків, про товщину *e* [106]. Товщина *e* є завжди меншою, ніж діаметр пластин. Відомо, що уширення рефлексів (001), (101) і (102) (рис. 3.4) можна пояснити наявністю в кристалічній структурі гідроксиду нікелю: 1) ефектів, пов’язаних з розміром кристалітів; 2) дефектів упаковки, а саме дефектів

росту та дефектів деформації та протонних вакансій; 3) наявністю перешарованих фаз [107].

Таблиця 3.2

Кристалографічні дані, розміри ОКР та питома площа поверхні

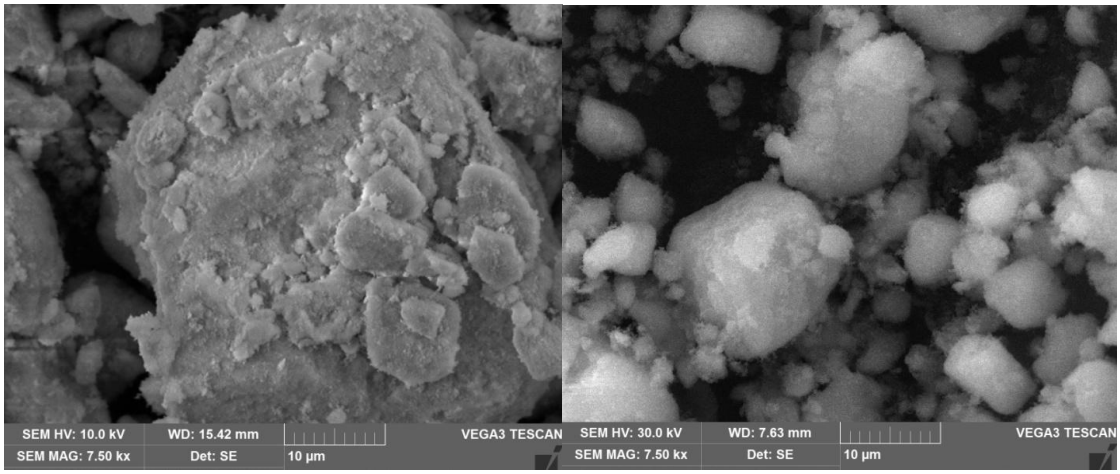
Зразок	**a (нм)**	**c (нм)**	**001, e (нм)**	**100 (нм)**	**101 (нм)**	**102 (нм)**	**110, d (нм)**	**S_{BET}, $м^2/г$**
β-$Ni(OH)_2$	0,313	0,462	10	37,6	23,5	13,9	31,7	12
β-$Ni(OH)_2$ УЗ	0,313	0,462	9,9	29	28,9	15,7	16,4	40
β-$Ni(OH)_2$ L	0,312	0,460	10,1	32,2	26,8	15,5	17,1	39
β-$Ni(OH)_2$/C	0,312	0,460	10,3	43,1	25	16,3	27,2	48
β-$Ni(OH)_2$/C УЗ	0,313	0,462	10,2	57,3	21,3	13,5	20,2	83
β-$Ni(OH)_2$/C L	0,312	0,460	10,1	35,7	24,8	14,8	27,5	38
α-$Ni(OH)_2$								9
α-$Ni(OH)_2$/C								6

УЗ – зразки, піддані ультразвуковому диспергуванню,

L – лазерно-опромінені зразки

Ультразвукове диспергування та лазерне опромінення призводять до зменшення діаметру *d* кристалітів майже на половину, внаслідок значного подрібнення частинок. Також для всіх зразків спостерігається зменшення параметру *c*, порівняно з теоретичним значенням, що пов’язано з слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією між шарами $Ni(OH)_2$.

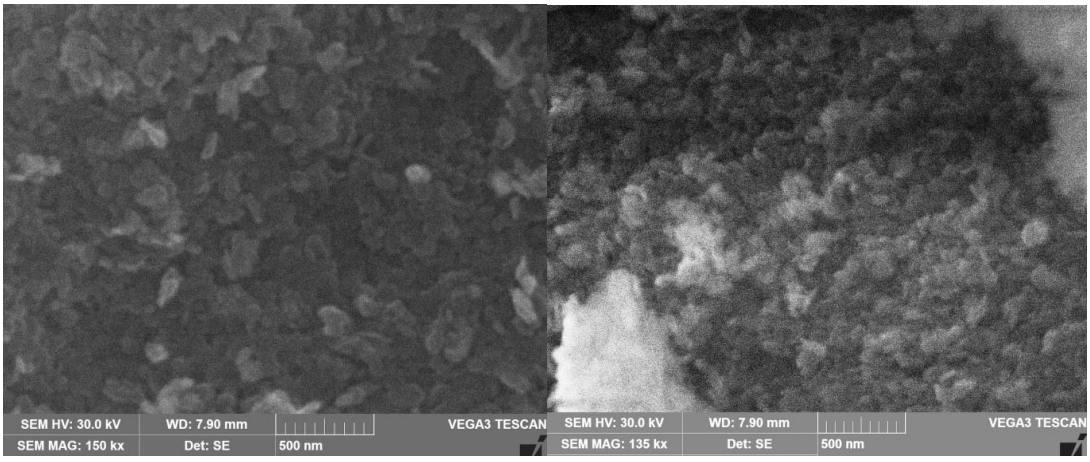
Зображення поверхні вихідного β-$Ni(OH)_2$ та композиту β-$Ni(OH)_2$ / C, отриманого механохімічним способом представлені на рис. 3.5 а, б.



(а) (б)

Рис. 3.5. СЕМ зображення $Ni(OH)_2$ (а) та композиту $Ni(OH)_2$ / С (9:1) (б)

Мікрофотографії зразків диспергованих ультразвуком (рис. 3.6 а, б) являють собою майже однакові структури з пластівців, які явно набагато менш агломеровані, ніж вихідні зразки.

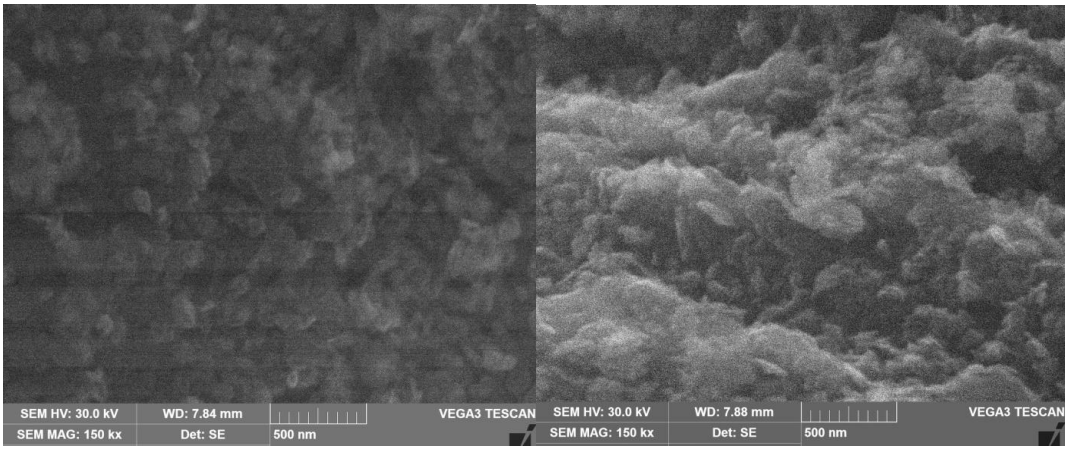


(а) (б)

Рис. 3.6. СЕМ зображення $Ni(OH)_2$ (а) та композиту $Ni(OH)_2$ / С (9:1) після дії ультразвуку (б) (500 нм)

Дані зразки складаються з взаємопов'язаних пластинчастих частинок, що утворюють нерегулярні агломерації. Цей факт унеможливлює отримати точне значення розміру з СЕМ мікрофотографій. Низький ступінь агломерації, представлений цими зразками пояснюється дією ультразвуку, що призводить до відокремлення дрібних кристалітів та збільшення питомої площі поверхні.

На рис. 3.7 а, б представлені СЕМ зображення лазерно-опромінених зразків, які майже не відрізняються від тих, що піддані дії ультразвуку. Однак для лазерно-опроміненого композиту поверхня характеризується вищою рельєфністю. Відмінності в питомій площі поверхні також були виявлені для зразків підданих дії ультразвуку та лазерного опромінення, що представлено у таблиці 3.2.



(а) (б)

Рис. 3.7. СЕМ зображення $Ni(OH)_2$ (а) та композиту $Ni(OH)_2$ / С (9:1) після лазерного опромінення (б) (500 нм)

Х-променева дифрактограма, отриманого в результаті гідротермального синтезу гідроксиду нікелю та його композиту, представлена на рис. 3.8. Всі дифракційні піки відповідають гексагональній структурі α-$Ni(OH)_2$ з параметрами гратки a = 0,308 нм та c = 2,341 нм. Ці значення добре узгоджуються з повідомленими стандартами (JCPDS 38-0715) [108, 109].

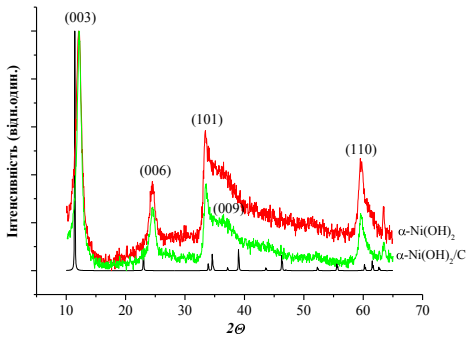
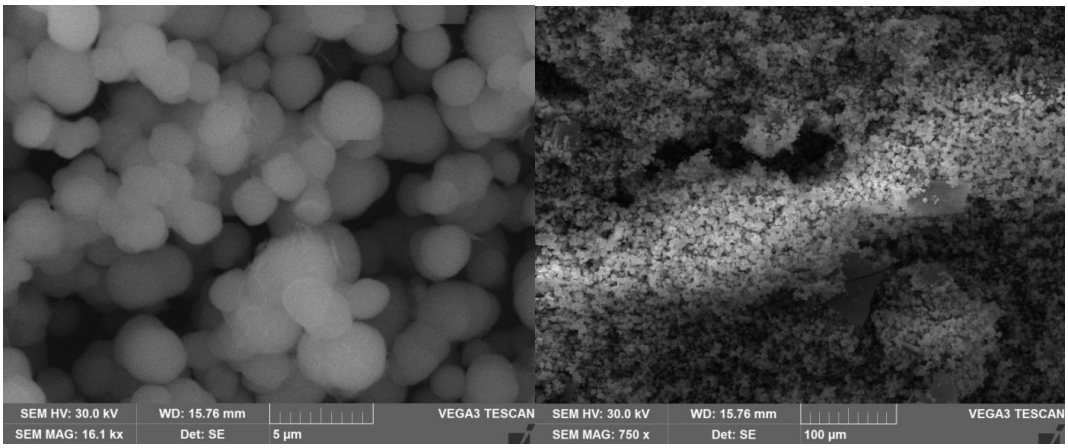
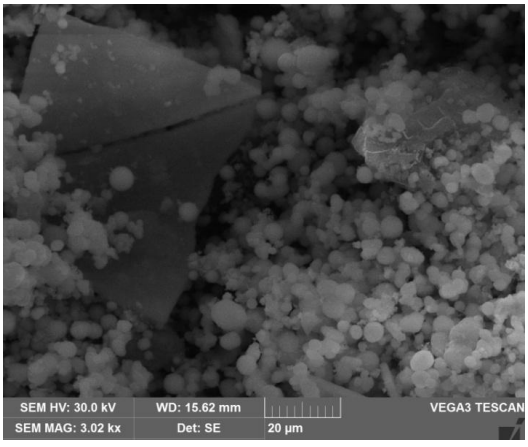


Рис. 3.8. Х-променеві дифрактограми гідротермально отриманого α-$Ni(OH)_2$ та його композиту з вуглецем

α-фаза $Ni(OH)_2$ ізоструктурна до гідроталькітоподібної структури та містить стек позитивно заряджених $Ni(OH)_{2-x}$ шарів зі змінним аніонами і молекулами води, інтеркальованими в міжшаровий простір, щоб врівноважити позитивні заряди [110]. Йони Ni^{2+} на площині (001) з'єднані з йонами OH^- та Ni^{2+}, розташованими в сусідніх площинах (001) та ізольовані шарами OH^- груп. Інтенсивний дифракційний пік від (003), (006) та (009) площин відповідає напрямку (001). Асиметричний широкий пік на 2θ в межах 32-45 ^{0}C характеризує турбостратне розупорядкування, що відповідає за формування чистої α фази.



(а) (б)



(в)

Рис. 3.9. СЕМ зображення гідротермально-отриманого α-$Ni(OH)_2$ (а) та композиту α-$Ni(OH)_2$ / С (б, в)

В результаті гідротермального синтезу протягом 5 год отримали α-$Ni(OH)_2$ у вигляді мікросфер, в середньому з діаметром 4 мкм (рис. 3.9 а).

Для кристалів $Ni(OH)_2$ з шаруватою структурою, існує слабка взаємодія між шарами та сильний зв'язок між стеками, тобто, поверхнева енергія шаруватої площини (001) є найнижчою. Вільна поверхнева енергія мінімальна, коли відкриті грані складаються з більш низьких за енергією граней (площина (001) для $Ni(OH)_2$). Таким чином, гідроксид нікелю переважно росте вздовж шаруватої площини після формування його ядер [111].

Термічна поведінка β-$Ni(OH)_2$ була досліджена з використанням термогравіметричного (ТГ) та диференціально-термічного аналізів (ДТА). Як видно з рис. 3.10 (крива ТГ), маса β-$Ni(OH)_2$ інтенсивно зменшується за температур 558 – 598 К, при цьому втрачається 22 % маси [112].

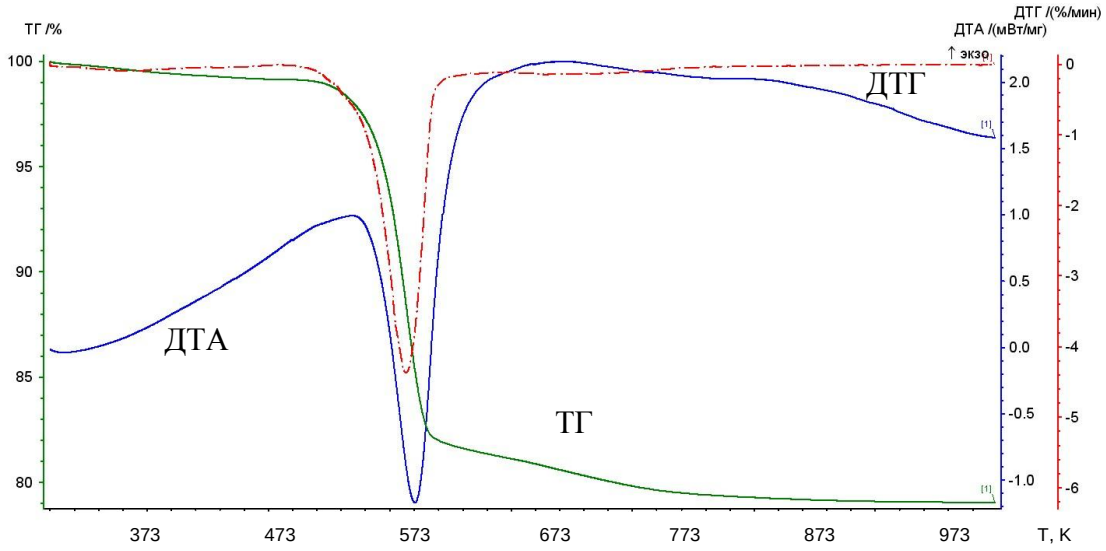


Рис. 3.10. Криві термічного аналізу для вихідного β-$Ni(OH)_2$

Відомо [113], що розкладання $Ni(OH)_2$ на NiO та воду відбувається в інтервалі температур 571 – 613 К. Як наслідок, основну масу стабільного залишку можна обґрунтовано віднести до NiO. На кривій ДТА (рис. 3.10) прослідковується ендотермічний пік, розташований в околі 593 К, який добре узгоджується з втратою маси досліджуваного матеріалу.

Композит β-$Ni(OH)_2$ / С, внаслідок нагрівання, втрачає масу за рахунок дегідратації та розкладання (рис. 3.11), про що свідчать два ендотермічні піки в околах 403 та 598 К, відповідно. Втрата маси при нагріванні до 413 К найбільш ймовірно відбувається за рахунок випаровування поверхнево

адсорбованої води, а в діапазоні 413-553 К спричинена видаленням молекул кристалічної води.

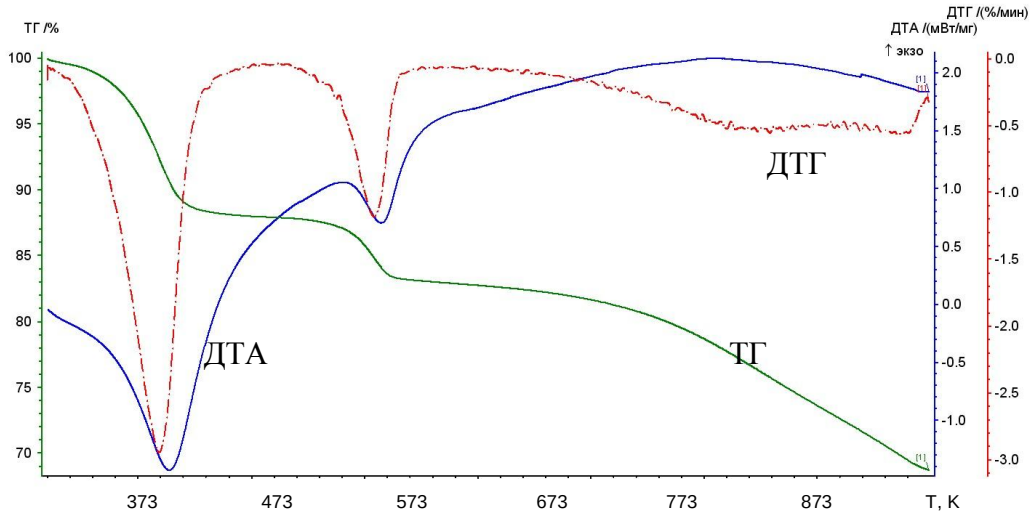
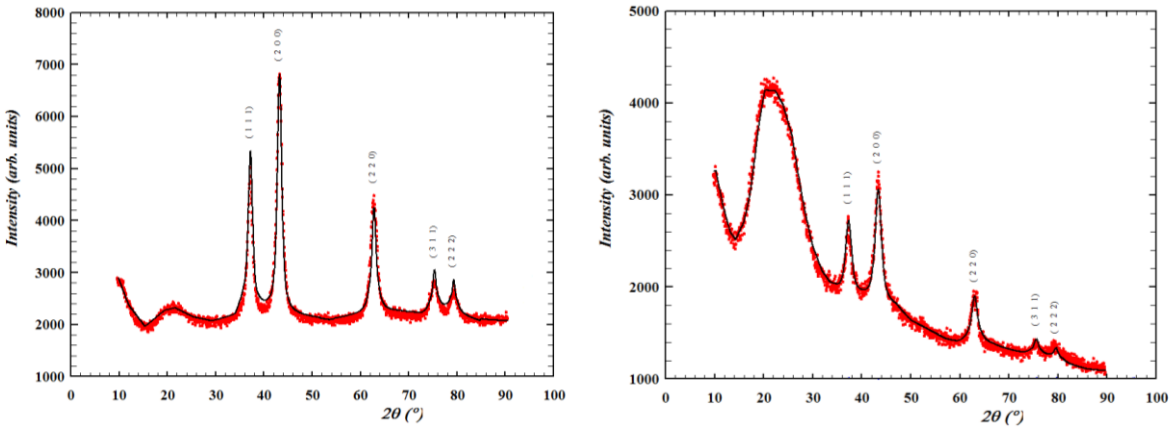


Рис. 3.11. Криві термічного аналізу для композиту β-$Ni(OH)_2$ / C

Для підтвердження результатів термічного аналізу, склад і фазова чистота β-$Ni(OH)_2$, спеченого при 598 К, були досліджені за допомогою Х-променевого дифрактометричного аналізу (рис.3.12 а), за даними якого, після спікання утворився тільки оксид нікелю (ГЦК, $Fm\bar{3}m$). Таким чином β-$Ni(OH)_2$ після нагрівання до 598 К повністю перетворився в NiO. На дифрактограмах спеченого композиту, крім піків характерних для NiO, спостерігається широкий дифракційний пік на 23° (рис. 3.12 б), який може бути віднесений до активованого вугілля [112].



(а) (б)

Рис. 3.12. Х-променева дифрактограма β-$Ni(OH)_2$ (а) та композиту β-$Ni(OH)_2$ / C (б), нагрітих до температури 598 К (фаза NiO)

3.3. Оптичні властивості композитів β-гідроксид нікелю / вуглець

Вивчення та вдосконалення фізичних, хімічних характеристик гідроксидних матеріалів, включаючи власне гідроксиди, метагідроксиди, гідрати оксидів, входить до пріоритетних задач в багатьох наукових сферах, наприклад, для досліджень в електрохімії, каталітичних та корозійних процесів [114]. Беручи до уваги широке коло застосувань таких матеріалів, дослідження їх структурних особливостей відіграє вагому роль. Спектроскопія КРС є потужним інструментом для подібного роду досліджень і дозволяє отримати інформацію про компонентний склад, зв'язки, стехіометрію, а також виділити ту чи іншу фазу матеріалу.

На рис. 3.13 представлено результати КРС спектроскопічних досліджень порошків гідроксиду нікелю $Ni(OH)_2$ та їх композитів з вуглецевим матеріалом. Співвідношення компонент $Ni(OH)_2$ / C (у відсотках, %) для досліджуваних композитів складало 10:90, 50:50 та 90:10.

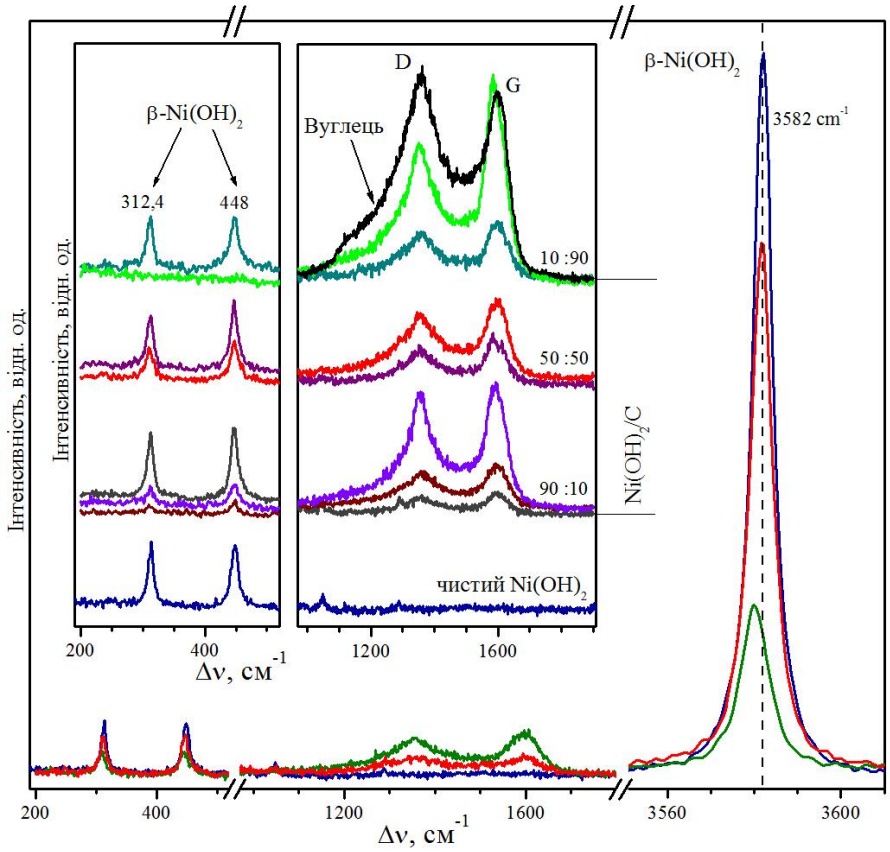


Рис. 3.13. Спектри КРС $Ni(OH)_2$, C та їх композитів з наступними співвідношеннями компонент $Ni(OH)_2$ / C – 10 : 90, 50 : 50, 90 : 10

Отримані спектри є характерними для гідроксиду нікелю бета фази (β-$Ni(OH)_2$) [115], яка є найбільш стійкою, упорядкованою, і як наслідок добре проявляється в КРС, про що свідчить наявність в спектрах КРС трьох добре виражених смуг при ~312.4, 448 і 3582 $см^{-1}$ (рис. 3.13). Смуга при 312.4 $см^{-1}$ відповідає коливній оптичній моді E_{1g} симетрії і відображає коливання Ni-OH гратки. Дві інші смуги належать до A_{1g} симетрійних мод, які проявляються в результаті коливань розтягу Ni-O зв'язків та симетричних коливань розтягу гідроксильних груп, де коливаються лише атоми гідрогену відповідно.

Вуглецеві смуги реєструються для всіх композитів даної серії зразків, навіть при малій концентрації вуглецю, зокрема для відношення компонент композиту $Ni(OH)_2$ / C як 90:10 (рис. 3.13-вставка). Форма D і G смуг є типовою для аморфного вуглецю [116]. На рис. 3.13 показано, що в залежності від складу композиту в одних краще проявляються вуглецеві D, G смуги, в інших – смуги характерні для β-$Ni(OH)_2$ кристалу. Разом з цим, неоднорідність композитів можна безпосередньо спостерігати в оптичний мікроскоп, а саме можна бачити, що в композитному матеріалі відбувається кластеризація атомів карбону, про що свідчать і результати КРС спектроскопії.

3.4. Електропровідність композитів α-, β-гідроксид нікелю / вуглець

Особливістю твердих йонних провідників є те, що наявність йонів може призвести до провідності як поляризаційної $\sigma'_{pol}(\omega)$ так і провідності на постійному струмі σ_{dc} одночасно. Рис. 3.14 являє собою схематичне зображення дійсної частини провідності при змінному струмі, $\sigma'_{ac}(\omega)$, побудованої в логарифмічному масштабі в залежності від частоти електричного поля, яка містить три області: область міжфазної поляризації (I); область «істинної» провідності на постійному струмі (II); частотно-залежну область (III), на якій провідність зростає [117].

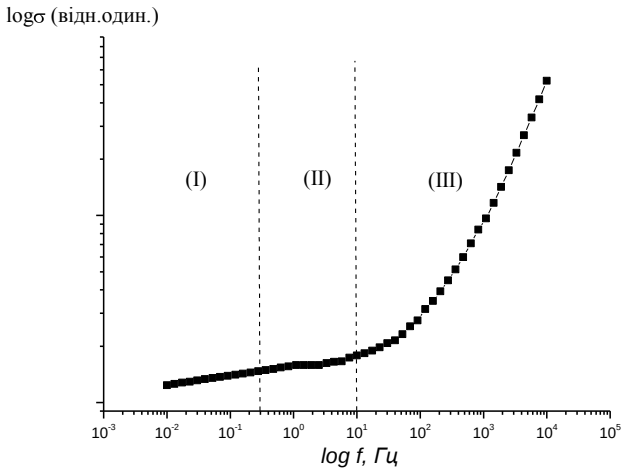


Рис. 3.14. Провідність в залежності від частоти в логарифмічному масштабі

Крім міжфазного поляризаційного ефекту, який є зовнішнім явищем, внутрішню $\sigma_{ac}^{'}(\omega)$ провідність досліджуваного зразка, відповідну областям II і III, можна записати у вигляді суми двох доданків

$$\sigma_{ac}^{'}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{pol}^{'}(\omega) \tag{3.1}$$

Найбільш часто для йонної провідності на постійному струмі застосовується модель Нернста-Ейнштейна, заснована на законі Фіка. Переміщення заряду представлене дискретним стрибковим механізмом вище потенційного бар'єру. Ця модель неявно передбачає, що енергія активації провідності на постійному струмі відповідає енергії, необхідної для виривання йона від свого місця з системи господаря і дифундування через бар’єри структури. Крім того, можна послатися на модель Друде, де опір зразка розглядають як результат сили тертя, що обмежує переміщення рухомих часток заряду з постійною швидкістю. Навпаки до дифузійного переміщення, локалізований механізм йонної стрибкоподібної перебудови може бути прирівняний до дипольної переорієнтації. При наявності постійного електричного поля, йони переміщуються переважно в напрямку поля, так як поляризація безперервно підвищується [117].

У чистій α-фазі $Ni(OH)_2$ дифузія протонів і орієнтації диполів контролюються інтеркальованими молекулами води. Через лужну природу

цього матеріалу, можна запропонувати схематичний процес представлений на рис. 3.15 а, якщо припустити, що перенесення протонів відбувається через проміжні OH^- групи. У цьому випадку всі протони беруть участь в перенесенні заряду. У чистій β-фазі $Ni(OH)_2$ дифузія протонів і дипольна переорієнтація може відбуватися тільки між локалізованими протонними дефектами, представленими на рис. 3.15 б. У цій структурі, протони не беруть участі в водневих зв'язках. У той же час, цілком ймовірно, що наявність дефектів упаковки [106] викликає локальні спотворення, які обмежують перенесення заряду на велику відстань.

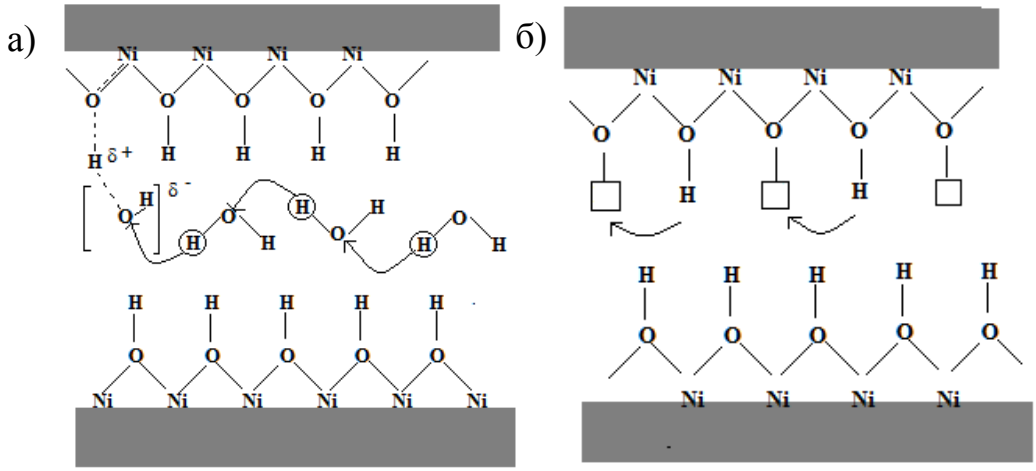


Рис. 3.15. Схематичне зображення транслокації протонів (суцільні стрілки) в α- $Ni(OH)_2$ (а) та β-$Ni(OH)_2$ (б). Пунктирні стрілки являють собою надлишок негативного заряду, перенесеного в мережу Ni-O

Відомо, що β-$Ni(OH)_2$ є напівпровідником *p*-типу з низькою провідністю та шириною забороненої зони 4 еВ, тоді як α-$Ni(OH)_2$ – діелектриком [118]. З рис. 3.16 видно, що найвищої електропровідності ($2{,}95\cdot10^{-4}$ $Ом^{-1}м^{-1}$) у високочастотній області досягає β-$Ni(OH)_2$ підданий дії ультразвуку. Ультразвукове диспергування призводить до подрібнення частинок матеріалу, отже і кращого контакту між частинками та зменшення проміжків між ними, що знижує опір матеріалу. Лазерне опромінення, навпаки, погіршує електропровідність порівняно з чистим β-$Ni(OH)_2$, що може бути зумовлено дефектами структури матеріалу.

Для досліджуваних матеріалів (рис. 3.16) спостерігається ріст провідності зі збільшенням частоти, що, ймовірно, пов’язано з перескоковим механізмом перенесення заряду. Крім того спостерігається відома залежність від частоти в низькочастотній області та практично незалежна поведінка при більш високих частотах. Це може бути пов'язано з тим, що низькочастотна область відповідає високому питомому опору, що виникає на границях зерен.

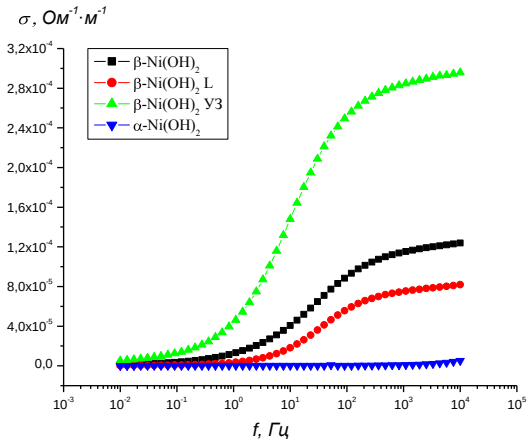
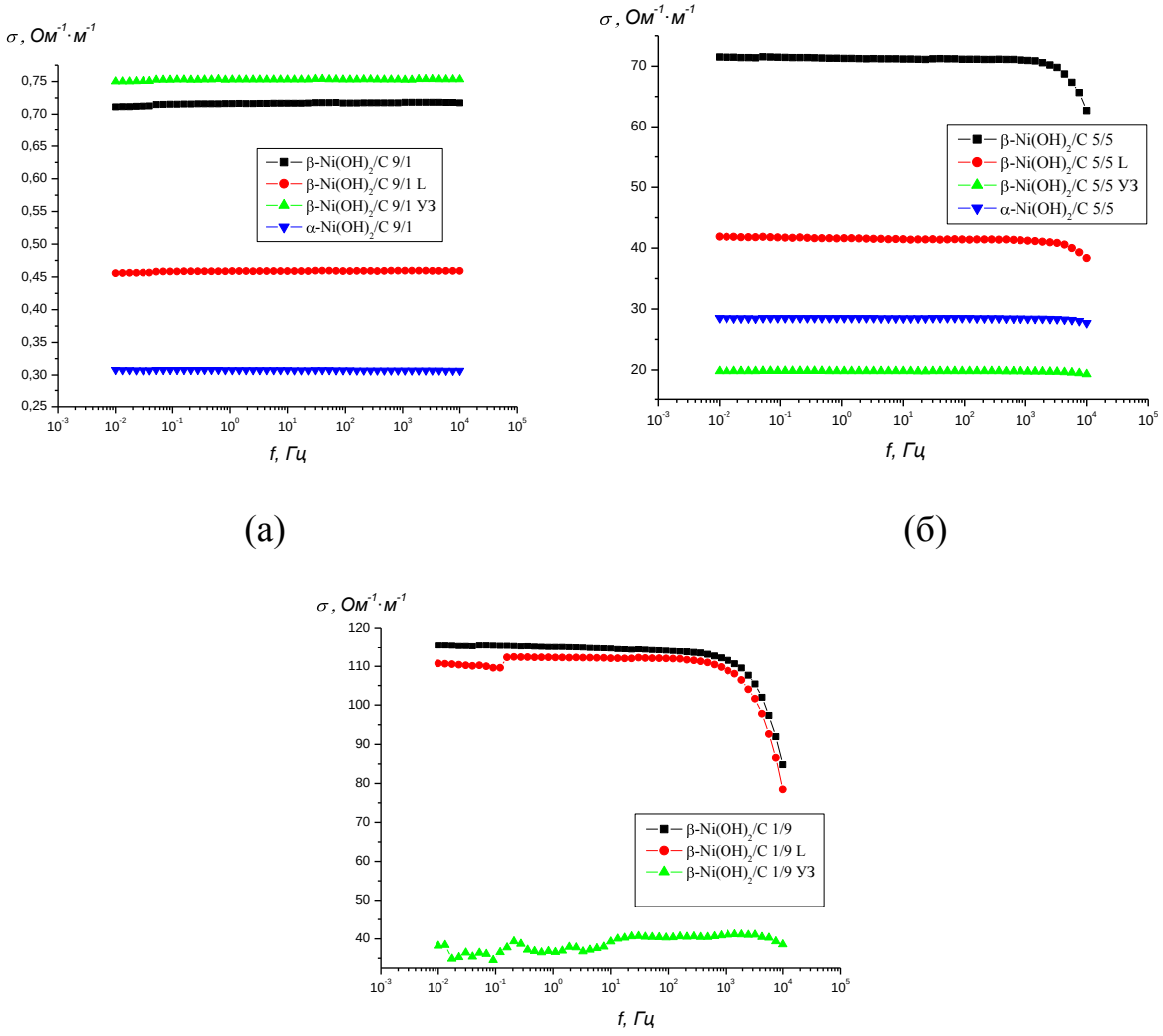


Рис. 3.16. Частотні залежності повної електропровідності для чистого β-$Ni(OH)_2$, β-$Ni(OH)_2$ L, β-$Ni(OH)_2$ УЗ та α-$Ni(OH)_2$

На рис. 3.17 представлено графіки електропровідності для матеріалів з різним вмістом вуглецю. Для всіх матеріалів зі збільшенням вмісту вуглецю провідність зростає.

Електричні властивості вуглецевих матеріалів безпосередньо залежать від їх структури. Провідність вуглецю визначається умовами термічної обробки і значно зростає в міру підвищення температури обробки до 973 К. Зростаюча в процесі карбонізації кількість атомів вуглецю, що знаходяться в sp^2-гібридизованому стані, сприяє підвищенню електропровідності кінцевого матеріалу, оскільки π-зв'язані електрони делокалізовані та служать для переносу заряду. Термічна обробка сприяє зростанню електропровідності вуглецю завдяки зміні ступеня упорядкування структури [119]. Тому композити гідроксиду нікелю з вуглецем, навіть при малому вмісті вуглецю (10 % маси), володіють значно вищою електропровідністю.



(а) (б)

(в)

Рис. 3.17. Частотні залежності повної електропровідності для композитів зі складом 90:10 % (а), 50:50 % (б) та 10:90 % $Ni(OH)_2$ / C

3.5. Електрохімічні властивості композитів β-гідроксид нікелю / вуглець

3.5.1. Циклічна вольтамперометрія та гальваностатичні заряд / розрядні дослідження

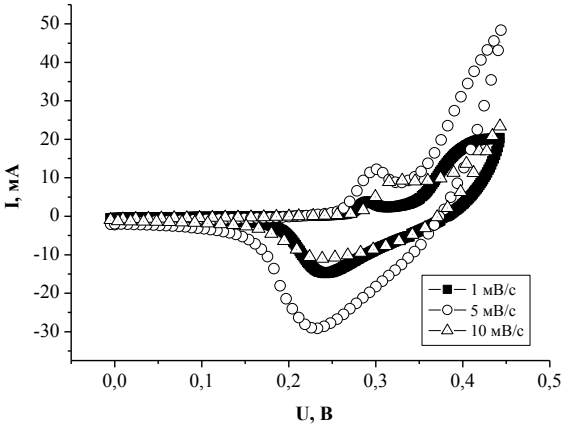
Механохімічним методом приготовлено шість груп композитів, в яких вміст нанопористого вуглецю, отриманого з рослинної сировини шляхом її гідротермальної карбонізації і активації [120], становив 10, 20, 30, 50, 70, 90 % маси відповідно. Отримані композити змішували з струмопровідною

добавкою (ацетиленова сажа) у пропорції 75:25 % та наносили на нікелеву сітку розміром 0,49 $см^2$, формуючи електроди.

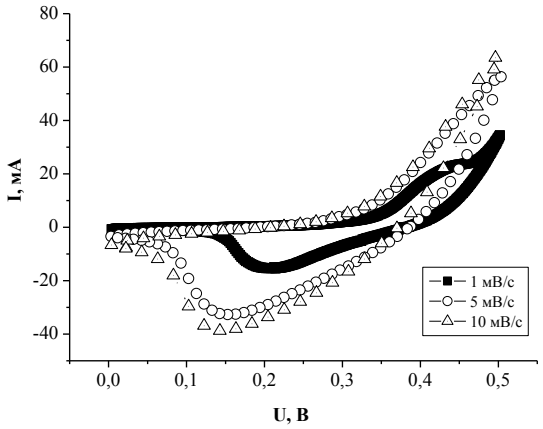
На рис. 3.18 представлено циклічні вольтамерогарми (ЦВА) чистого β-$Ni(OH)_2$ (а) та його композитів з різним вмістом вуглецю (б–є) при швидкостях сканування 1, 5 та 10 мВ/с. Характерною особливістю поведінки досліджуваних електрохімічних систем є те, що на вольтамперограмі чистого β-$Ni(OH)_2$ (рис. 3.18, а) спостерігаються два окислювально-відновні піки, які відповідають за псевдоємність: один пік анодний (додатна величина струму) при 0,29 В (швидкість сканування 5 мВ/с), зумовлений окисленням $Ni(OH)_2$ до NiOOH, відповідає заряду, а другий – катодний (від'ємна величина струму) при 0,24 В – розряду [121]. Дані піки представляють швидкі оборотні окислювально-відновні процеси, що відбуваються на межі розділу $Ni(OH)_2$ з одного боку і електроліту з іншого, згідно рівняння:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^- \qquad (3.2)$$

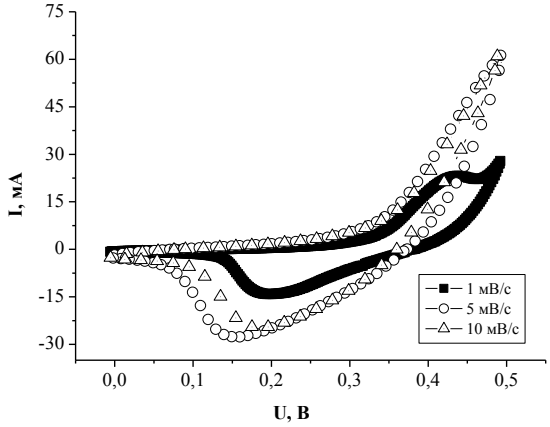
Із збільшенням вмісту вуглецю ці піки зміщуються: анодний – в бік збільшення напруги, а катодний – в сторону її зменшення (рис. 3.18, б-е). При цьому на кривих ЦВА, з ростом вмісту вуглецю, величина піків зменшується, а при вмісті вуглецю на рівні 90 % маси електрода (рис. 3.18, є) піки практично не спостерігаються. Як показано в [122] окремі катіони K^+ також можуть брати участь в окисно-відновних реакціях на поверхні $Ni(OH)_2$. Крім того, на кривих ЦВА спостерігається різке збільшення струму на верхній межі напруги, пов'язане з виділенням кисню на поверхні вуглецевого електрода [123]. Це вказує на те, що ємнісні характеристики регулюються не тільки ємністю ПЕШ, але і фарадеївськими реакціями. Електроди на основі композитів мають більші площі при різних швидкостях сканування, тобто композити $Ni(OH)_2$ / С можуть досягати вищої ємності. Однак, збільшення масового вмісту вуглецю сприяє формуванню більших часток або великих агломератів, що призводить до погіршення електронної провідності через пригнічення дифузії йонів на електроді.


I, мА
U, В
1 мВ/с
5 мВ/с
10 мВ/с

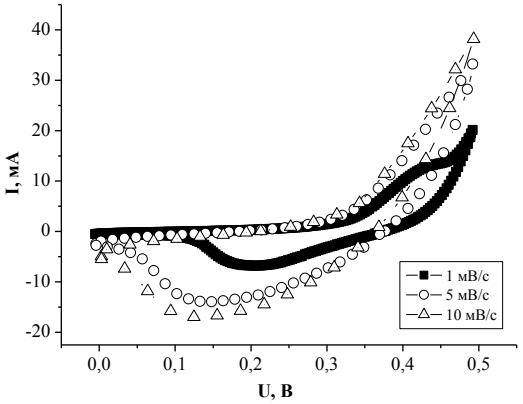
(а)


I, мА
U, В
1 мВ/с
5 мВ/с
10 мВ/с

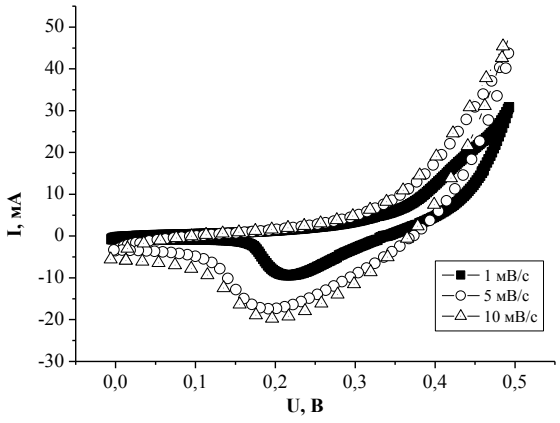
(б)


I, мА
U, В
1 мВ/с
5 мВ/с
10 мВ/с

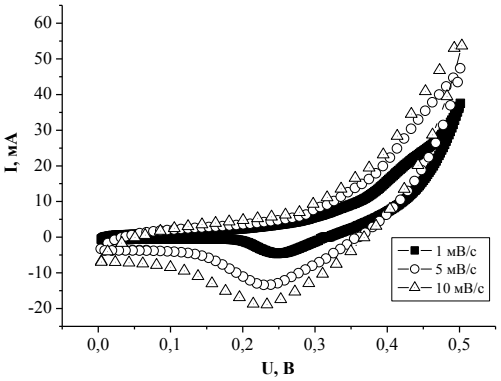
(в)


I, мА
U, В
1 мВ/с
5 мВ/с
10 мВ/с

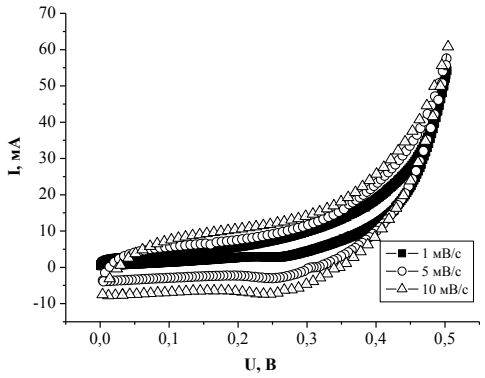
(г)


I, мА
U, В
1 мВ/с
5 мВ/с
10 мВ/с

(д)


I, мА
U, В
1 мВ/с
5 мВ/с
10 мВ/с

(е)



(э)

Рис. 3.18. Циклічні вольтамперограми β-$Ni(OH)_2$ (а), композитів β-$Ni(OH)_2$/C = 90:10 (б), β-$Ni(OH)_2$/C = 80:20 (в), β-$Ni(OH)_2$/C = 70:30 (г), β-$Ni(OH)_2$/C = 50:50 (д), β-$Ni(OH)_2$/C = 30:70 (е), $Ni(OH)_2$/C = 10:90 (є)

Питома ємність композитних систем оцінювалася згідно формули [102]:

$$C = \frac{\int IdU}{\mathrm{ms}(U_2 - U_1)}$$

де I - катодний струм, s - швидкість сканування, m – маса нанокомпозиту, (U_2 – U_1) діапазон робочої напруги.

При швидкості сканування 1 мВ/с питома ємність чистого β-$Ni(OH)_2$ становить 238 Ф/г. Сформований композит на його основі демонструє збільшення питомої ємності до максимального значення 292 Ф/г при співвідношенні β-$Ni(OH)_2$/C=90:10, після чого збільшення вмісту вуглецю в композиті призводить до її зменшення (рис. 3.19). Очевидно, в композиті β-$Ni(OH)_2$/C домінуючим є вклад псевдоємності. Вуглець забезпечує більшу кількість активних центрів для окисно-відновних реакцій, шляхом збільшення питомої площі поверхні, та приводить до зменшення питомого опору електрода. При швидкості сканування 10 мВ/с, величина питомої ємності для чистого β-$Ni(OH)_2$ зменшується до 24 Ф/г, а для композиту β-$Ni(OH)_2$/C = 90:10 – до 104 Ф/г. Це може бути викликане ефективним транспортом йонів в

пори активних матеріалів при низькій швидкості сканування, у той час як при більш високій швидкості сканування, деякі активні ділянки поверхні пор не встигають накопичувати заряд. Таким чином, встановлено, що оптимальна кількість вуглецю повинна становити близько 10 % маси композиту.

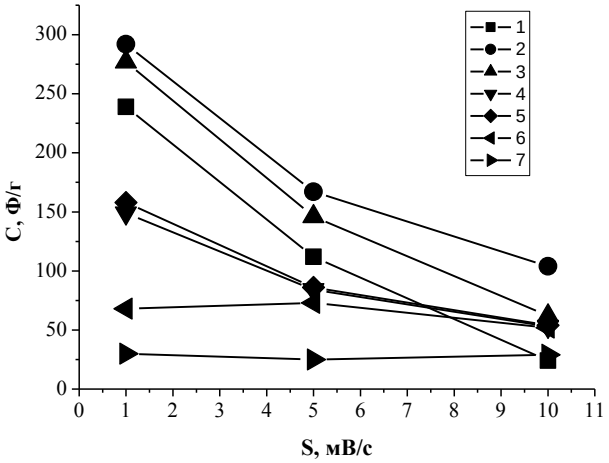
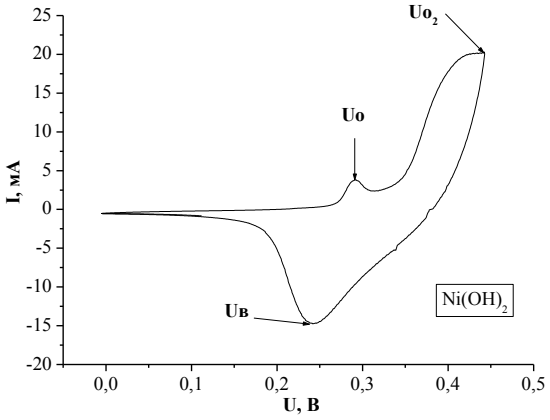


Рис. 3.19. Залежність питомої ємності від швидкості сканування для β-$Ni(OH)_2$ (1), композитів β-$Ni(OH)_2$ / C = 90:10 (2), β-$Ni(OH)_2$ / C = 80:20 (3), β-$Ni(OH)_2$ / C = 70:30 (4), β-$Ni(OH)_2$ / C = 50:50 (5), β-$Ni(OH)_2$ / C = 30:70 (6), $Ni(OH)_2$ / C = 10:90 (7)

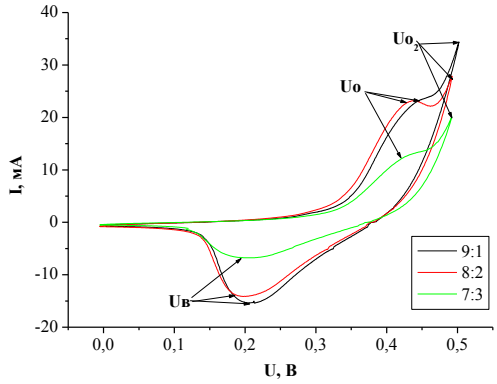
Відомо, що різниця напруг анодного та катодного піків характеризує оборотність окисно-відновної реакції [124]. Процес заряду електроду на основі гідроксиду нікелю зазвичай відбувається у конкуренції з паразитною реакцією виділення кисню [125], що обмежує електрохімічну стабільність електроду. Таким чином, різниця між напругою піку виділення кисню U_{o2} та напругою піку окислення Uo є важливим параметром. Велике значення U_{o2} - Uo відповідає за високу зарядову ефективність електродного матеріалу.

Пік окислення для чистого β-$Ni(OH)_2$ відповідає U_o = 0,29 В, в той час як катодний пік відновлення при $U_в$ = 0,24 В, у результаті потенціальна різниця $U_o - U_в$ становить 0,05 В (рис. 3.20 а). Після додавання вуглецю анодний пік переміщується в бік більших значень потенціалів, у той час як положення катодного піку майже не змінюється. Зокрема, для композитів на

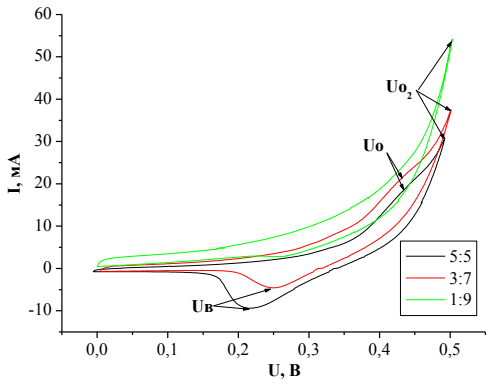
основі β-$Ni(OH)_2$ з вмістом вуглецю 10, 20, 30, 50 % (рис. 3.20, б, в) U_o = 0,44 В, тоді як для композитів з максимальним вмістом вуглецю, він практично не фіксується. Це вказує на те, що окисно-відновні реакції пригнічуються, а заряд накопичується тільки за рахунок утворення ПЕШ на вуглецевому матеріалі. Рух анодного піку струму зазвичай пов'язаний з нуклеацією NiOOH та збільшенням концентрації йонів нікелю (Ni^{2+} або Ni^{3+}). Ріст піку струму окислення та зниження піку струму відновлення є результатом відмінної електрокаталітичної активності нанокомпозитів β-$Ni(OH)_2$/C. Детальні особливості циклічних вольтамперограм представлені в табл. 3.3. Потенціальна різниця ($U_o - U_в$) між анодними і катодними позиціями асоціюється з оборотністю електродної реакції.



(а)



(б)



(в)

Рис. 3.20. ЦВА β-$Ni(OH)_2$ (а) та композитів (б, в) при швидкості сканування 1 мВ/с

Таблиця 3.3

Окислювально-відновні піки ЦВА для β-$Ni(OH)_2$ та його композитів з різним вмістом вуглецю

Електрод	**Потенціал, В**					**Струм, мА**	
	$U_в$, В	$U_о$, В	$U_{о2}$, В	$U_о$-$U_в$	$U_{о2}$- Uo	Пік відновлення	Пік окислення
β-$Ni(OH)_2$	0,24	0,29	0,45	0,05	0,16	-14,7	3,8
90:10	0,21	0,44	0,5	0,23	0,06	-15,3	22,9
80:20	0,2	0,44	0,5	0,22	0,06	-14	23,2
70:30	0,21	0,44	0,5	0,23	0,06	-6,8	13
50:50	0,20	0,44	0,5	0,24	0,06	-9,4	19,5
30:70	0,25	-	0,5	-	-	-4,6	21,5

*$U_в$ – потенціал відновлення, $U_о$ – потенціал окислення, $U_{о2}$ – потенціал виділення кисню

Гальваностатичні заряд / розрядні вимірювання були проведені при струмах 5 та 10 мА у діапазоні 0-0,4 В. Несиметричність заряд / розрядних кривих (рис. 3.21) пояснюється кінетичною необоротністю електроліту на електродних матеріалах у зв’язку з окисно-відновними реакціями.

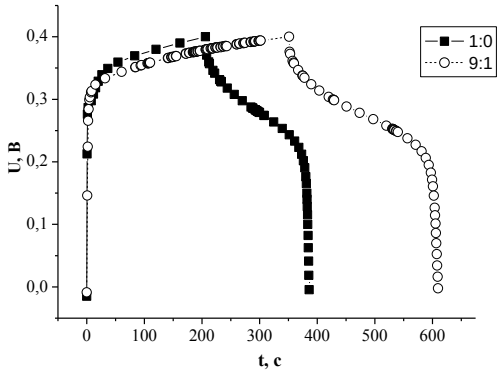
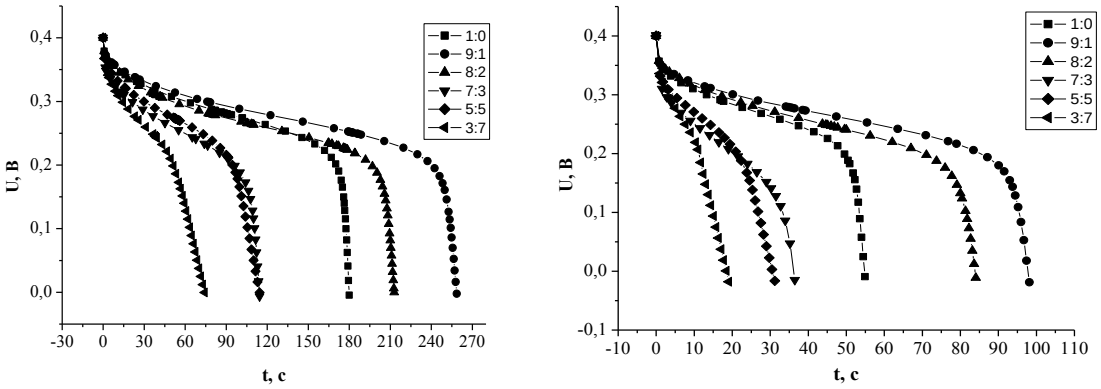


Рис. 3.21. Заряд / розрядні криві чистого β-$Ni(OH)_2$ та нанокомпозиту β-$Ni(OH)_2$/C (90:10)

Як видно з рис. 3.22, розрядні криві є нелінійними. У діапазоні 0,4–0,2 В їх нелінійність пов’язана з псевдоємністю матеріалів, тоді як у діапазоні 0,2–0 В лінійні ділянки пов’язані з ємністю ПЕШ, що утворюється на границі електрод / електроліт.



(а) (б)

Рис. 3.22. Розрядні криві композитів з різним вмістом вуглецю при струмі 5 мА (а) та 10 мА (б)

Плато на розрядних кривих (рис. 3.22) спостерігається як для чистого β-$Ni(OH)_2$ так і композитів, вказуючи на те, що процес відновлення нікелю є домінуючим. Однак, при підвищені величини струму та вмісту вуглецю, розрядне плато скорочується і майже зникає при вмісті вуглецю понад 70 %.

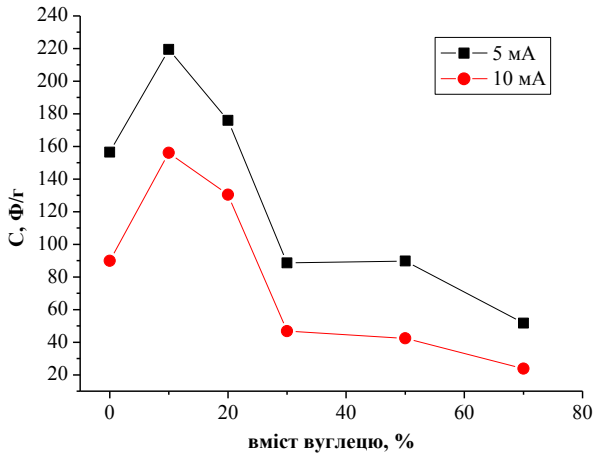


Рис. 3.23. Питома ємність, обчислена з гальваностатичних розрядних кривих для електродів з різним вмістом вуглецю при струмах 5 та 10 мА

Крім того, значення питомої ємності (рис. 3.23), обчисленої з розрядних кривих, для композитів β-$Ni(OH)_2$/C=90:10 та β-$Ni(OH)_2$/C=80:20 становить 220 Ф/г та 176 Ф/г при струмі 5 мА відповідно, і є більшим ніж для β-$Ni(OH)_2$ – 156 Ф/г, що добре узгоджується з даними, отриманими з кривих ЦВА та у [112].

У табл. 3.4 узагальнено значення питомої ємності, обчисленої з ЦВА та гальваностатичних розрядних кривих (рис. 3.24) зразків підданих дії ультразвуку та лазерно-опромінених.

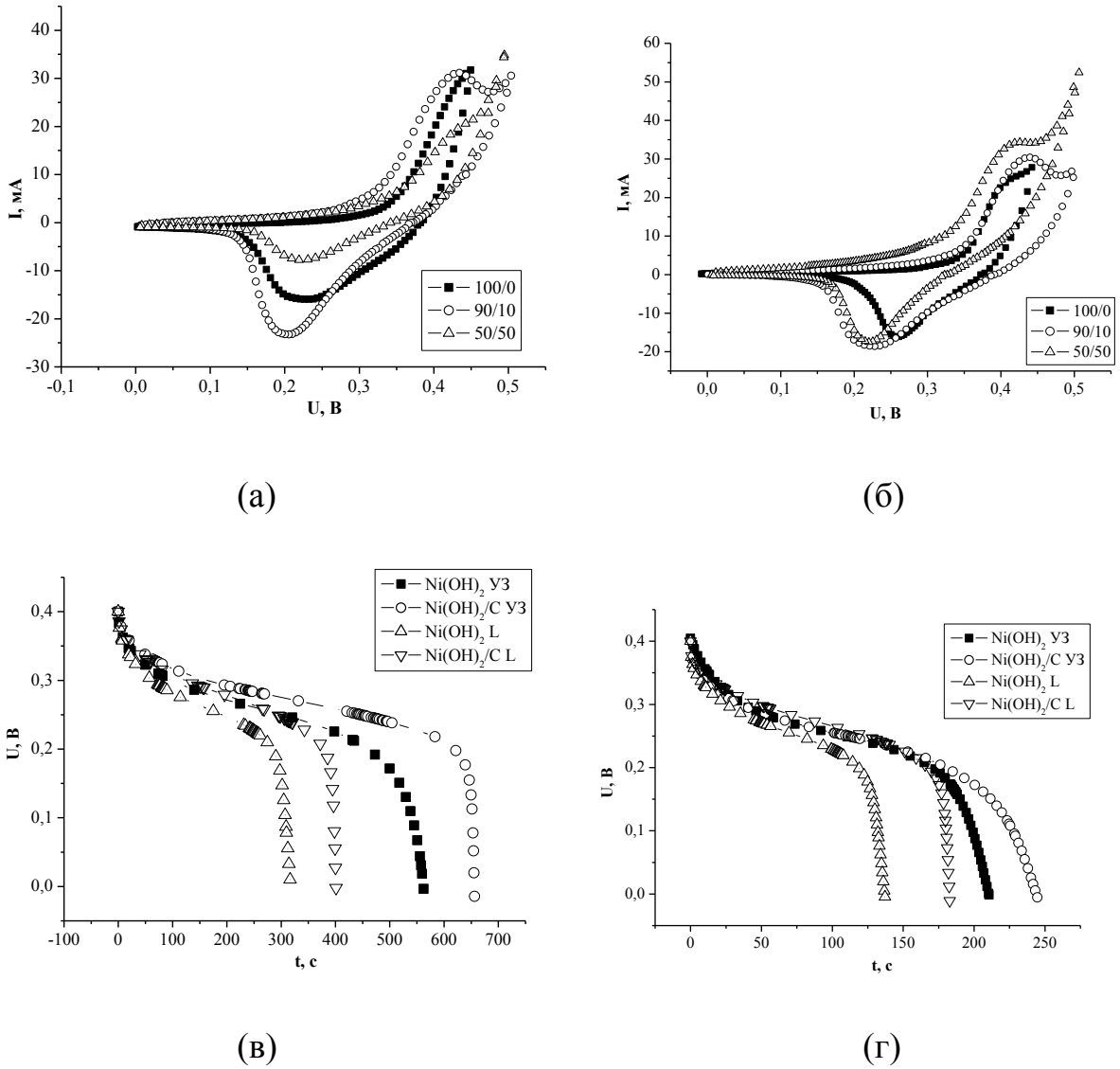


Рис. 3.24. ЦВА для зразків, підданих ультразвуковому диспергуванню (а) та лазерному опроміненню (б) при швидкості сканування 1 мВ/с та гальваностатичні розрядні криві при струмах 5 мА (в) та 10 мА (г)

Таблиця 3.4

Значення питомої ємності композитів на основі β-$Ni(OH)_2$ (Ф/г)

Матеріал	**Ультразвук**					**Лазерне опромінення**				
	Швидкість сканування, мВ/с			Струм розряду, мА		Швидкість сканування, мВ/с			Струм розряду, мА	
	1	*5*	*10*	*5*	*10*	*1*	*5*	*10*	*5*	*10*
$Ni(OH)_2$ 100	341	113	58	433	353	282	146	85	265	215
$Ni(OH)_2$/C 90:10	**411**	**279**	**140**	**554**	**472**	**326**	**236**	**155**	**328**	**306**
$Ni(OH)_2$/C 70:30	268	118	73	236	193	239	100	74	136	103
$Ni(OH)_2$/C 50:50	182	100	73	89	62	150	81	59	33	32
$Ni(OH)_2$/C 30:70	132	68	57	34	20	74	41	15	39	23

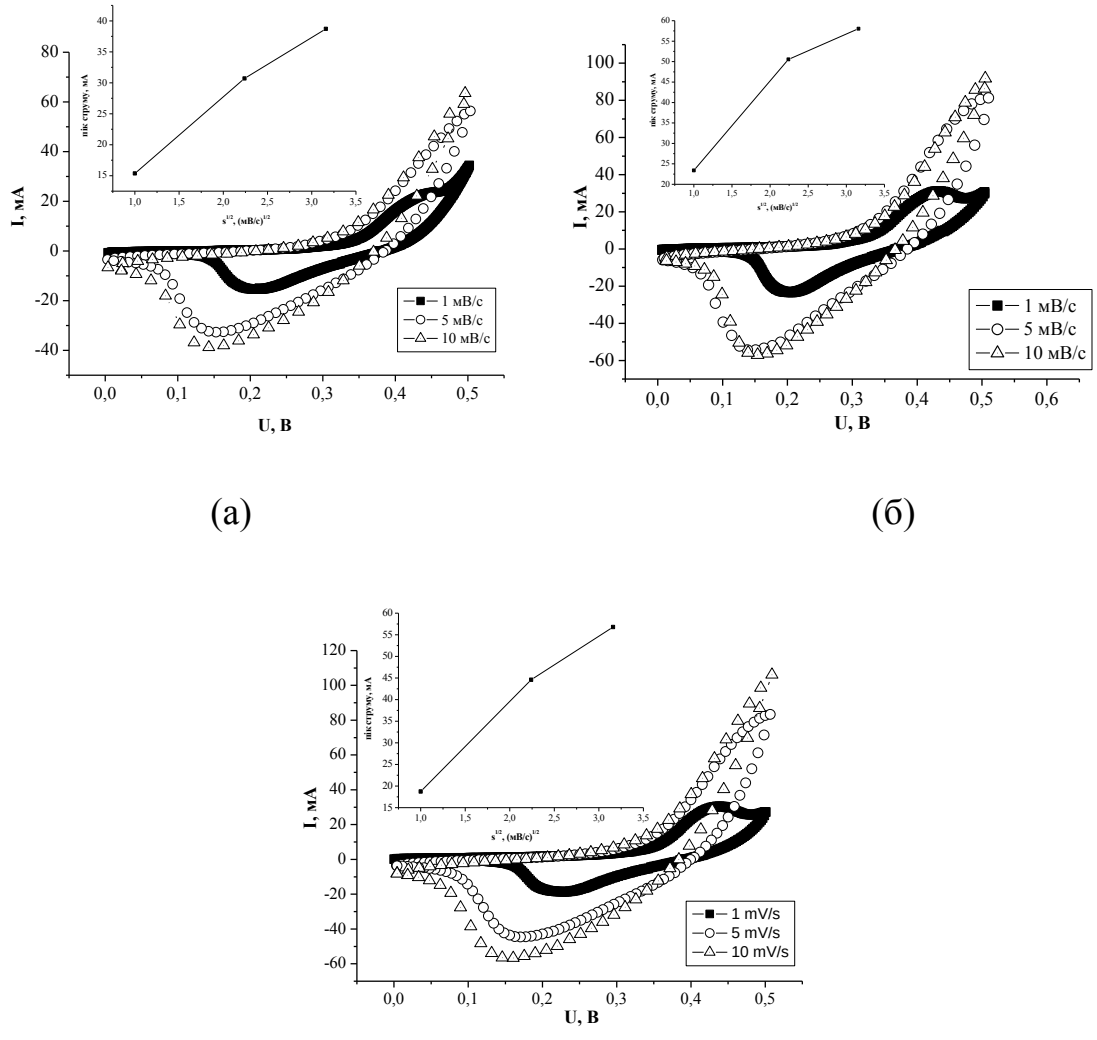
Найвищою ємністю володіє композит з вмістом вуглецю 10 %, як підданий дії ультразвуку так і лазерного опромінення. Результати, отримані з гальваностатичних розрядних кривих також демонструють, що найвищого значення питомої ємності досягає композит β-$Ni(OH)_2$ / С 90:10, підданий дії ультразвуку – 554 та 472 Ф/г при струмах 5 та 10 мА відповідно. Ультразвукове диспергування приводить до розриву слабких ван-дер-ваальсових зв’язків між шарами гідроксиду нікелю та утворення додаткових гостьових позицій для йонів електроліту. Питома ємність лазерно-опроміненого композиту становить 328 та 306 Ф/г, при струмах 5 та 10 мА відповідно. При лазерному опроміненні, внаслідок теплового нагріву, може відбуватись процес дефектоутоврення. З ростом концентрації дефектів, зростає і концентрація вільних носіїв [126, 127].

Циклічні вольтаперограми також використовуються для визначення коефіцієнта дифузії протонів. Оскільки найвищими ємнісними характеристиками володіє композит β-$Ni(OH)_2$ / С 90:10, то і розрахунок проводився тільки для цього складу композитів підданих дії ультразвуку та

лазерного опромінення. Згідно [128] при кімнатній температурі пік струму може бути визначений як:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} c^0 s^{1/2} \quad (3.3)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в реакції (для $Ni(OH)_2$ n=1), A – площа поверхні, D – коефіцієнт дифузії, c^0 – початкова концентрація реагентів, s – швидкість сканування. Для досліджуваних зразків n, A, c^0 та s є однаковими, тому коефіцієнт дифузії протонів буде залежати тільки від нахилу I_p відносно $s^{1/2}$ [129].



(а) (б)

(в)

Рис. 3.25. ЦВА для композитів β-$Ni(OH)_2$ / С 90:10 (а), після дії ультразвуку (б) та лазерного опромінення (в). Вставка: графік залежності піку струму від $s^{1/2}$

Коефіцієнт нахилу становить: K_1=10,9 для механохімічної суміші, K_2=16,4 для композиту після ультразвукового диспергування та K_3=17,8 для лазерно-опроміненого композиту (рис. 3.25). Отже, коефіцієнт дифузії протонів зразків $D_1>D_2>D_3$. Підвищення коефіцієнта дифузії для композиту підданого дії ультразвуку пояснюється меншим розміром частинок та більшою площею поверхні, що забезпечує більше каналів для контакту частинок з розчином електроліту та сприяє швидкому йонному перенесенню, прискоренню реакції та зменшення поляризації електрода під час процесу заряду / розряду.

3.5.2. Імпедансні дослідження композитів β-гідроксид нікелю / вуглець

Електродні матеріали з низьким електронним опором можуть досягати високої питомої ємності, тому є ефективними при використанні в електрохімічних пристроях накопичення енергії. Електрохімічна імпедансна спектроскопія є методом, який використовується для оцінки опору електродного матеріалу та розчину електроліту. Діаграми Найквіста для чистого β-$Ni(OH)_2$ і композитів з різним вмістом вуглецю, зняті в області частот 0,01 Гц до 10^5 Гц при початковому потенціалі комірок.

На основі діаграм Найквіста для вихідного β-$Ni(OH)_2$, β-$Ni(OH)_2$ УЗ, β-$Ni(OH)_2$ L (рис. 3.26 а) та відповідних композитів β-$Ni(OH)_2$/C (рис.3.26 б), β-$Ni(OH)_2$/C УЗ (рис.3.26 в) та β-$Ni(OH)_2$/C L (рис.3.26 г) з вмістом вуглецю 10, 30, 50 та 90 % є змодельовано еквівалентну електричну схему (EEC) з використанням програми ZView2 (рис. 3.26 д), яка складається з послідовно з'єднаного опору R_0, ланки R_1 – CPE_1, та елемента постійної фази CPE_2.

Високочастотна область пов'язана з процесом, що відбувається на межі матеріал / електроліт. Його можна змоделювати паралельно з'єднаним елементом постійної фази CPE_1, що відповідає за ємність ПЕШ та йонним опором R_1, що виникає при перенесенні заряду через межу електрод / електроліт. При нижчих частотах можна спостерігати лінійний імпеданс Варбурга, що моделюється послідовно з'єднаним елементом CPE_2, який

відповідає за дифузійні процеси перенесення йонів по міжкристалічних межах гідроксиду нікелю та частинках вуглецю.

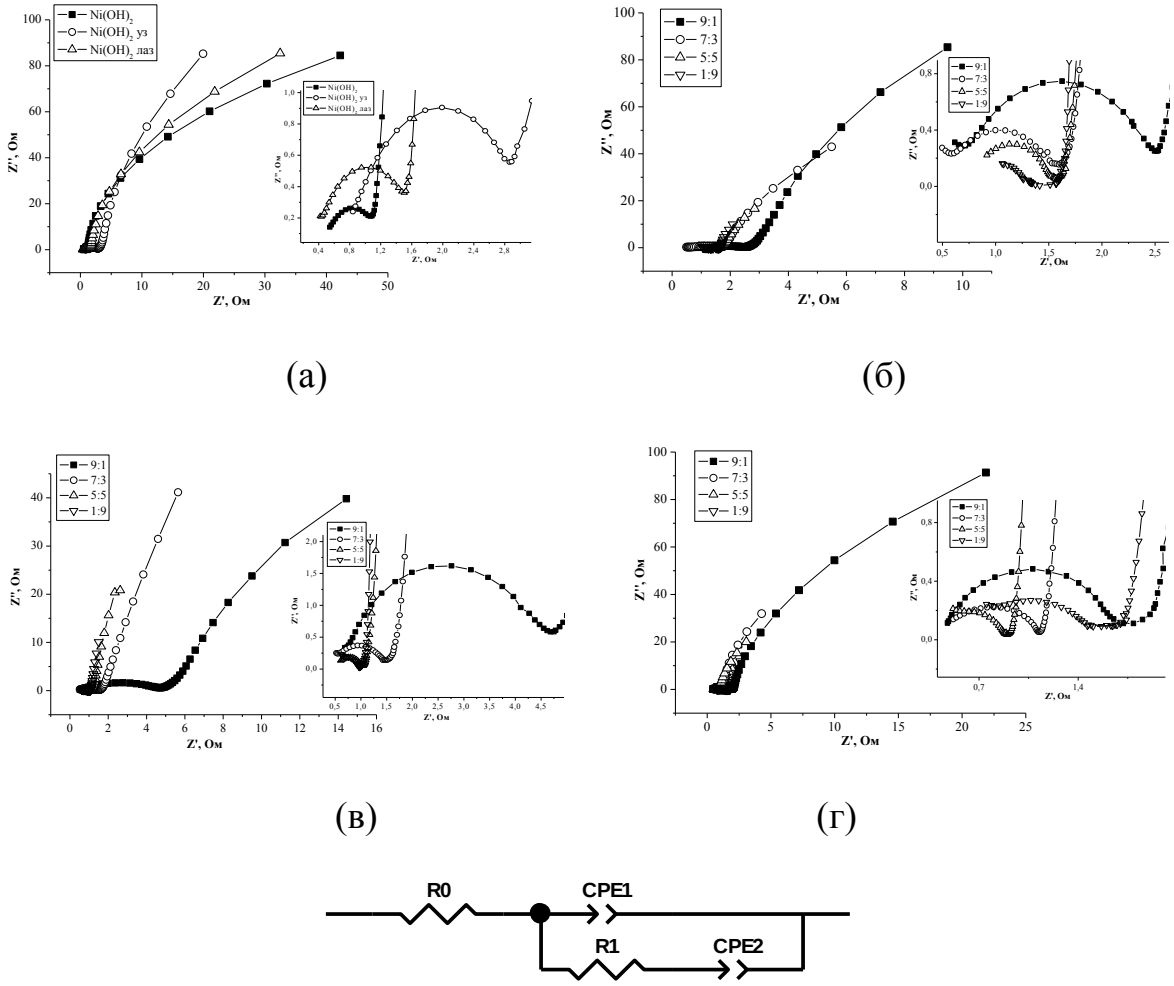


Рис. 3.26. Діаграми Найквіста (а-г) та відповідна їм ЕЕС (д)

Елемент постійної фази (CPE) може відображати як експоненціальний розподіл параметрів даної електрохімічної реакції, пов’язаної з подоланням енергетичного бар’єру при переносі заряду і маси, так і імпедансну поведінку, викликану фрактальною структурою поверхні досліджуваного електрода. Загалом елемент *CPE* можна розглядати як прояв властивостей фрактальності в просторі частот. При значенні α = 1 елемент CPE поводить себе як класичний елемент С. Для α = 0,5 CPE дає імпеданс Варбурга в чистому вигляді. Для проміжних значень α CPE описує різний тип частотного розподілу, що апроксимує поведінку С і W з розподіленими

параметрами. Нахил імпедансної дуги в низькочастотній області відповідає за дифузійні процеси, якщо кут нахилу становить 45^0, процесом пов'язаним з ємнісними характеристиками - кут нахилу $>45^0$.

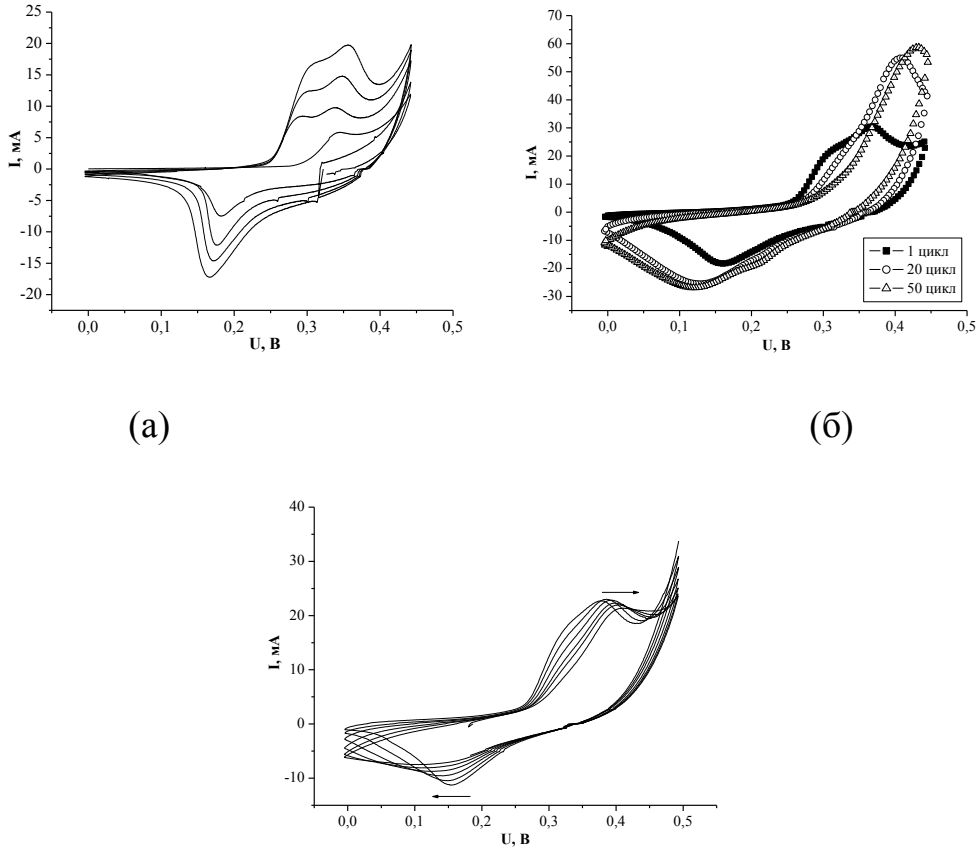
Для композитів β-$Ni(OH)_2$/C після додавання вуглецю, діаметр півкола зменшується, що пов'язано з нижчим опором перенесення заряду, завдяки вищій провідності композитів. Отже, нанопористий вуглець зменшує відстань для йонної інтеркаляції, а наявність макро/мезопор, що утворюються чергуванням нанопластівців гідроксиду нікелю сприяє покращенню дифузії йонів електроліту в пористу структуру, що також зменшує значення опору перенесення заряду.

3.6. Електрохімічні властивості композитів α-гідроксид нікелю / вуглець

Гідротермальним методом отримано чистий α-$Ni(OH)_2$, композит α-$Ni(OH)_2$ / C – вміст C=10 %, вуглець попередньо підданий ультразвуковому диспергуванню протягом 2 год, композит α-$Ni(OH)_2$ / C - вміст C=10 %, вуглець попередньо лазерно-опромінений протягом 3 хв, композит α-$Ni(OH)_2$ / C – 10 %, C попередньо підданий ультразвуковому диспергуванню протягом 25 хв. Електрохімічні дослідження проводились аналогічним способом, як і у випадку β-$Ni(OH)_2$.

При електрохімічному тестуванні електроду на основі α-$Ni(OH)_2$ на ЦВА (рис. 3.27 а) спостерігається другий анодний пік при більш позитивних потенціалах 0,33-0,35 В. Наявність двох піків вказує на те, що при анодному окислені α-$Ni(OH)_2$ (II), утворюється система з двома окремими фазами, які існують при різних потенціалах і являють собою, ймовірно, α-$Ni(OH)_2$ та β-модифікації гідроксиду нікелю згідно зі схемою Боде [47]. В катодній області пік не подвоюється, тобто кінетичні характеристики відновлення двох фаз не відрізняються. ЦВА при швидкості сканування 1 мВ/с для α-$Ni(OH)_2$ на 1-4, 20 та 50 циклах наведені на рис. 3.27 б. Анодний пік струму зсувається до більш позитивних потенціалів при циклюванні від 1-го до 50-го циклу (від

0,37 до 0,44 В відносно Ag / AgCl), що, ймовірно, пов’язано з процесом переходу до більш стабільної β-фази. Оскільки α-фаза є термодинамічно нестабільною, перетворення в β-фазу або змішану фазу є енергетично вигідним процесом, що і показує зсув анодного піку струму в напрямку позитивних потенціалів. Таким чином, найбільш ймовірно, перехід між фазами протікає за допомогою двох окремих, але доповнюючих, процесів, а саме переходу до β-$Ni(OH)_2$ в концентрованому розчині КОН і електрохімічного циклювання між окисленими та відновленими станами.



(а) (б)

(в)

Рис. 3.27. Циклічні вольтамперограми α-$Ni(OH)_2$ на початкових циклах (а), на 1, 20 та 50 циклі (б) та композиту α-$Ni(OH)_2$: С (2 год уз) на початкових циклах (в) при швидкості сканування 1 мВ/с

Трансформація турбостратної α-фази в β-фазу відбувається за рахунок втрати молекул води в кристалічній структурі. Вища електрохімічна активність α-фази пов'язана з активністю води в кристалічній структурі.

Добре відомо, що перехід Ni^{2+} до Ni^{3+} є твердотільною протонною інтеракляцією / деінтеркаляцією та супроводжується двома процесами: видаленням катіонів лужних металів та йонів нітратів та видаленням гідроксильних йонів / протонів з вільними молекулами води. Реакцію

$$Ni(OH)_2 + OH^- = NiOOH + H_2O + e \qquad (3.4)$$

можна переписати

$$H_n NiOOH \leftrightarrow NiOOH + nH^+ + ne^- \qquad (3.5)$$

Істотним фактором є збільшення піку анодного струму від першого (30,6 мА) до 50-го циклу сканування (59,2 мА). Це може бути віднесено до електрохімічної активності молекул води, зв'язаних з протонами, тому процес можна описати наступним чином.

При анодній поляризації, йони OH^- рухаються у напрямку до межі плівка матеріал / розчин:

$$(OH^-)_V \leftrightarrow (OH^-)_S \qquad (3.6)$$

де V являє собою об’ємну частину розчину , а S - поверхню плівки. Залежно від локального електричного поля і товщини плівки, дифузія OH^- йонів від поверхні до будь-якого місця в середині плівки буде відбуватись:

$$(OH^-)_S \leftrightarrow (OH^-)_B \qquad (3.7)$$

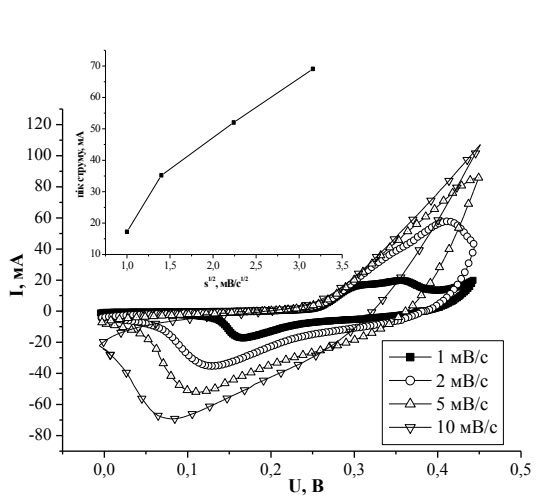
Окислення двовалентних груп гідроксиду вивільняє протони, які дифундують від електрода до місць в оксиді, де вони з'єднуються з йонами OH^- з утворенням води, тобто

$$\begin{aligned} (H^+)_B &\rightarrow (H^+)_n \\ (H^+)_n + (OH)_n^- &\rightarrow (H_2O)_n \end{aligned} \qquad (3.8)$$

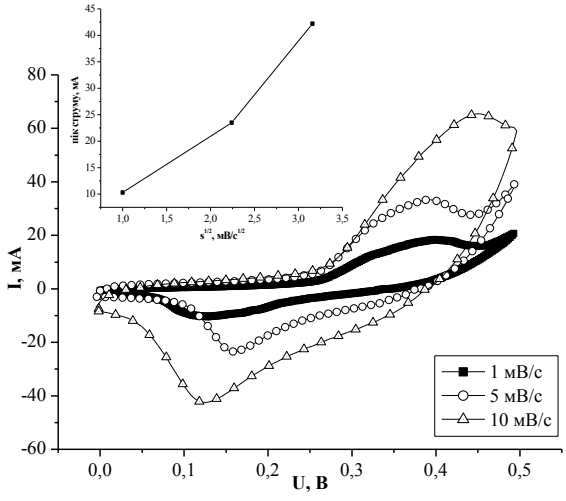
де n є місцем нейтралізації. При процесі окислення, місця нейтралізації рухаються в напрямку до розчину і цей прогрес припиняється після досягнення фази розчину. Це пояснює наявність градієнта концентрації води в плівці і що зміна електрохімічної активності може бути пов'язана з активністю води в твердій фазі [130].

Для композиту α-$Ni(OH)_2$ / C протягом впливу ультразвуку 2 год (рис. 3.27 в) також спостерігається зсув анодного піку в напрямку вищих потенціалів при циклюванні. Однак при процесі окислення наявний тільки один пік, що відповідає за α-фазу, тому можна стверджувати, що додавання вуглецю підвищує стабільність α-$Ni(OH)_2$ в процесі циклювання.

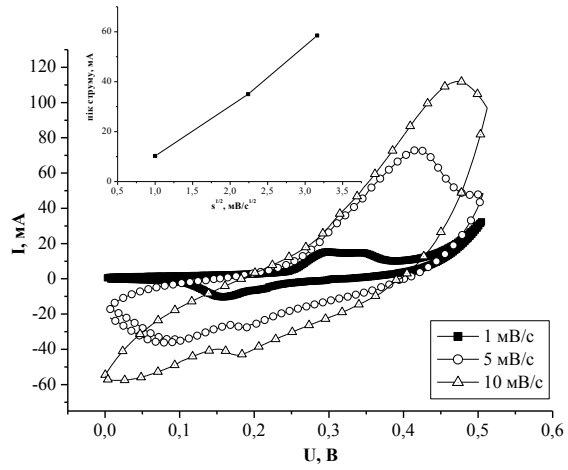
На рис. 3.28 а-г представлено ЦВА при швидкостях сканування 1-10 мВ/с для гідротермально-отриманих матеріалів.



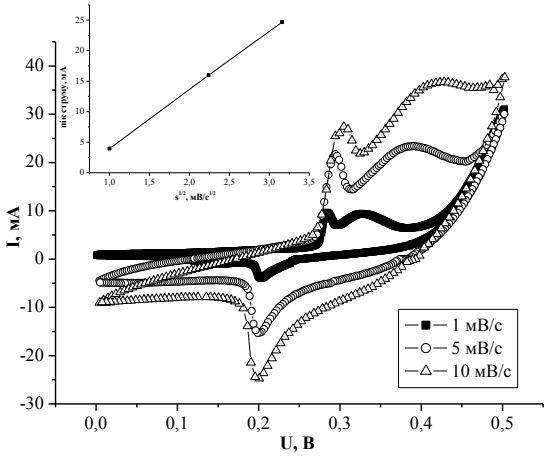
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3.28. ЦВА α-$Ni(OH)_2$ (а), α-$Ni(OH)_2$ / C (2 год УЗ) (б), α-$Ni(OH)_2$ / C (3 хв L) (в), α-$Ni(OH)_2$ / C (25 хв УЗ) (г)

Як і у випадку β-фази з ЦВА визначали коефіцієнт нахилу прямої $K \sim I_п(s^{1/2})$ та порівнювали його з коефіцієнтом дифузії D. Для α-$Ni(OH)_2$ K_1=22,88, для α-$Ni(OH)_2$ / C (2 год УЗ) K_2=14,54, для α-$Ni(OH)_2$ / C (3 хв L) K_3=22,21 і для α-$Ni(OH)_2$ / C (25 хв УЗ) K_4=9,6. Отже, коефіцієнт дифузії є найвищим для чистого α-$Ni(OH)_2$ та композиту, де вуглець опромінювали лазером протягом 3 хв та найнижчим для композиту з часом впливу ультразвуку на вуглець протягом 25 хв. Також на ЦВА композитів α-$Ni(OH)_2$ / C (3 хв L) (рис. 3.28 в) та α-$Ni(OH)_2$ / C (25 хв УЗ) (рис. 3.28 г) спостерігається два анодних піки, що вказують на наявність як α-фази так і окислених форм β-фази. Тобто час впливу лазерного опромінення 3 хв та ультразвуку 25 хв не зменшує розміру частинок нанопористого вуглецю, достатнього для інтеракалювання в міжшаровий простір гідроксиду нікелю.

Найвищою питомою ємністю володіє композит α-$Ni(OH)_2$ / C (2 год УЗ), яка при 1 мВ/с становить 310 Ф/г (рис. 3.29), що є вищим ніж композиту β-$Ni(OH)_2$ / C 90:10 – 292 Ф/г. Найнижче значення ємності близько 60 Ф/г при 1 мВ/с досягає композит α-$Ni(OH)_2$ / C (25 хв УЗ), що добре узгоджується з даними отриманими, при оцінені коефіцієнта дифузії.

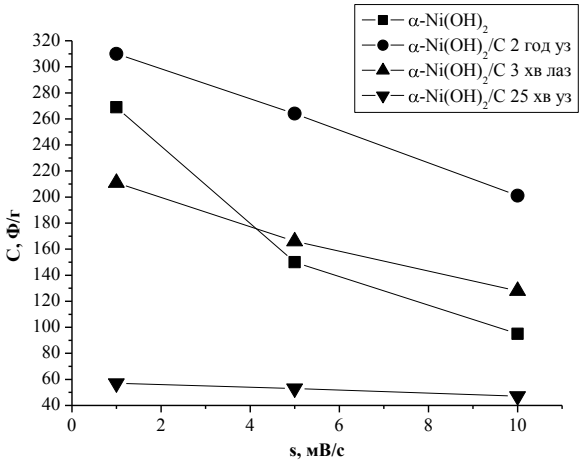
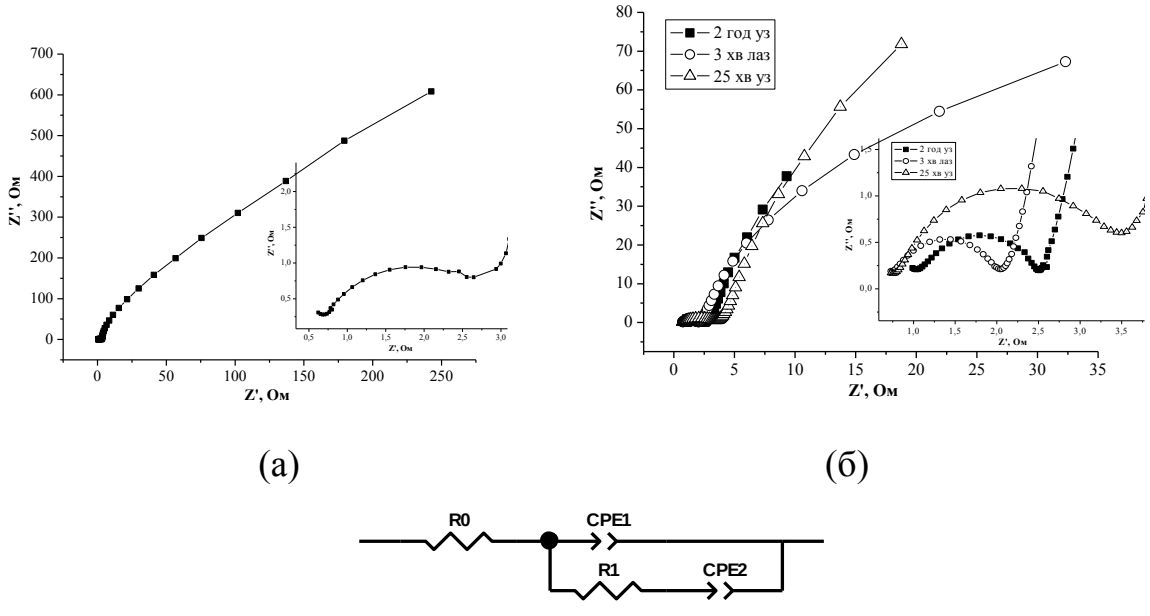


Рис. 3.29. Залежність питомої ємності від швидкості сканування для гідротермально-отриманих матеріалів

Імпедансні спектри α-$Ni(OH)_2$ та композитів α-$Ni(OH)_2$ / C представлено на рис. 3.30 а, б. Як правило, у високочастотній області півколо

є характеристикою опору перенесення заряду, з’єднаного паралельно з ємністю ПЕШ. Це означає, що електроди на основі α-$Ni(OH)_2$ та композиту α-$Ni(OH)_2$ / C (25 хв УЗ) мають більший опір перенесення заряду, ніж інші електроди. При нижчих частотах можна спостерігати лінійний імпеданс Варбурга, що відповідає за процес дифузії. Нахил лінії імпедансу Варбурга інтерпретується як емпіричний параметр, пов'язаний лише якісно, а не кількісно з дифузійним опором, де більший нахил відповідає повільнішій швидкості дифузії, а низький нахил швидшому темпу дифузії [131]. Таким чином, електрод на основі композиту α-$Ni(OH)_2$ / C (2 год УЗ) (рис. 3.30 б) має менший протонний дифузний опір, ніж інші електроди. На рис. 3.30 в представлено еквівалентну електричну схему, використовувану для моделювання процесів, що відбуваються на електродах. R_0, R_1, CPE_1 і CPE_2 відповідають опору електроліту та підвідних контактів, опору перенесення заряду, елементу постійної фази, який представляє собою ємність ПЕШ та CPE_2, що відповідає імпедансу Варбурга відповідно. Значення цих параметрів, отримані в результаті наближення за допомого програмного забезпечення ZView2, наведені в таблиці 3.5.



(а) (б)

(в)

Рис. 3.30. Діаграми Найквіста α-$Ni(OH)_2$ (а), композитів α-$Ni(OH)_2$ / C (2 год УЗ) (б), α-$Ni(OH)_2$ / C (3 хв L) (в), α-$Ni(OH)_2$ / C (25 хв УЗ) (б) та EEC (в)

Таблиця 3.5

Параметри еквівалентної схеми для різних матеріалів

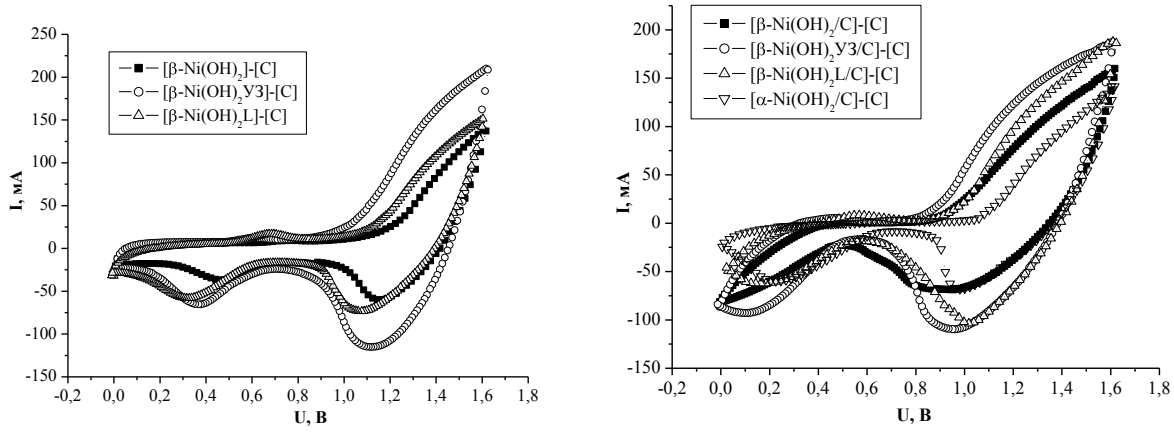
Матеріал	**R_1**	**R_2**	**CPE_1-T**	**CPE_1-P**	**CPE_2-T**	**CPE_2-P**
α-$Ni(OH)_2$	0,51	3,5	0,0057	0,9	0,011	0,63
α-$Ni(OH)_2$ / C (2 год УЗ)	0,93	1,5	0,0033	0,88	0,325	0,62
α-$Ni(OH)_2$ / C (3 хв L)	0,65	1,7	0,0019	0,89	0,169	0,55
α-$Ni(OH)_2$ / C (25 хв УЗ)	0,71	3,1	0,0033	0,89	0,174	0,75

Порівнюючи дані з таблиці, бачимо, що найнижчим опором перенесення заряду володіє композит α-$Ni(OH)_2$ / C (2 год УЗ). Введення нанопористого вуглецю в структуру гідроксиду нікелю успішно стабілізує α-$Ni(OH)_2$ в лужних середовищах та підвищує провідність композитних матеріалів.

3.7. Порівняння питомих енергетичних характеристик гібридних систем на основі композитів гідроксид нікелю / вуглець

Здійснено порівняльний аналіз питомих енергетичних характеристик гібридних систем на основі β-$Ni(OH)_2$ і композиту β-$Ni(OH)_2$ / C, підданих дії ультразвуку β-$Ni(OH)_2$ і композиту β-$Ni(OH)_2$ / C, лазерно-опромінених β-$Ni(OH)_2$ та композиту β-$Ni(OH)_2$ / C, а також α-$Ni(OH)_2$ та композиту α-$Ni(OH)_2$ / C УЗ 2 год., з яких формували позитивні електроди, та активованого вуглецю для негативного електроду, електролітом служив 33 % розчин KOH. Як показано вище, оптимальне співвідношення $Ni(OH)_2$ / C становило 90:10. Вихідною композицією для негативного та позитивного електродів ГК служила суміш з досліджуваного матеріалу і сажі у співвідношенні 75:25. Маса суміші для позитивного (композити) і негативного електроду (активований вуглець) становила 75 мг і 150 мг відповідно [132, 133].

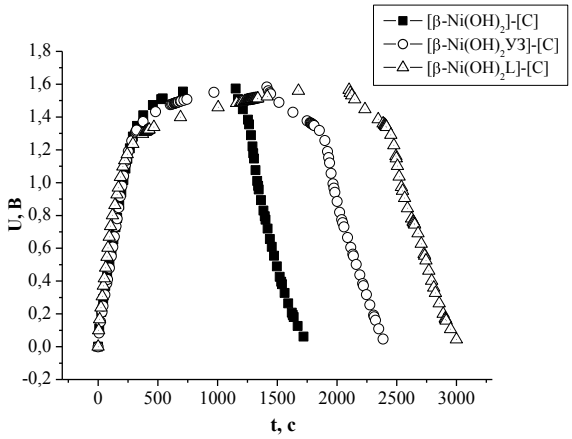
Циклічні вольтамперограми (ЦВА) гібридних систем [β-$Ni(OH)_2$]–[C], [β-$Ni(OH)_2$ УЗ]–[C], [β-$Ni(OH)_2$ L]–[C], та систем на основі композитів [α-$Ni(OH)_2$/C]–[C], [β-$Ni(OH)_2$/C]-[C], [β-$Ni(OH)_2$/C УЗ]-[C] та [β-$Ni(OH)_2$/C L]-[C] показано на рис. 3.31 а,б. Піки, які спостерігаються в інтервалах 0,2 – 0,5 В та 1 – 1,3 В, відповідають за проходження окисно-відновних реакцій.



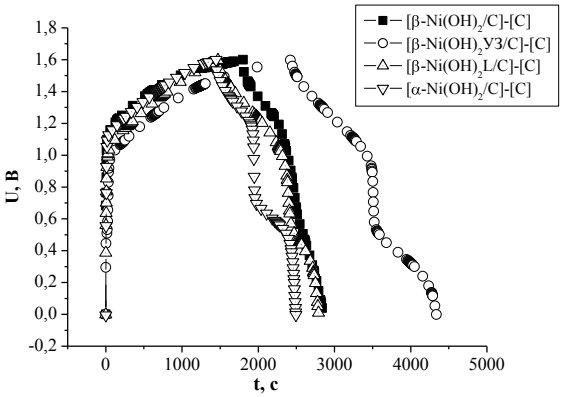
(а) (б)

Рис. 3.31. ЦВА досліджуваних гібридних систем при швидкості сканування 10 мВ/с

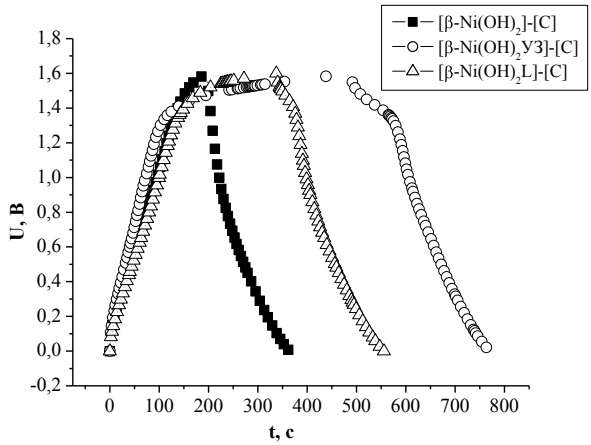
Заряд/розрядні криві даних систем (рис. 3.32 а-е), зняті при струмах 10, 20 та 50 мА підтверджують їх псевдоємнісну поведінку. Зокрема, при струмах розряду 10 та 20 мА на розрядних кривих спостерігаються плато, які є відповідальними за електрохімічну адсорбцію/десорбцію або перебіг окислювально-відновних реакцій [134], підтвердженням чого є хід ЦВА (рис. 3.31). При зростанні струму розряду питома ємність такого ГК різко спадає (табл. 3.6), що, пов’язано, з однієї сторони, з вуглецевим матеріалом, у якому при зростанні струму розряду збільшується омічний опір у зв’язку з наявністю мікропор [135], що обмежують доступ до внутрішньої поверхні матеріалу, та, з іншої сторони, ймовірно, з необоротністю окисно-відновних реакцій при великих струмах розряду.



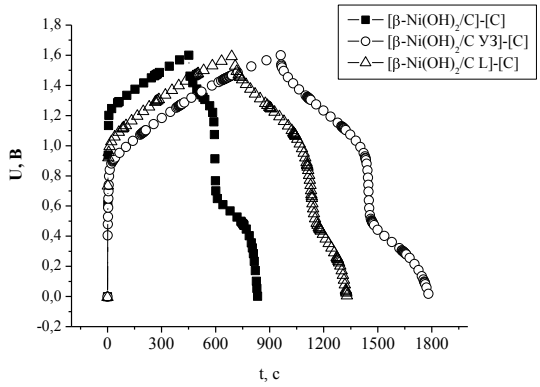
(а)



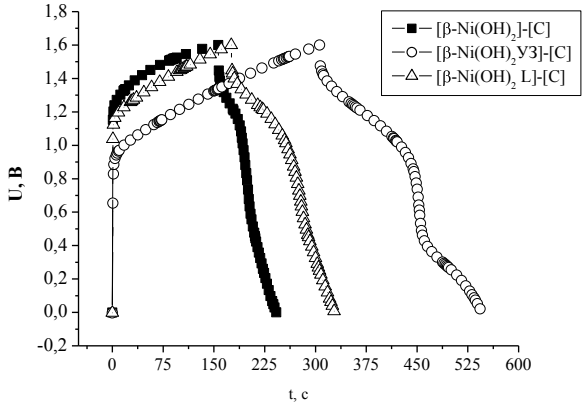
(б)



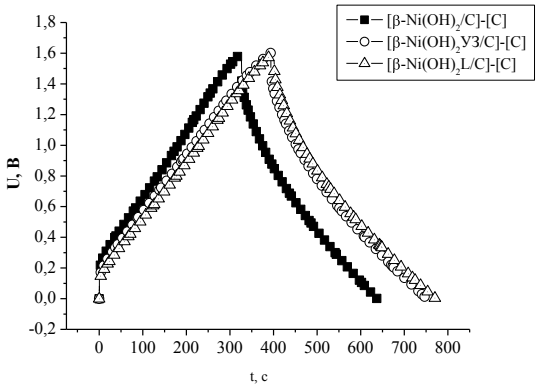
(в)



(г)



(д)



(е)

Рис. 3.32. Гальваностатичні заряд / розрядні криві гібридних систем при струмах 10 мА (а, б), 20 мА (в, г) і 50 мА (д, е)

Таблиця 3.6

Питомі ємності гібридних систем на основі $Ni(OH)_2/C$

ГК з вуглецевим негативним електродом та позитивними:			
Катод	**[β-$Ni(OH)_2$]**	**[β-$Ni(OH)_2$ УЗ]**	**[β-$Ni(OH)_2$ L]**
I, мА	**C, Ф/г**		
10	104	257	179
20	60	96	80
50	50	76	46
100	42	33	26
Катод	**[β-$Ni(OH)_2$/C]**	**[β-$Ni(OH)_2$/C УЗ]**	**[β-$Ni(OH)_2$)/C L]**
I, мА	**C, Ф/г**		
10	169	319	221
20	75	282	216
50	53	213	137
100	45	132	76

З табл. 3.6 та рис. 3.33 видно, що найвищими питомою ємністю 319 Ф/г і питомою енергією 113 Вт·год/кг володіє ГК, в якому один із електродів сформований на основі [β-$Ni(OH)_2$/C УЗ]. Накопичення заряду в такій системі може відбуватись завдяки реакції катіонів з електроактивним матеріалом, з подальшою окислювально-відновною реакцією. Твердотільна окисно-відновна реакція включає електрохімічне перенесення заряду в поєднанні з інтеркаляцією катіонів H^+ з електроліту в шарувату структуру гідроксиду нікелю, де вони утримуються і запобігають фазовому переходу.

Інтеркаляція йонів може збільшити зберігання заряду в гібридних конденсаторах без впливу на кінетику заряд / розряду.

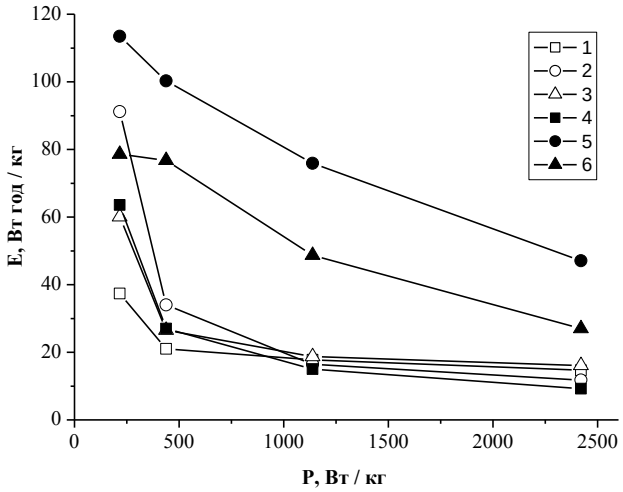


Рис. 3.33. Залежність питомої енергії від питомої потужності для гібридних систем [β-$Ni(OH)_2$] (1), [β-$Ni(OH)_2$ УЗ] (2), [β-$Ni(OH)_2$ L] (3), [β-$Ni(OH)_2$/C]-[C] (4), [β-$Ni(OH)_2$/C УЗ]-[C] (5), [β-$Ni(OH)_2$/C L]-[C] (6)

Для гібридних систем [β-$Ni(OH)_2$ УЗ]-[C] та [β-$Ni(OH)_2$/C УЗ]-[C], які характеризуються найвищими питомими енергетичними характеристиками (табл. 3.7, рис. 3.33), оцінено циклічну стабільність протягом 500 циклів при струмі 50 мА (рис. 3.34).

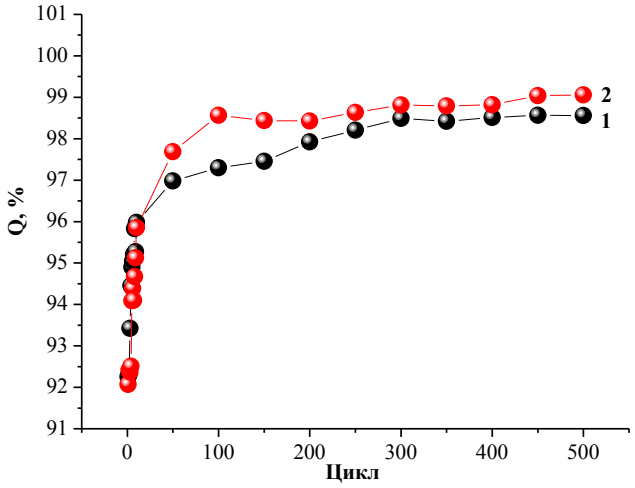


Рис. 3.34. Залежність кулонівської ефективності від кількості циклів гібридних систем [β-$Ni(OH)_2$ УЗ]-[C] (1) та [β-$Ni(OH)_2$ УЗ/C]-[C] (2)

Встановлено, що кулонівська ефективність для ГК [β-$Ni(OH)_2$ УЗ]-[С] досягає 98 % на 250 циклі і практично не змінюється до 500 циклу, тоді як для гібридної системи [β-$Ni(OH)_2$/С УЗ]-[С] поступово зростає, досягаючи 99 % на 100 циклі і не змінюється до 500 циклу, що є перспективним для подальшого практичного застосування даного композиту.

Висновки ІІІ розділу

1. Вперше запропоновано композитні матеріали $Ni(OH)_2$/С модифіковані ультразвуковим диспергуванням та лазерним опроміненням для формування електродів гібридних конденсаторів.
2. Показано, що величина питомої площі поверхні композиту β-$Ni(OH)_2$/С УЗ порівняно з вихідним $Ni(OH)_2$ зростає з 12 до 83 $м^2/г$, унаслідок низького ступеня агломерації та утворення нанопластівців гідроксиду нікелю.
3. В результаті гідротермального синтезу отримано частинки α-$Ni(OH)_2$ сферичної форми, діаметром 4 мкм.
4. Встановлено, що β-$Ni(OH)_2$ та композит на його основі є стабільним в інтервалі температур 293-558 К, при вищій температурі відбувається розкладання на NiO та воду.
5. З'ясовано, що підвищення електропровідності гідроксиду нікелю від $1{,}24\cdot10^{-4}$ $Ом^{-1}м^{-1}$ до $2{,}95\cdot10^{-4}$ $Ом^{-1}м^{-1}$ зумовлено подрібненням частинок матеріалу в результаті ультразвукового диспергування, а, отже, і кращого контакту між частинками та зменшення проміжків між ними, що зменшує опір матеріалу.
6. Вперше виявлено, що оптимальний вміст вуглецю в композитах на основі гідроксиду нікелю становить 10 % від загальної маси, що пов'язано з оптимальним поєднанням ємнісного та фарадеївського характерів накопичення заряду. Питома ємність нанокомпозитів досягає максимального значення 554 та 472 Ф/г при струмах 5 мА і 10 мА для β-$Ni(OH)_2$/С, підданого впливу ультразвуку.
7. Здійснено порівняльний аналіз питомих енергетичних характеристик гібридних систем та встановлено, що найвищими значеннями питомої ємності та енергії володіє ГК, в якому один із електродів сформований на основі композиту [β-$Ni(OH)_2$/С УЗ] – 319 Ф/г і 113 Вт·год/кг відповідно.

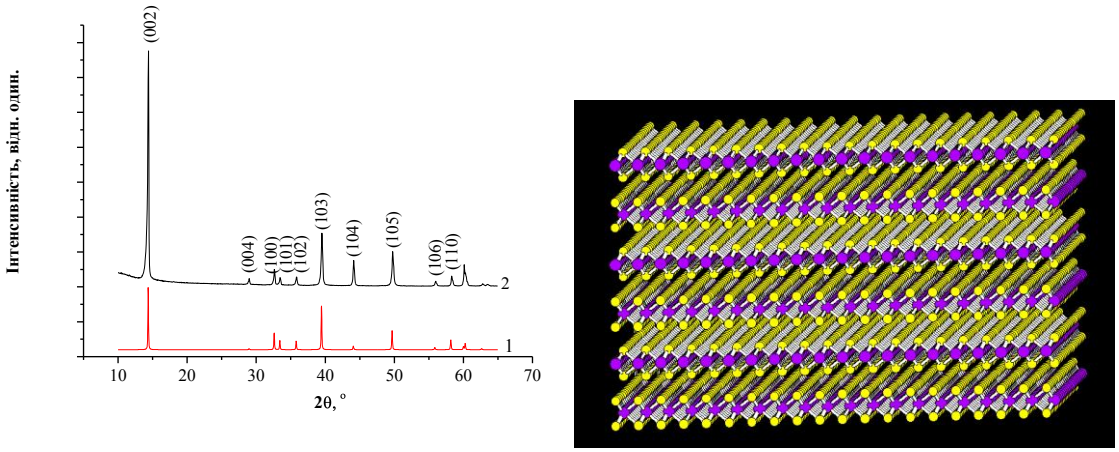
РОЗДІЛ IV
КОМПОЗИТИ СУЛЬФІД МОЛІБДЕНУ / ВУГЛЕЦЬ

4.1. Кристалічна структура та морфологія поверхні композитів, сформованих на основі сульфіду молібдену

Йони S^{2-} володіють великими радіусами 1,82 Å, а, отже, і легкою здатністю поляризуватися, тоді як йон Mo^{4+}, який має йонний радіус 0,65 Å, є сильно поляризуючим йоном [136]. При таких умовах, у сполуках типу MeS_2 (Me – перехідний метал) утворюються шаруваті структури, які характеризуються тим, що шар атомів катіона розташовується між двома шарами атомів аніона, в результаті чого утворюються пакети з потрійних шарів. Зв'язки всередині потрійних шарів значно сильніші, ніж між двома тришаровими пакетами. Сульфід молібдену є представником саме такого типу шаруватих структур, а його кристалічна структура вивчалась нами за допомогою Х-променевого дифрактометричного аналізу.

Експериментальна дифрактограма MoS_2 суттєво відрізняється від теоретично розрахованої (рис. 4.1 а), зокрема співвідношенням інтенсивностей піків. Так, рефлекс (002) за висотою у кілька разів перевищує відповідний розмір теоретичного. Також значно вищою є інтенсивність інших піків з сімейства (00*l*). Аналіз експериментальної дифрактограми за допомогою програми PowderCell показав, що дана програма не дає можливості наблизити її теоретичною дифрактограмою, зокрема рефлекси сімейства (00*l*). Причиною цього, очевидно, є наведена в процесі приготування зразка до зйомки текстура, існування якої є можливим, виходячи із симетрії MoS_2 – P63/mmc (гексагональна сингонія).

На рис. 4.1 б зображено фрагмент кристалічної гратки MoS_2 розміром 20×20×3 елементарних комірок, вигляд з напрямку (100), і, очевидно, саме таким чином орієнтована переважна більшість кристаликів на зразкотримачі, тобто [111] є напрямком текстури.



(а) (б)

Рис. 4.1. Х-променева дифрактограма MoS_2 (1 – теоретична, 2 – експериментальна) (а) та фрагмент кристалічної гратки MoS_2 (б)

Для коректного аналізу експериментальної дифрактограми використовувалася модель текстури Марча-Далласа [137], яка описується формулою:

$$T_{hkl} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau}\sin^2 \phi_{hkl}^i\right)^{-3/2}, \qquad (4.1)$$

де T_{hkl} – коефіцієнт нормування для корекції піку інтенсивності площини (*hkl*); N – кількість симетричних еквівалентних рефлексів; ϕ_{hkl}^i – кут між напрямком базису і нормаллю до площини ґратки; τ – змінний параметр Марча, який визначає частину зерен, орієнтованих у зразку випадковим чином:

– $\tau < 1$ – кристали пластинчасті ($T_{\parallel} > T_{\perp}$);

– $\tau = 1$ – система розупорядкована ($T_{\parallel} = T_{\perp}$);

– $\tau > 1$ – кристали голчасті ($T_{\parallel} < T_{\perp}$).

Використання моделі Марча-Далласа в програмі PowderCell шляхом наближення дало можливість знайти значення параметра τ, яке в нашому випадку дорівнює 0,63, тобто кристалики MoS_2 є пластинчасті. Врахування текстури також дало можливість обчислити точніше параметри гратки: a = 3,1630 Å, c = 12,2948 Å.

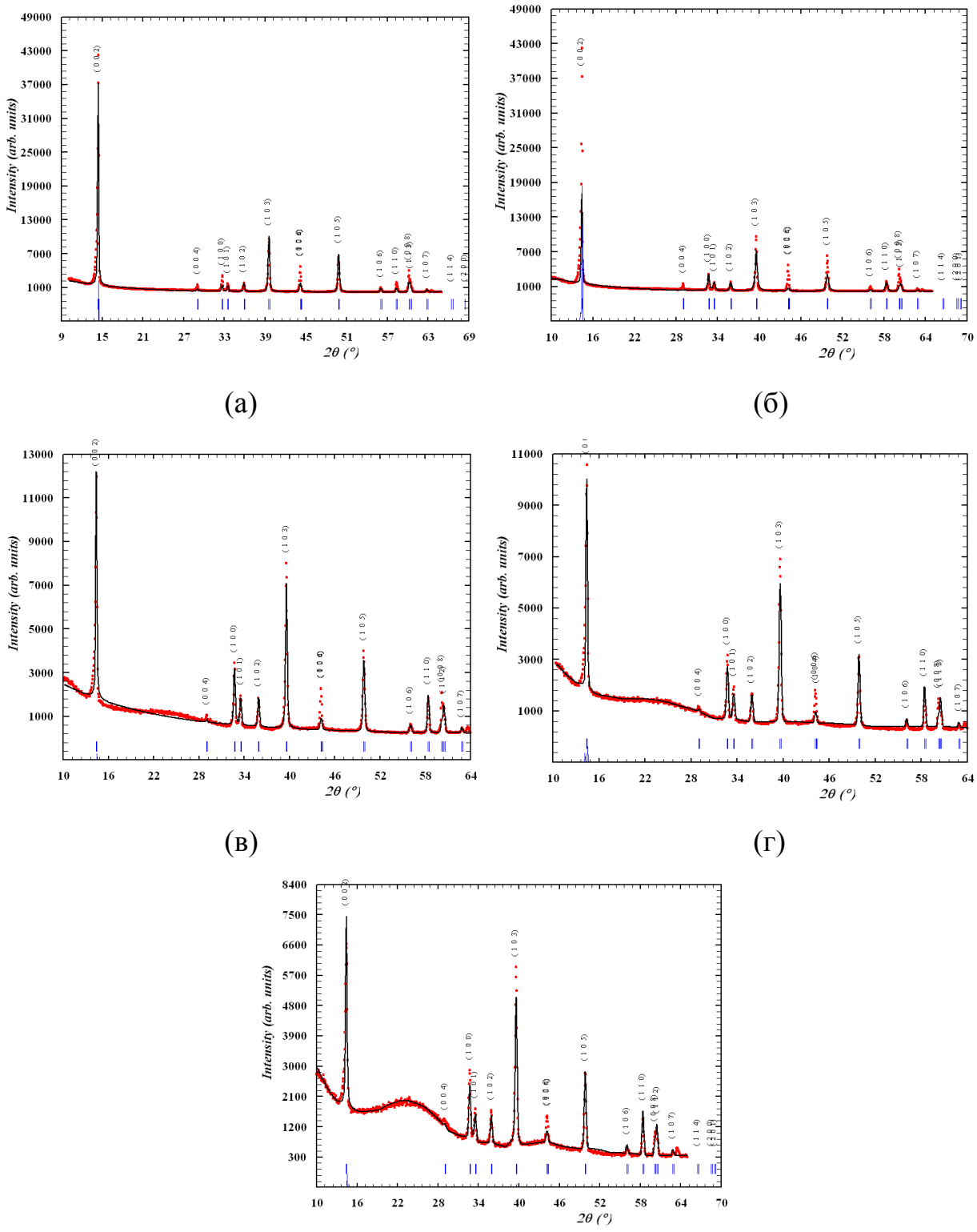


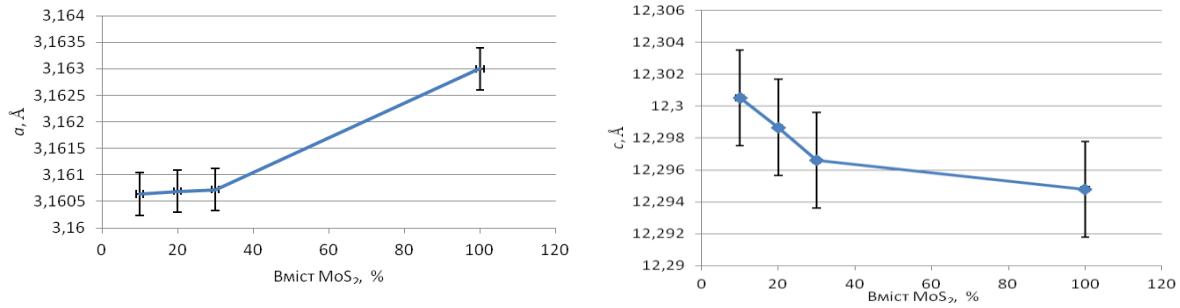
Рис. 4.2 – Наближення експериментальних дифрактограм: а – чистий MoS_2 із врахуванням текстури за моделлю Марча-Далласа; б – чистий MoS_2 без врахування текстури за моделлю Марча-Далласа; в, г, д – композити MoS_2 / C, вміст вуглецю в яких становить 70, 80 та 90 %

Виходячи із складного фону на Х-променевих дифрактограмах і неможливості його коректного наближення в програмі PowderCell, нами також використовувалася програма FullProf, яка дає можливість задавати фон різними способами. На рис. 4.2 представлено результати наближення експериментальних дифрактограм даною програмою у випадку чистого MoS_2 із врахуванням текстури за моделлю Марча-Далласа (а) та без врахування (б), а також при наявності 70%, 80 % та 90% вуглецю (в-д, відповідно).

Як видно з рис. 4.2, в-д, на дифрактограмі композитів MoS_2 / C присутні всі характерні піки чистого MoS_2, а зі збільшенням вмісту вуглецю їх інтенсивність спадає. Механохімічне змішування дисульфіду молібдену з нанопористим вуглецем приводить до утворення аморфного гало при кутах 16-30º, та до зникнення текстури, що пов'язано із можливістю орієнтації кристалів MoS_2 в аморфній матриці у довільних напрямках.

Визначені методом Рітвельда за допомогою програми FullProf параметри гратки композитів MoS_2 / C з різним відсотковим вмістом сульфіду молібдену представлено на рис. 4.3.

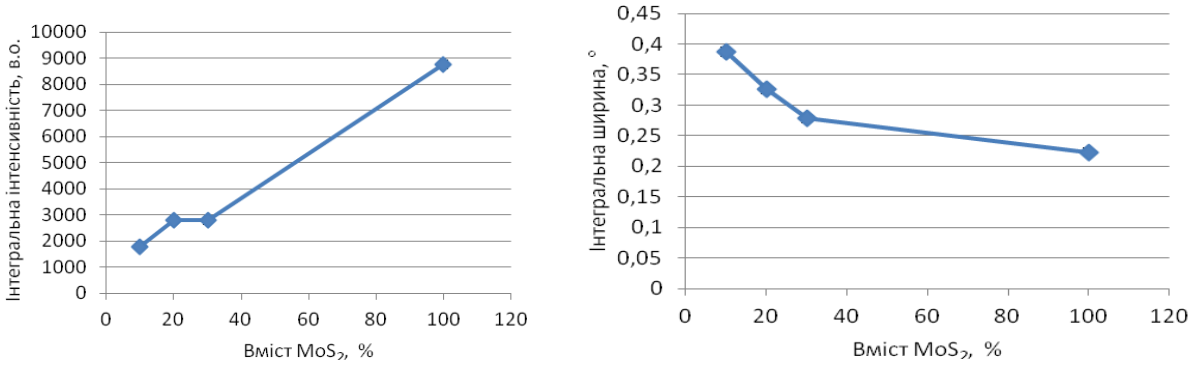
Із збільшенням вмісту вуглецю у композиті параметр *c* зростає (рис. 4.3, б), тобто відстань між потрійними шарами S-Mo-S збільшується, що пов'язано з слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією між шарами S-S. Крім того, наявність вуглецю у композитах приводить до зменшення параметра *a* (рис. 4.43, а), що пов'язано із появою внутрішніх напруг у структурі [138].



(а) (б)

Рис. 4.3. Параметри гратки композитів MoS_2 / C (а – для параметру *a*; б – для параметру *c*)

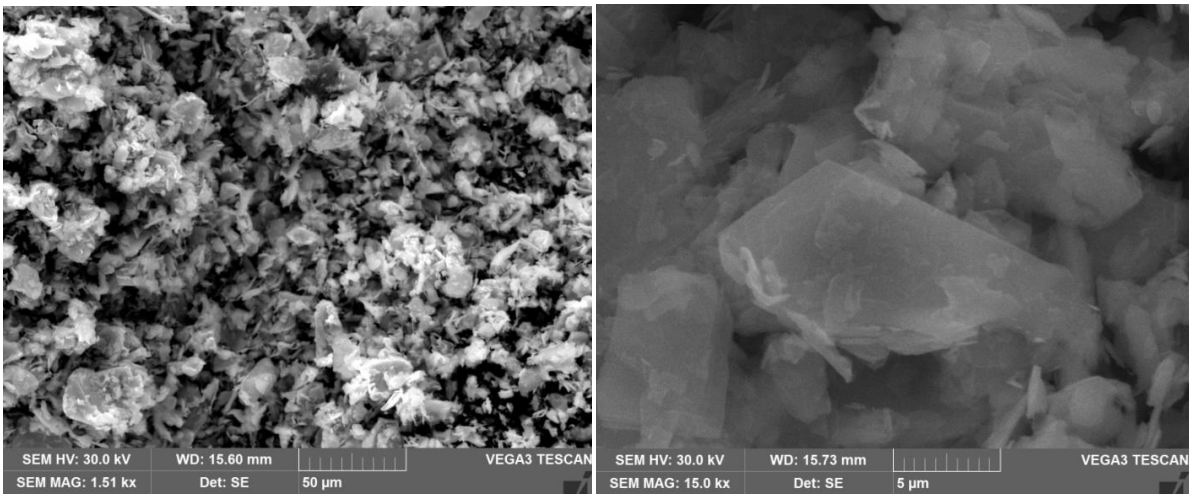
Інтегральна інтенсивність рефлексу (002) із збільшенням вмісту вуглецю зменшується (рис. 4.4), причиною чого є зміни законів погасання Х-променів при входженні в ґратку сульфіду молібдену атомів вуглецю, а його інтегральна ширина – зростає, що пов’язано з різним ступенем деформації ґратки у різних місцях.



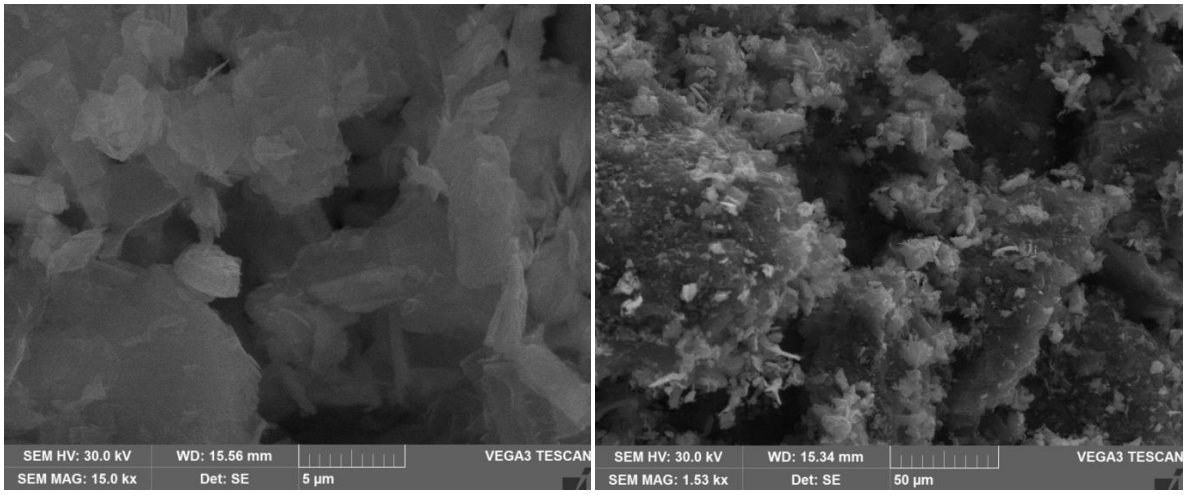
(а) (б)

Рис. 4.4 – Залежність інтегральної інтенсивності (а) та інтегральної ширини (б) рефлексу (002) композитів MoS_2 / C

На рис. 4.5 а-г представлені мікрофотографії при різних збільшеннях чистого сульфіду молібдену (рис. 4.5 а,б), композиту MoS_2 / C 90:10 (рис. 4.5 в) та композиту MoS_2 / C 10:90 (рис. 4.5 г). Зображення СЕМ підтверджують результати Х-променевої дифрактометрії про пластинчасту будову MoS_2, зі різними розмірами бічних поверхонь і товщини.



(а) (б)



(в) (г)

Рис. 4.5. Мікрофотографії при різних збільшеннях чистого сульфіду молібдену (а,б), композиту MoS_2 / С 90:10 (в) та композиту MoS_2 / С 10:90 (г)

Для вияснення змін маси і тепла, що відбуваються під час нагрівання досліджуваних матеріалів на повітрі, проводився диференціально-термічний аналіз. Як видно з рис. 4.6, при нагріванні процеси окислення відбуваються вже в околі 398 К, що підтверджується літературними даними для нанокристалічних порошків MoS_2 [139] та відповідає ендотермічному ефекту (рис. 4.6), який спостерігається при даній температурі. Ендотермічний ефект в околі 623 К, найбільш ймовірно, пов’язаний з перебудовою в системі гостьових позицій із-за втрати води. При зростанні температури втрата маси поступово збільшується і виходить на плато при температурі 873 К. На кривій диференціально-термічного аналізу спостерігається яскраво виражений екзотермічний ефект з максимумом у 923 К, який спричинений десорбцією кисню і води, адсорбованими на поверхні сульфіду молібдену при контакті з навколишнім середовищем. Його існування, у відносно широкому інтервалі температур, вказує на можливе лімітування процесів окислення кінетичними факторами.

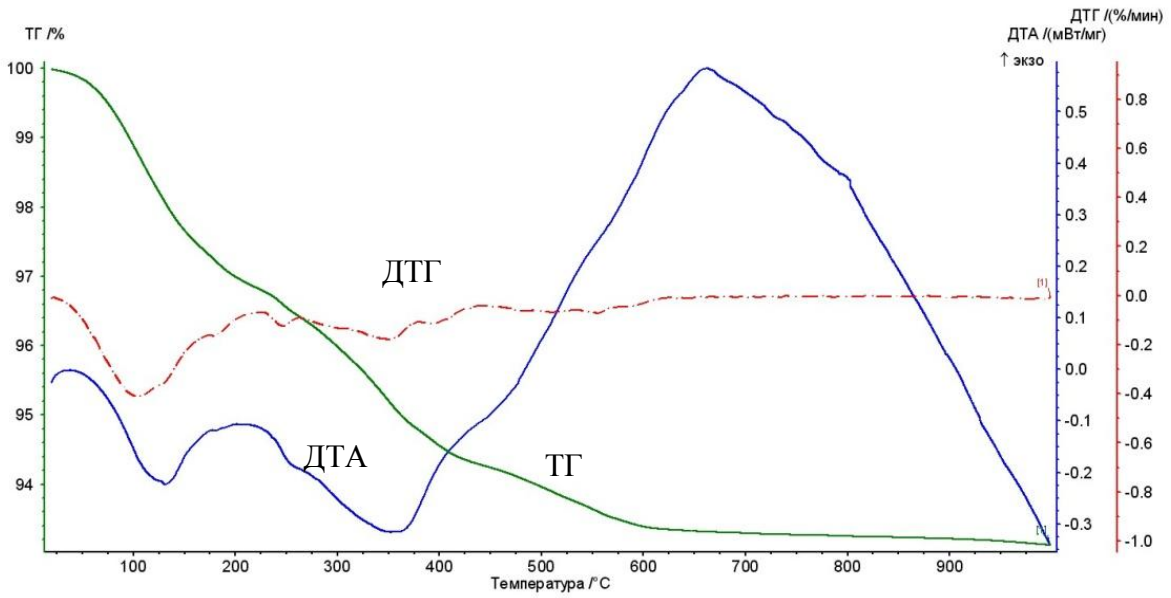


Рис. 4.6. Криві диференціально-термічного аналізу MoS_2

4.2. Оптичні властивості сульфіду молібдену та композитів на його основі

Кристалічна структура дисульфід молібдену гексагональної сингонії (2H-MoS_2) – що є найбільш поширеною у природі – належить до D_{6h} кристалічного класу. Теоретико-груповий аналіз такої структури передбачає чотири фононних моди, що є активними в спектрах КРС першого порядку. Симетрія фононних мод, і відповідні їм положення Раманівських смуг є наступними: E_{1g}(286 см$^{-1}$), E_{2g}^1(383 см$^{-1}$), A_{1g}(408 см$^{-1}$) та E_{2g}^2(32 см$^{-1}$) [140, 141].

На рис. 4.7 представлено спектри КРС порошків MoS_2, С та композитів. Всі спектри, крім спектру активованого вуглецю, вирівняні по найбільш інтенсивній смузі (ω = 408 см$^{-1}$), що відповідає A_{1g} моді.

A_{1g} мода відповідає позаплощинним по відношенню до площини (001) коливанням атомів сірки (S), так звані «out of plane» коливання, тоді як інші три моди відповідають коливанням атомів молібдену (Mo) і сірки (S) у площині (001) – «in plane» коливання [140] (коливання атомів кристалу MoS_2, що відповідають оптичній моді E_{2g}^2 симетрії не показані на рис. 4.8). E_{2g}^2

мода 2H-MoS_2 кристалу у спектрі КРС проявляється при ~ 32 $см^{-1}$ [140] і в даному експерименті не реєструвалася. Таким чином, подальші обговорення стосуватимуться лише A_{1g}, E^1_{2g} та E_{1g} оптичних мод.

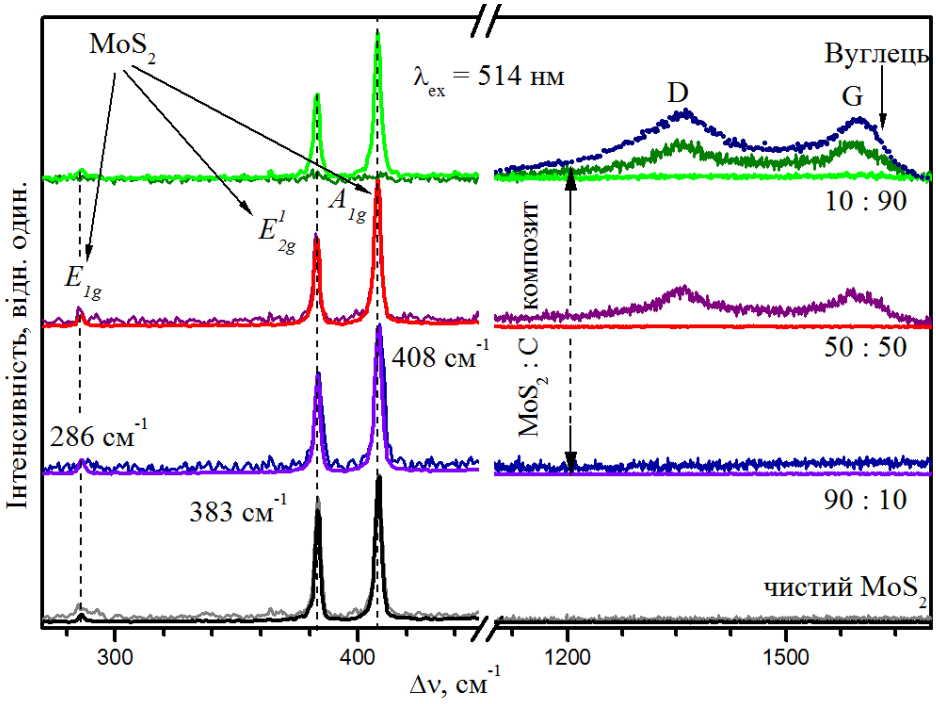


Рис. 4.7. Спектри КРС порошків MoS_2, С та їх композитів з наступними співвідношеннями компонент MoS_2 / С (у відсотках, %) – 10 : 90, 50 : 50, 90 : 10. Т = 300 К, $\lambda_{зб}$ = 514 нм

Менш інтенсивна E^1_{2g} фононна мода реєструється при ~ 383 $см^{-1}$. Частотне положення, півширина, відношення інтенсивностей та різниця спектральних положень цих смуг дозволяє отримати інформацію про структурну досконалість шаруватого кристалу MoS_2 та кількість шарів структури. По мірі зменшення кількості шарів від об'ємного (bulk) до одношарового (три атомні шари S-Mo-S кристалу MoS_2) змінюється частотне положення A_{1g} та E^1_{2g} смуг, а також спектральна відстань між ними [142, 116]. E^1_{2g} смуга зміщується у високочастотну область приблизно на 2 $см^{-1}$ (значення для об'ємного MoS_2 становить ~ 383 $см^{-1}$), тоді як A_{1g} смуга (значення для об'ємного MoS_2 становить ~ 408 $см^{-1}$) – у низькочастотну

область на ~ 4 см$^{-1}$, а відповідна відстань між ними зменшується від 25 см$^{-1}$ до 19 см$^{-1}$.

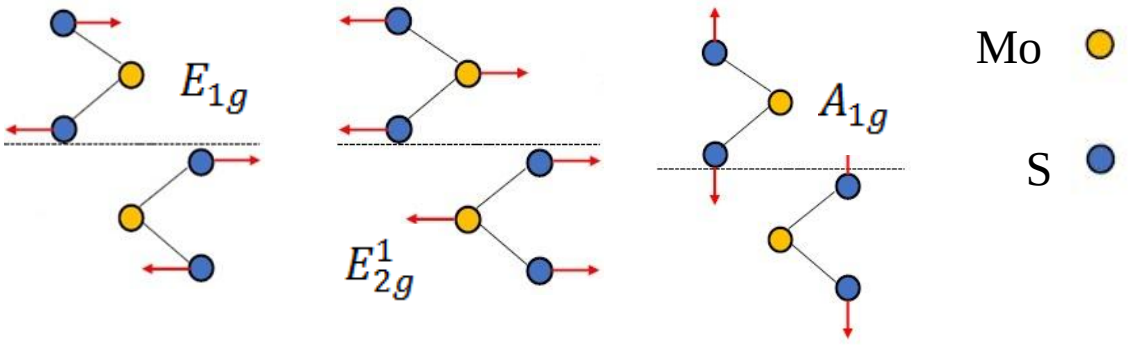


Рис. 4.8. Вектор зміщення атомів Mo та S у кристалі MoS_2, що відповідає E_{1g}, E^1_{2g}, A_{1g} фононним модам, які є активними в спектрах КРС першого порядку при зворотному розсіянні в напрямку [100]

У нашому випадку мають місце незначні симетричні зміщення частотних положень A_{1g}, E^1_{2g} смуг, тобто обидві смуги зміщуються в одному напрямку, або в високо-, або в низькочастотну область (рис.4.9 б), причому відстань між смугами залишається приблизно сталою: (25.1 ± 0.1) см$^{-1}$. Така поведінка спостерігається при температурних ефектах, таких як лазерний нагрів та за наявності внутрішніх напружень кристалу [116]. В обох випадках A_{1g} і E^1_{2g} смуги одночасно зміщуються в низькочастотну область. Загалом, основні Раманівські характеристики A_{1g} і E^1_{2g} смуг та відношення інтенсивностей смуг E^1_{2g} до A_{1g} відповідають об'ємному кристалу 2H-MoS_2 (рис. 4.9 б), відхилення яких від характеристик для ідеального кристалу дисульфіду молібдену може бути спричинене наявністю внутрішніх напружень та структурним розупорядкуванням. Останнє, як правило призводить до уширення A_{1g}, E^1_{2g} смуг, в порівнянні з ідеальним кристалом, що спостерігається у нашому випадку (рис. 4.9 в) [142].

Крім того, вдається зареєструвати низькочастотну E_{1g} моду – смугу слабкої інтенсивності при ~286 см$^{-1}$ (рис. 4.7). Низьку інтенсивність останньої пов'язують з поляризаційними ефектами [140]. А саме, E_{1g} мода є

забороненою для s-поляризованого світла, падаючого на поверхню кристалу MoS_2 (вектор напруженості електричного поля **E** перпендикулярний до вісі *c* кристалу). Тоді як для p-поляризованого світла найбільш інтенсивною є E_{1g} мода.

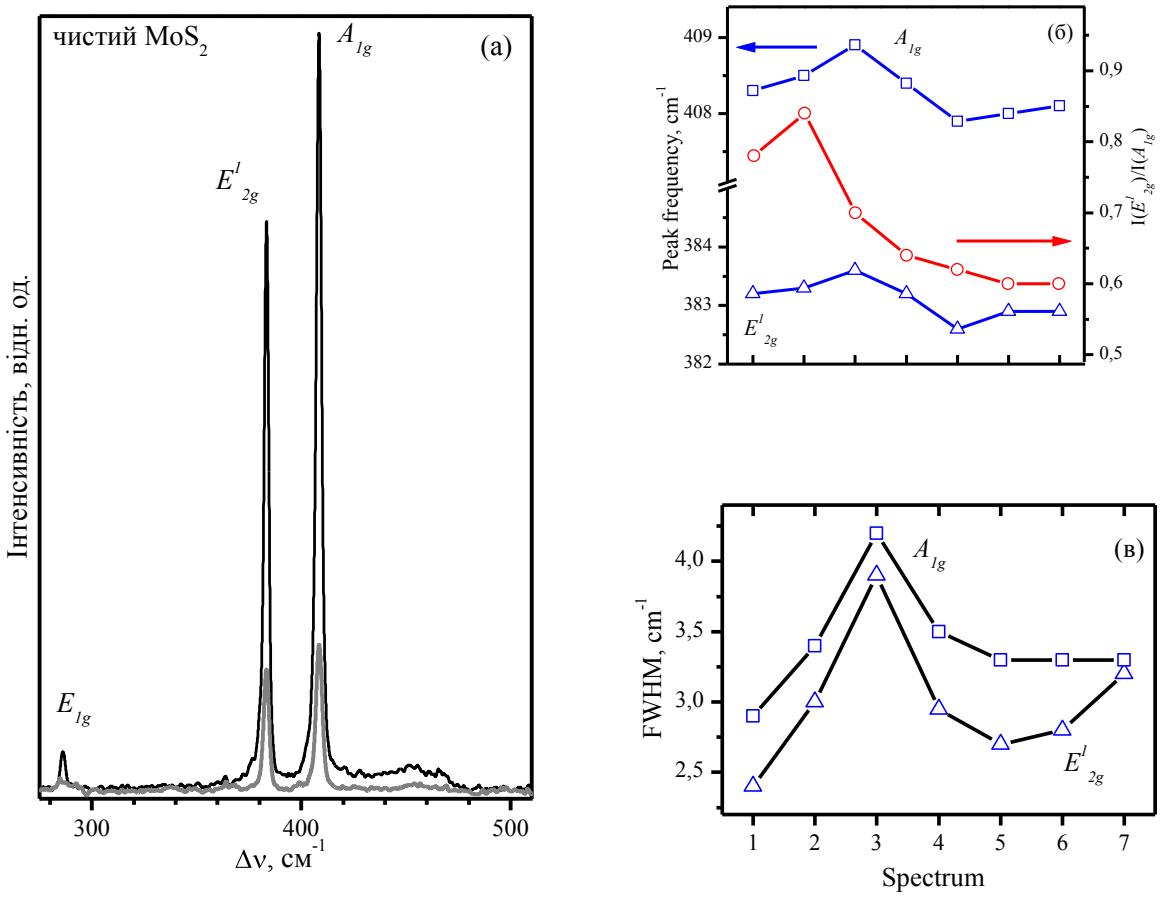


Рис. 4.9. Спектри КРС порошку дисульфід молібдену (а). Еволюція частотного положення E^1_{2g} та A_{1g} смуг, відношення їх інтенсивностей (б) та півширини досліджуваних зразків (в). Точки 1, 2 відповідають чистому MoS_2; 3-7 – композитам з відсотковим співвідношенням компонент MoS_2 / C - (90 : 10 – точки 3,4); (50 : 50 – точки 5,6); (10 : 90 – т. 7)

Також, у спектрах КРС композитів реєструються слабкої інтенсивності широкі, так званні, G(~1594 $см^{-1}$) та D(~1350 $см^{-1}$) смуги, поява яких зумовлена однофононними процесами непружного розсіяння світла на валентних коливаннях атомів вуглецю та розсіянням на дефектах структури, відповідно [142]. Зауважимо, що вуглецеві смуги вдається зареєструвати для

композитів з відсотковим співвідношенням MoS_2/C рівним 50:50 та 10:90 (рис. 4.7); їх форма, як і для чистого вуглецевого порошку, відповідає аморфній фазі вуглецю [116].

З отриманих спектрів КРС можна судити про неоднорідність як чистих MoS_2 (рис. 4.9 а) так і композитних структур (рис. 4.7). На рис. 4.9 а зображено спектри КРС порошку MoS_2, що реєструвалися в різних точках одного і того ж зразку. Така ж сама картина спостерігається і для композитних матеріалів. Крім того, для композитів з компонентним складом 50:50, в одних точках реєструються спектри, характерні для чистого MoS_2, тоді як в інших вдається зареєструвати і вуглецеві смуги і смуги, пов'язанні з коливанням S-Mo-S (рис. 4.7). Навіть для найбільшого відсоткового співвідношення MoS_2/C – 10:90, реєструються спектри чистого дисульфіду молібдену.

4.3. Електропровідність композитів MoS_2 / C

Сульфід молібдену володіє достатньо високою, у порівнянні з аналогічними шаруватими структурами, питомою електропровідністю, яка, в залежності від умов його отримання, може змінюватися більше ніж у 10^5 раз і знаходиться в межах 10^{-1}–10^{-6} $Ом^{-1}см^{-1}$ [136]. Такий великий розкид може бути спричинений, насамперед, дефектами структури та неконтрольованими домішками.

Електропровідність досліджуваних матеріалів вивчалась за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT12. Вимірювання дійсної Z' та уявної Z'' частин комплексного опору $Z = Z' - jZ''$ проводилось в діапазоні частот f = 10^{-2}…10^5 Гц при напрузі 1 мВ. Значення питомих опорів розраховано згідно рівняння:

$$\rho = \rho' - j\rho'', \tag{4.2}$$

де $\rho' = \frac{Z'S}{l}$ – дійсна, а $\rho'' = \frac{Z''S}{l}$ – уявна частини комплексного питомого опору, l – товщина досліджуваного зразка, S – площа його поверхні.

Комплексна питома електропровідність визначалась за формулою:

$$\sigma = \frac{1}{\rho^*} = \sigma' + j\rho''\sigma'', \tag{4.3}$$

де $\sigma' = \frac{\rho'}{M}$ – дійсна частина, а $\sigma'' = \frac{\rho''}{M}$ – уявна частина комплексної питомої електропровідності, для обчислення яких використовувався параметр $M = |Z|^2 \left(\frac{S}{l}\right)^2$ [143-144].

Залежність питомої електропровідності, значення якої обчислено за формулою:

$$\sigma = \sqrt{\sigma'^{\,2} + \sigma''^{\,2}}, \tag{4.4}$$

від частоти для сульфіду молібдену та його композитів представлено на рис. 4.10. У [145] вказано три механізми, які впливають на зміну електропровідності у високочастотному діапазоні:

– перенесення збуджених носіїв з додаткових підзон поблизу зони провідності або валентної зони. Залежність питомої електропровідності від частоти описується формулою Друде:

$$\sigma(\omega) = \sigma(0)\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{4.5}$$

де τ – час релаксації, який становить ~ 10^{-15} с, $\sigma(\omega)$ і $\sigma(0)$ – електропровідності на змінному струмі та постійному стумах, відповідно;

– вклад носіїв з локалізованих станів поблизу валентної зони і зони провідності:

$$\sigma(\omega) = \sigma'(0)\omega \ln\left(\frac{\gamma_{ph}}{\omega}\right)^4, \tag{4.6}$$

де $\sigma'(0)$ – стала величина. У цьому випадку $\sigma(\omega)$ активується, оскільки γ_{ph} є функцією температури;

– вклад носіїв поблизу рівня Фермі. Електропровідність зростає за степеневим законом ω^n, де n описує процес перенесення заряду у

невпорядкованих матеріалах і є мірою взаємодії заряджених частинок, що беруть участь у процесах поляризації та провідності. У даному випадку змінна провідність не залежить або слабо залежить від температури. Цей третій механізм, характерний для стрибкоподібного механізму провідності у розупорядкованих твердих тілах [146] згідно з

$$\sigma(\omega) = \sigma(0)\left[1 + \left(\omega / \omega_c\right)^n\right], \tag{4.7}$$

де ω_c – середня частота стрибків носіїв заряду, добре підтверджує отримані нами експериментальні результати при частотах вище 10^4 Гц (рис. 4.10, а).

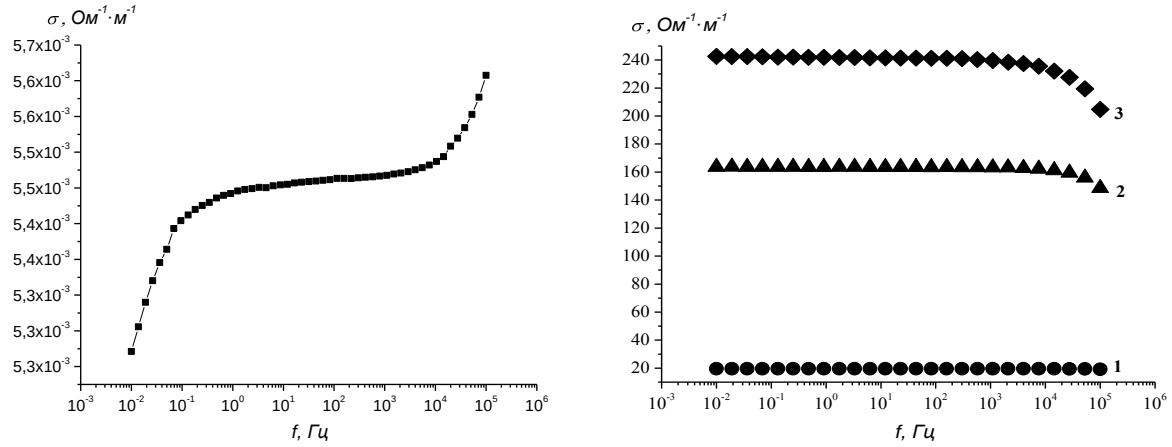


Рис. 4.10. Частотні залежності повної електропровідності для чистого сульфіду молібдену (а) та композитів MoS_2 / С з відсотковим вмістом: 1 – 90:10, 2 – 50:50, 3 – 10:90 відповідно

У низькочастотному діапазоні (рис. 4.10, а) проявляється вплив зерен, що пов’язано з неоднорідністю зразка: всередині зерен опір нижчий, ніж між ними. Добре відомо, що такі неоднорідності приводять до ефектів Максвелла-Вагнера [145], які для полікристалів можуть проявлятися внаслідок процесів поляризації у міжкристалічній області. В діапазоні частот 10^{-1}–10^4 Гц крива залежності електропровідності від частоти для чистого сульфіду молібдену практично виходить на плато, що, ймовірно, пов'язано з механізмом поверхневої провідності, а саме, у зв’язку з особливим розміщенням площин у пластинчастій структурі MoS_2, текстура якого

підтверджена Х-променевим дифрактометричним аналізом, як вище зазначалось, електропровідність у паралельній до поверхні площині на декілька порядків вища, ніж у площині, перпендикулярній до поверхні. Крім того у [147] таку слабку залежність електропровідності від частоти пояснено тим, що при низьких частотах електропровідність на постійному струмі набагато вища ніж внесок доданка $\left(\omega/\omega_c\right)^n$, де значення n для MoS_2, обчислене апроксимуванням експериментальних результатів законом Джоншера (6), становить 0,41. У [148-149] показано, що при частотах < $3\cdot10^6$ Гц значення n знаходиться в межах 0–0,4, а провідність матеріалу зумовлена, в основному, наявністю провідних зерен, розділених менш провідними бар'єрами. Причому кожне зерно, внаслідок міграції можливого негативного заряду на його поверхню, поводить себе як макроскопічний диполь, який взаємодіє зі своїми сусідами, що призводить до так званої низькочастотної дисперсії [149]. Зі зростанням частоти до $2\cdot10^9$ Гц значення n знаходиться в межах 0,5–1 [149], а провідність досліджуваного матеріалу зумовлена, в основному, стрибкоподібним механізмом носіїв заряду через межі розділу зерен, чи між шарами структури зразка [150], що вказує на локалізовану природу йонних позицій та електронів у кристалічній структурі MoS_2.

Механохімічне змішування нанопористого вуглецю з сульфідом молібдену приводить до різкого зростання значення питомої електропровідності (рис. 4.10, б та рис. 4.11) [138, 151], оскільки, з одного боку, як показує Х-променевий дифрактометричний аналіз, параметр *c* гратки MoS_2 зростає, тобто відстань між потрійними шарами S-Mo-S збільшується, що приводить до покращення провідності досліджуваних матеріалів. З іншого боку, оскільки сульфід молібдену за нормальних умов, як правило, є напівпровідником *n*-типу зі стрибкоподібним механізмом провідності (обмін електронів між йонами молібдену) [145], то нанопористий вуглець може бути для нього донором електронів. Як видно з розрахунків, при збільшенні кількості нанопористого вуглецю у композиті значення *n*

зростає до 0,81, що свідчить про те, що провідність композиту зумовлена, в основному, стрибкоподібним механізмом носіїв заряду. Це підтверджується також результатами роботи [152], де доведено, що кожен атом вуглецю віддає сульфіду молібдену 0,027е, і ці електрони локалізуються на атомах сірки. Таким чином, наявність додаткових електронів покращує рух зарядів та приводить до зростання питомої електропровідності композиту.

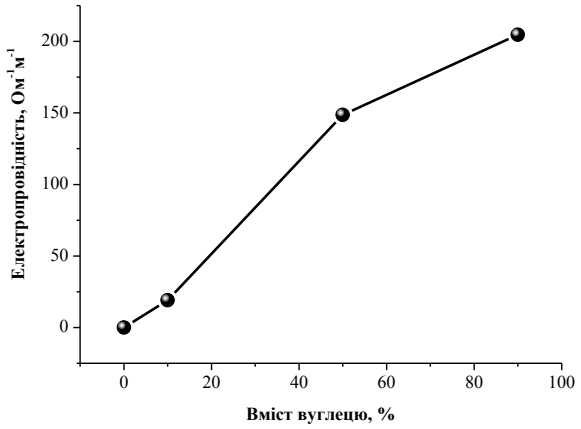


Рис. 4.11. Залежність питомої електропровідності композитів MoS_2/C від вмісту вуглецю

Ймовірно, що у спостережуваний різкий спад електропровідності для композитів при частотах більших $0{,}5 \cdot 10^4$ Гц вносить вклад саме вуглець, і викликаний він зменшенням часу прискорення носіїв заряду, що, як вважають автори [144], може бути спричинене розподілом висоти стрибкових бар'єрів для транспорту зарядів (тунелюванням) внаслідок формування пористої структури композиту та скороченням довжини вільного пробігу електронів у результаті утворення діелектричних шарів гетероатомами кисню, розривів струмопровідних і формування глухих каналів.

4.4. Електрохімічні властивості композитів MoS_2 / C

Для досліджень електрохімічної поведінки сульфіду молібдену та композитів у водних електролітах використовували трьохелектродні електро-

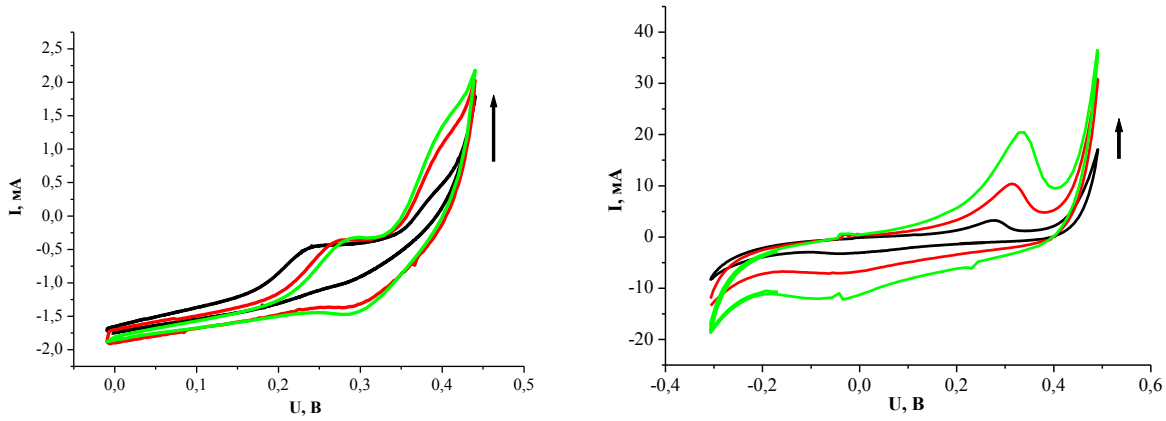
хімічні комірки. В якості робочих електродів були досліджувані матеріали, допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння був хлор-срібний електрод Ag / AgCl. В якості електроліту використовувалися водні розчини оптимальних концентрацій (з найбільшою питомою електропровідністю) KOH, KCl, RbCl, Li_2SO_4 та Na_2SO_4. Вплив складу електродного матеріалу на електрохімічні властивості і циклічні властивості пристроїв накопичення енергії вивчався за допомогою імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії і заряд-розрядного тестування.

Всі досліджувані електрохімічні системи, в тій чи іншій степені, демонструють оборотні окислювально-відновні піки (рис. 4.12), що свідчить про псевдоємнісні властивості сульфіду молібдену [153].

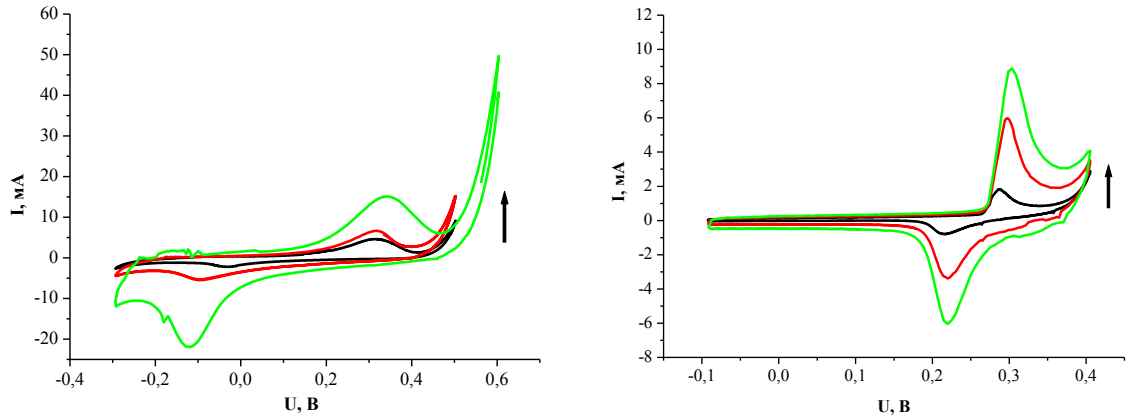
Тут можна розглянути два можливих механізми накопичення заряду [154]. Перший з них ґрунтується на псевдоємнісній поведінці у зв'язку з фарадеївським процесом перенесення заряду. У процесі швидких оборотних окислювально-відновних реакцій йони, такі як протони водню, катіони Li^+, K^+, Na^+ чи Rb^+ можуть дифундувати між шари структури MoS_2:

$$MoS_2 + (H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+) + e^- \leftrightarrow MoS - S(H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+).$$

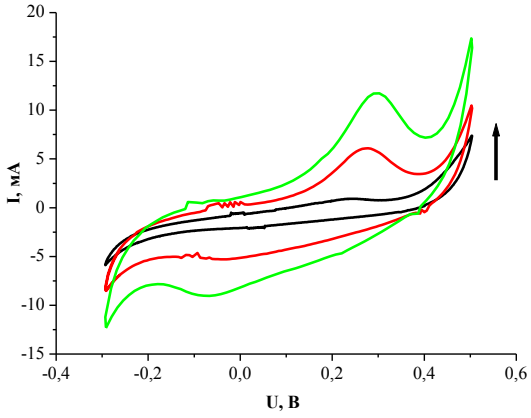
Даний ряд катіонів вибрано не випадково, оскільки вони входять в одну групу періодичної системи Д.І. Менделєєва, а саме в групу лужних металів. Серед них йон Li^+ характеризується найменшим радіусом (табл. 4.1), далі йде збільшення розмірів йонів, і найбільший серед них йон Rb^+. На перший погляд, відносно великий йон рубідію повинен проходити між молекулами води у електроліті набагато повільніше, ніж йон літію. Однак, як видно з табл. 4.1, рухливість катіона літію є найменшою. Це можна пояснити тим, що у розчині йони оточені молекулами розчинника. Не дивлячись на те, що заряд всіх цих катіонів однаковий і становить +1, напруженості полів, які створюють ці катіони, суттєво відрізняються: чим менший розмір зарядженого тіла, тим вища напруженість поля, яке він створює. Саме тому найменший із катіонів, йон літію, насправді є найбільшим, оскільки оточений великою кількістю шарів молекул води. Кількість молекул води, що оточують



(а) (б)



(в) (г)



(д)

Рис. 4.12. Циклічні вольтамперограми MoS_2 у різних електролітах: а – КОН; б – KCl; в – RbCl; г – Li_2SO_4; д – Na_2SO_4 при швидкостях сканування 1, 5 та 10 мВ/с (стрілка вказує напрямок зростання швидкості сканування)

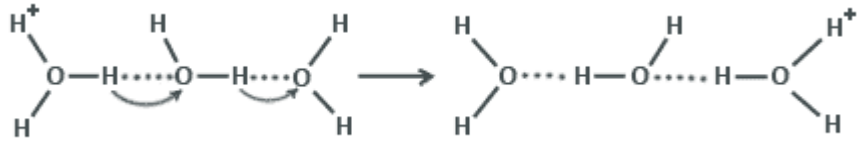
катіон натрію, дещо менша, відповідно менші і його розміри у водних розчинах. Ще тоншою є оболонка катіона калію, і найменшим розміром у водних розчинах характеризується найбільший катіон рубідію.

Таблиця 4.1

Деякі характеристики йонів водню та лужних металів [155]

Радіус йонів, нм				
H^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+
0,054	0,068	0,098	0,133	0,149
Рухливість йонів, в.о.				
350	38,6	50,1	73,5	77,8

Цікавим фактом є те, що у катіона водню (табл. 4.1) рухливість дуже висока, що викликано іншим способом «переміщення». Як відомо йонів H^+ у воді немає, а є H_3O^+ (ці йони, в свою чергу, можуть об'єднуватись з молекулами води, утворюючи $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$). «Переміщається» не сам йон H_3O^+ , а протон, перескакуючи з одної молекули води на іншу, переносячи при цьому додатний заряд за схемою (рис. 4.13 а), так само «переміщається» і йон OH^- (рис. 4.13 б).



(а)



(б)

Рис. 4.13. Схема переміщення протона водню (а) та йона OH^- (б)

Таким чином, можна зробити припущення, що вклад швидких оборотних окислювально-відновних реакцій йонів у величину питомої ємності досліджуваних електрохімічних пристроїв може бути достатньо великим саме при застосуванні в якості електроліту КОН.

Другий, нефарадеївський процес пов'язаний з утворенням подвійного електричного шару на межі розділу електрод/електроліт при адсорбції протонів або катіонів на поверхні MoS_2:

$$MoS_2\ поверхня + (H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+) + e^- \leftrightarrow MoS_2(H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+)\ поверхня$$

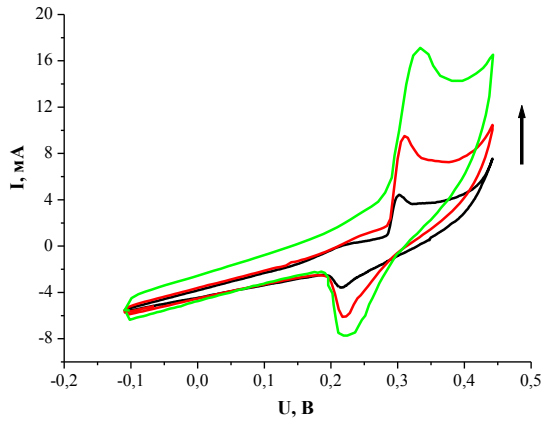
За результатами ЦВА встановлено, що значення питомої ємності (табл. 4.2) є найбільшим під час використання у якості електроліту 6 М розчину КОН, що може бути пов’язано з легкою доступністю йонів K^+ до внутрішніх шарів сульфіду молібдену, у порівнянні з іншими йонами.

Таблиця 4.2.

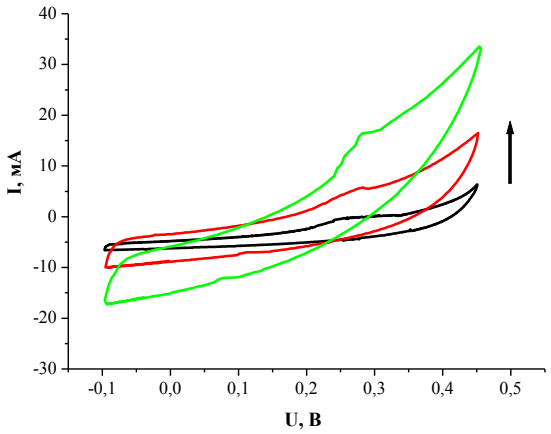
Питома ємність для MoS_2 у різних електролітах, обчислена за ЦВА

Швидкість сканування	КОН		KCl		RbCl	
	$C_{зар}$, Ф/г	**$C_{роз}$, Ф/г**	**$C_{зар}$, Ф/г**	**$C_{роз}$, Ф/г**	**$C_{зар}$, Ф/г**	**$C_{роз}$, Ф/г**
0,001 В/с	91,3	80,1	71,4	60,3	88,4	83,0
0,005 В/с	65,2	59,3	40,8	39,8	57,8	56,1
0,01 В/с	39,7	36,4	35,6	33,6	35,9	35,8
	Li_2SO_4			Na_2SO_4		
0,001 В/с	69,8		66,5	66,2		55,2
0,005 В/с	39,8		35,9	30,2		28,7
0,01 В/с	29,9		25,6	25,2		24,9

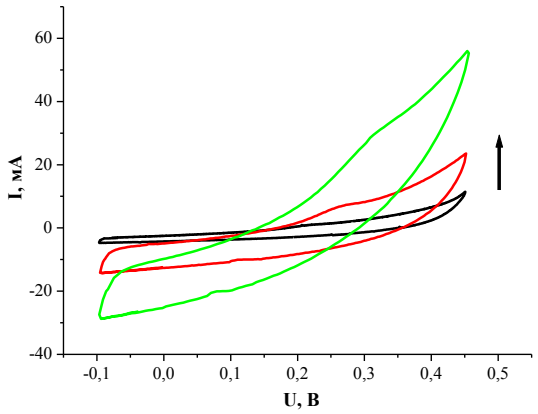
Тому дослідження електрохімічних властивостей композиту проводилось із застосуванням даного електроліту. При вмісті у композиті MoS_2/С 90 % сульфіду молібдену на циклічних вольтамперограмах (рис. 4.14, а), знятих при різних швидкостях сканування у діапазоні потенціалів -0,1–0,45 В, явно виражені оксилювально-відновні піки, причому характер анодного піку є складним з максимумами на 0,32 і 0,38 В.



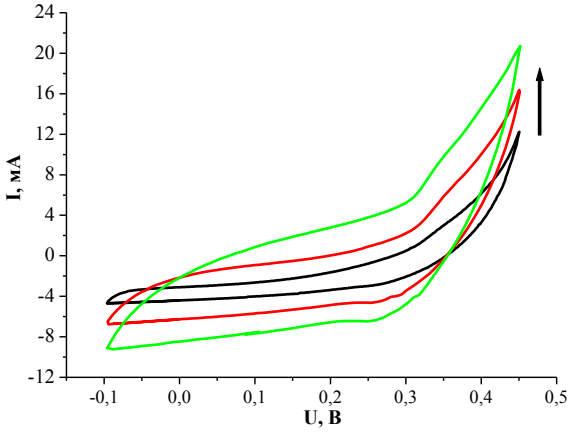
MoS_2/C=90/10



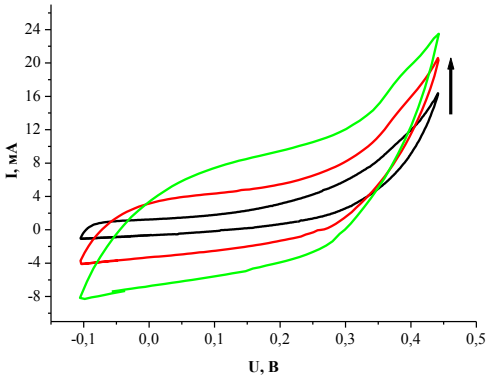
MoS_2/C=50/50



MoS_2/C=30/70



MoS_2/C=20/80



MoS_2/C=10/90

Рис. 4.14. Циклічні вольтамперограми композитів MoS_2/C з різним вмістом

Це говорить про те, що вклад у провідність даного композиту вносить як ємнісний характер накопичення заряду, притаманний високопровідному

вуглецю, який, розташовуючись між шарами MoS_2, покращує перенесення заряду під час процесів заряд/розряду, так і швидкі оборотні фарадеївські процеси, властиві сульфіду молібдену.

Оскільки вуглець, як пориста структура, характеризується великою питомою поверхнею, він може ефективно зменшувати дифузійний шлях йонів, що сприяє швидкому електронному перенесенню між електродом та електролітом і призводить до покращення питомих властивостей досліджуваних матеріалів. Однак, при збільшенні вмісту вуглецю у композиті до 80 % форма циклічних вольтамперограм наближається до прямокутної, притаманної вуглецю, а значення питомої ємності (табл. 4.3) зменшується, що, ймовірно, пов’язано з відсутністю швидких оборотних фарадеївських процесів, оскільки зменшується кількість сульфіду молібдену.

Таблиця 4.3

Значення питомих ємностей композитів MoS_2/C
при швидкості сканування 0,001 В/с

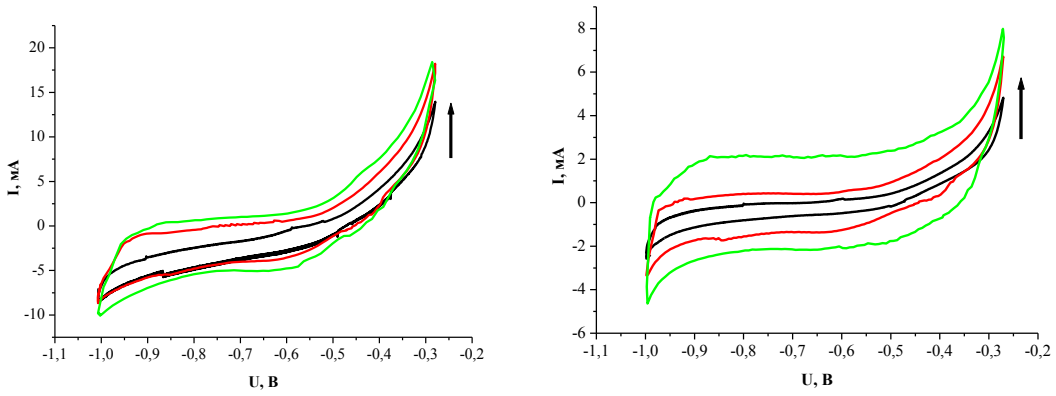
Матеріал	**$C_{зар}$, Ф/г**	**$C_{роз}$, Ф/г**
MoS_2	91,3	80,1
MoS_2/C=90/10	101,1	90,5
MoS_2/C=50/50	112,9	92,6
MoS_2/C=30/70	137,4	107,6
MoS_2/C=20/80	106,6	94,8
MoS_2/C=10/90	93,9	82,0

Як видно з табл. 4.3, найвищою питомою ємністю володіє композит MoS_2/C з вмістом вуглецю 70 %, що пов’язано з найкращим поєднанням двох описаних вище механізмів накопичення заряду, і підтверджується авторами [156], де вказано, що композит C/MoS_2 у співвідношенні вихідних компонент 2:1 демонструє найкращі електрохімічні характеристики, як анодний матеріал у літієвих джерелах струму.

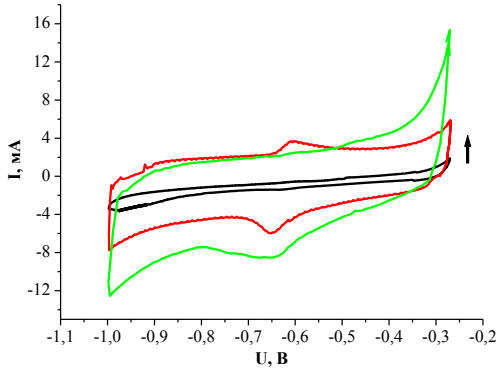
4.5. Вплив лазерного опромінення та ультразвукового диспергування на електрохімічні властивості MoS_2 та композиту MoS_2 / C

Проблема отримання нових функціональних матеріалів для електродів ЕК актуалізує завдання ефективного керування їх фізичними та електрохімічними властивостями, яке можна здійснити шляхом їх термічної обробки, дією ультразвуку чи потужного лазерного випромінювання. Одним з ефективних способів впливу на стан “гостьових” позицій в сульфіді молібдену та його композиті з нанопористим вуглецем (30/70) є лазерне опромінення, яке, завдяки своїм унікальним властивостям, дозволяє вибірково впливати на стан поверхні та дефекти структури. Тому особливий інтерес представляє дослідження впливу лазерного опромінення на активацію існуючих та створення нових дефектів, які можуть служити “гостьовими” позиціями.

Як видно з наведених у табл. 4.4 значень питомих ємностей, обчислених з ЦВА для чистого сульфіду молібдену (рис. 4.15) та композиту MoS_2/C (рис. 4.16), лазерне опромінення приводить до покращення питомих електрохімічних властивостей. Зокрема, при опроміненні MoS_2 протягом 7 хв значення розрядної питомої ємності зростає у 2–5 раз у залежності від швидкості сканування, а для композиту воно досягає 218 Ф/г, що у 2 рази більше від значення питомої ємності неопроміненого композиту і в 3 рази – від неопроміненого чистого сульфіду молібдену. Ймовірно це можна пояснити тим, що швидкі оборотні фарадеївські процеси під дією лазерного опромінення інтенсифікуються, про що свідчать катодні і анодні піки, які появляються на ЦВА зі збільшенням часу опромінення композиту (рис. 4.15-4.16).



(а) (б)



(в)

Рис. 4.15. Циклічні вольтамперограми MoS_2, опроміненого лазером (час опромінення: а – 3 хв.; б – 5 хв.; в – 7 хв.)

Таблиця 4.4

Значення розрядної питомої ємності, обчисленої з ЦВА

Швидкість сканування, В/с / **Час опром., хв.**	0,001	0,005	0,01	0,001	0,005	0,01
	MoS_2			MoS_2/C=30/70		
0	80,1	22,3	9,4	107,6	55,0	35,5
3	137,8	85,4	30,6	125,3	99,5	47,7
5	140,8	95,2	39,1	162,4	128,5	77,3
7	150,9	99,5	47,7	218,5	140,8	108,4

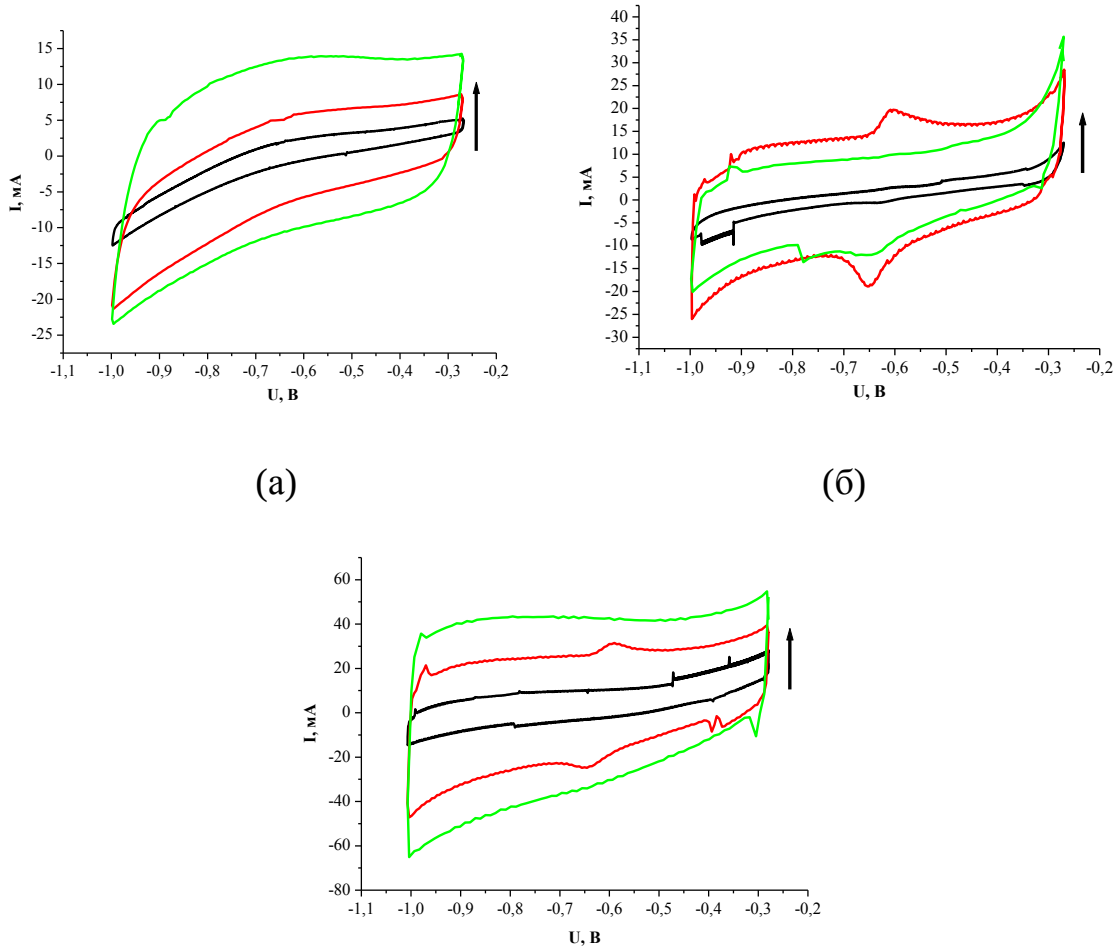


Рис.4.16. Циклічні вольтамперограми композиту MoS_2/C=30/70, опроміненого лазером (час опромінення: а – 3 хв.; б – 5 хв.; в – 7 хв.)

Хід розрядних кривих, наведених на рис. 4.17, на яких спостерігається деякий спад напруг ΔU, що визначає внутрішній опір R даного матеріалу чи еквівалентну серію опорів *ESR* [157], підтверджує отримані дані з циклічної вольтамперометрії про те, що лазерне опромінення композиту MoS_2/C приводить до покращення ємнісних характеристик даних матеріалів, що, ймовірно, пов’язано зі зростанням дефектності структури та активацією носіїв заряду під впливом лазера.

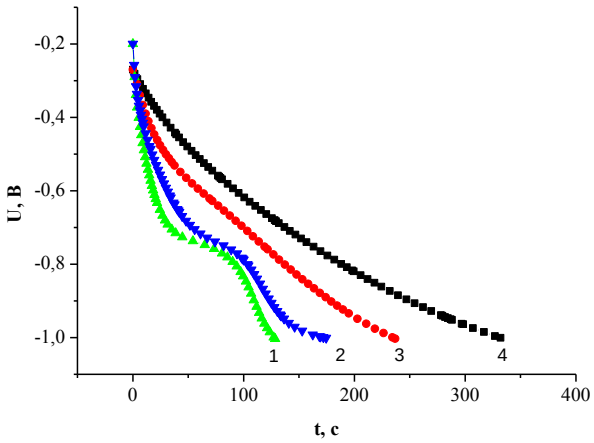


Рис. 4.17. Розрядні криві при струмі 5 мА для: MoS_2 (1), MoS_2/C=30/70 (2), лазерно опроміненого MoS_2 (3), лазерно опроміненого MoS_2/C=30/70 (4) (час опромінення 7 хв.)

Питома ємність даних матеріалів (табл. 4.5), розрахована за формулою

$$C_{пит} = \frac{2 \cdot I \cdot t_{роз}}{(U_{\max} - \Delta U) \cdot m}, \qquad (4.8)$$

де I – струм заряд/розряду, $t_{роз}$ – час розряду, $U_{\max}$ – максимальний потенціал заряду, ΔU – спад напруги пов'язаний із внутрішнім опором, практично співпадає з обчисленими величинами питомої ємності з ЦВА.

Таблиця 4.5

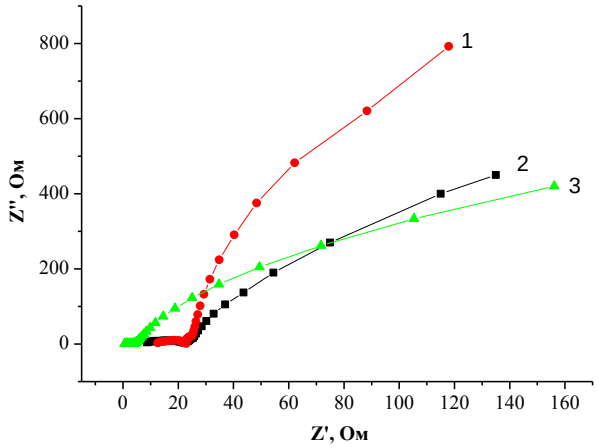
Значення розрядної питомої ємності, обчисленої за допомогою гальваностатичного методу

Зразки	MoS_2	лаз. опр. MoS_2	MoS_2/C=30/70	лаз. опр. MoS_2/C=30/70
Питома ємність, Ф/г	78	147	106	209

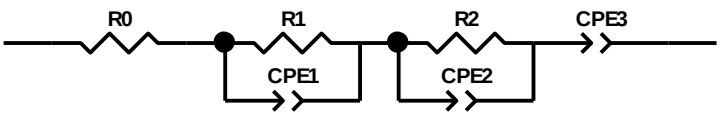
На рис. 4.18 а подано діаграми Найквіста для чистого сульфіду молібдену, та його композиту до і після лазерного опромінення, які складаються з двох півкіл в областях високої та середньої частоти з подальшим нахилом лінії Варбурга в області низьких частот. Еквівалентну

модель відгуку імпедансу зображено на рис. 4.18 б. Високочастотне півколо (рис. 4.18 а) відповідає опору перенесення заряду (ланка R_1 – CPE_1 на еквівалентній схемі Найквіста) через сформовану твердотільну плівку на межі електрод / електроліт, середньочастотне півколо – опору переносу заряду хімічної реакції на електроді (ланка R_2 і CPE_2), а нахил лінії в низькочастотній області – дифузії йонів K^+.

Як видно з рис. 4.18 а, діаметр півкола на високих частотах помітно скорочується для композиту, в порівнянні з чистим MoS_2, вказуючи на те, що значно зменшується опір перенесення заряду на межі розділу електрод / електроліт, із-за, присутності нанопористого вуглецю. Для лазерно опроміненого композиту MoS_2 / C два півкола переходять в одне в області високих частот, діаметр якого різко зменшується, що свідчить про активацію зарядів, та покращення провідних характеристик даного матеріалу.



а



б

Рис. 4.18. Діграми Найквіста для: 1 – MoS_2; 2 – композиту MoS_2/C=30/70 3 – опроміненого лазером композиту MoS_2 / C=30 / 70 (час опромінення 7 хв.)

Ультразвукове диспергування проводилось розчиненням досліджуваних зразків у дистильованій воді та ацетонітрилі протягом 25 хв. На рис. 4.19 представлено ЦВА чистого MoS_2 та композиту MoS_2 / С підданих дії ультразвуку з використанням 6 М водного розчину КОН. Форма вольтамперних кривих є подібною для всіх зразків. Піків, що відповідають за окисно-відновні процеси не спостерігається, що вказує на те, що ємність електродів виникає завдяки електросорбційним процесам на поверхні MoS_2 та композиту. Зменшення питомої ємності зі збільшенням швидкості сканування пов'язане з низькою швидкістю процесів адсорбції / десорбції та малою електропровідністю електроду на основі MoS_2.

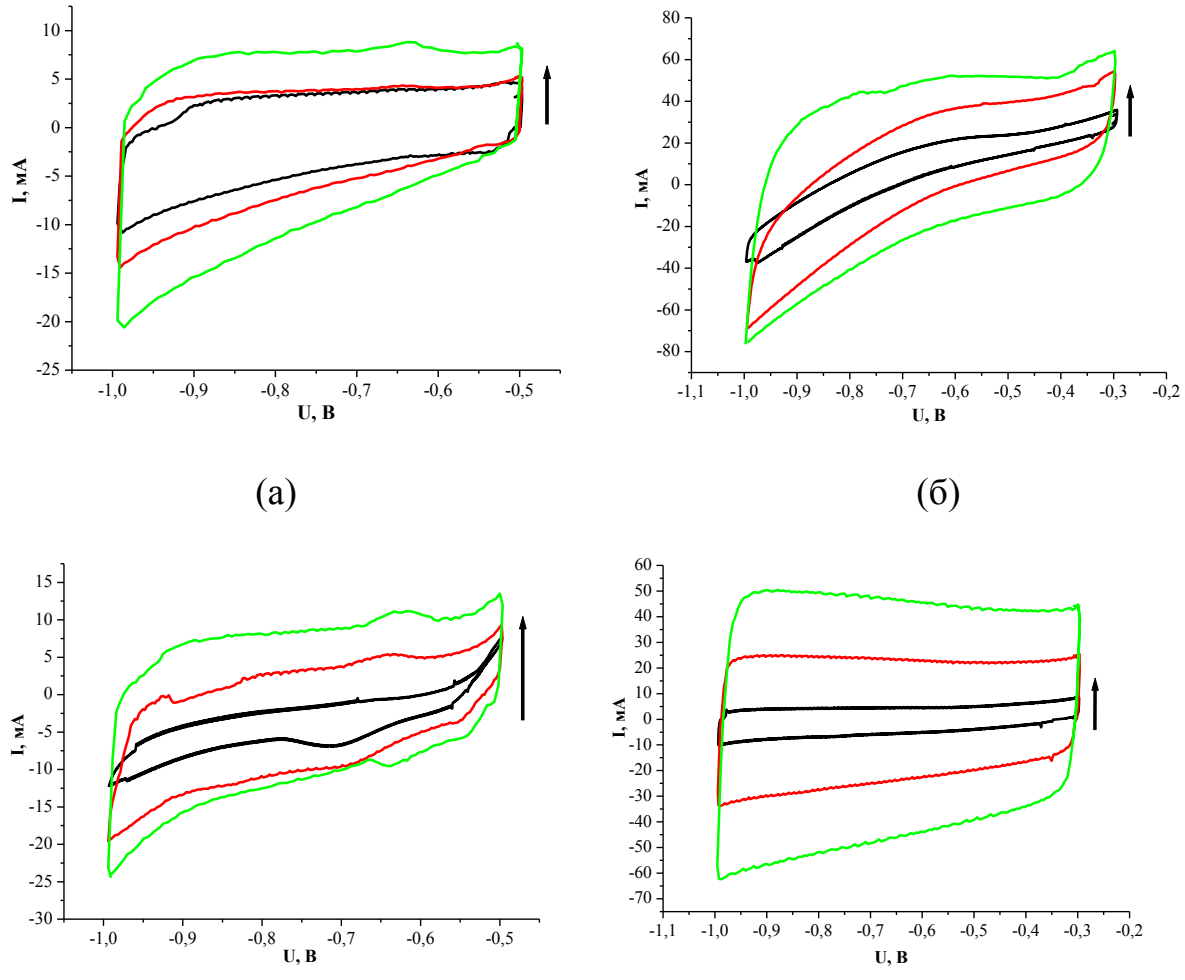


Рис. 4.19. ЦВА MoS_2 УЗ (а) та MoS_2 / С УЗ (б) в 6 М КОН (дистильована вода); MoS_2 УЗ (в) та MoS_2 / С УЗ (г) в 6 М КОН (ацетонітрил)

Таблиця 4.6

Значення розрядної питомої ємності, обчисленої з ЦВА

Швидкість сканування, В/с / **Розчинник**	0,001	0,005	0,01	0,001	0,005	0,01
	MoS_2			MoS_2/C=30/70		
Дистильована вода	76,1	28,3	19,4	207,6	155,0	135,5
Ацетонітрил	84,8	35,2	29,1	262,4	228,5	177,3

Заряд / розрядні тестування дають кращу якісну оцінку активності електродного матеріалу порівняно з ЦВА. Розрядні криві (рис.4.20) демонструють форму близьку до прямої, характерну для електродів з накопичення енергії за рахунок утворення ПЕШ. Питомі ємності, обчислені з розрядних кривих становлять: 12 Ф/г - MoS_2 УЗ, 152 Ф/г - MoS_2/C УЗ у дистильованій воді та 125 Ф/г - MoS_2 УЗ і 255 Ф/г MoS_2/C УЗ в ацетонітрилі.

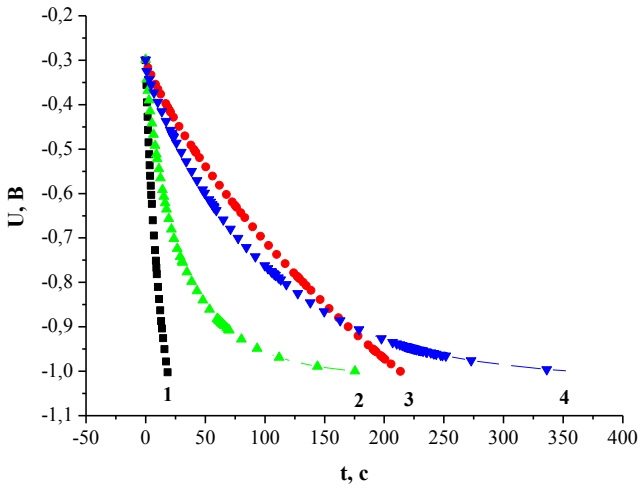


Рис.4.20. Розрядні криві при струмі 5 мА підданих дії ультразвуку: MoS_2 (1), MoS_2/C=30/70 (2) в дистильованій воді, MoS_2 (3), MoS_2/C=30/70 (4) в ацетонітрилі

Діаграми Найквіста матеріалів, підданих дії ультразвуку (рис. 4.21) моделюються схемою аналогічною як і для зразків лазерно-опромінених.

Однак мешим є діаметр півкола у високочастотній області, що поп’язано з нижчим опором перенесення заряду. При низьких частотах, пряма лінія має нахил близько 1, що пов'язано з дифузійним опором електроліту у глиб структури MoS_2 та композиту. Ультразукове диспергування забезпечує краще подрібнення частинок матеріалу та збільшує контакт між ними. При диспергуванні в ацетонітрилі, молекули розчинника проникаючи між шари, збільшують міжшарову відстань, взаємодія між шарами слабшає і під дією теплових коливань стає можливим відрив наночастинок від поверхні макрофази.

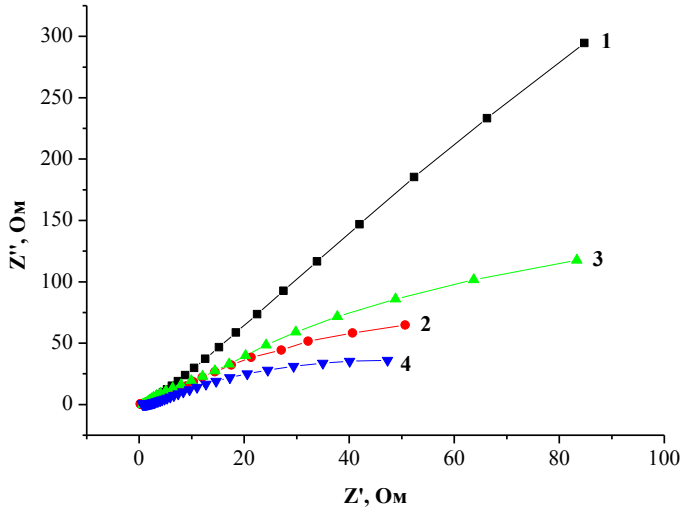
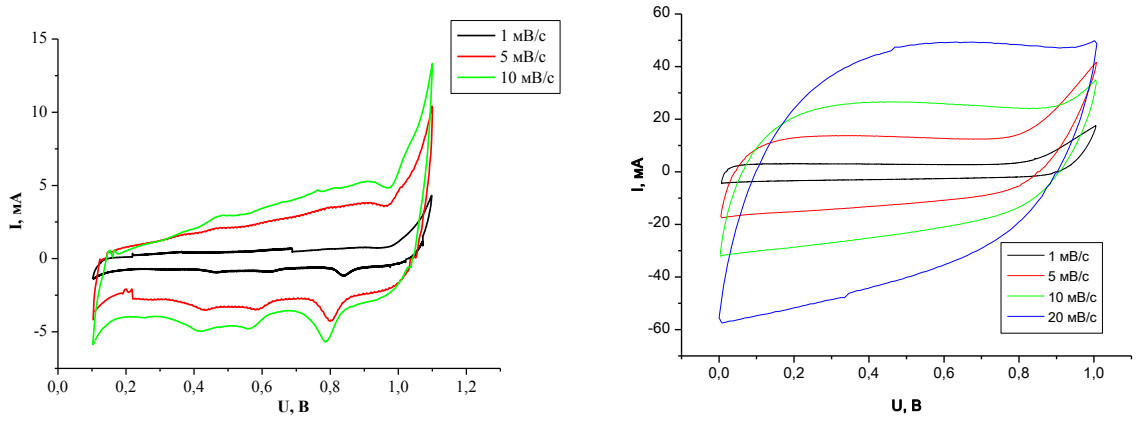


Рис. 4.21. Діграми Найквіста для матеріалів підданих дії ультразвуку: 1 – MoS_2; 2 – композиту MoS_2/C=30/70 розчинених у воді, 3 – MoS_2 та 4 - композиту MoS_2 / C=30 / 70 в ацетонітрилі

4.6. Порівняння питомих енергетичних характеристик гібридних конденсаторів, сформованих на основі електродів MoS_2 та композиту MoS_2/C

Оскільки найвищої питомої ємності досягають матеріали, піддані ультразвуковому диспергування в ацетонітрилі, тому на їх основі були сформовані катоди гібридних суперконденсаторів. На рис. 4.22 представлено

циклічні вольтамперограми ГК [MoS_2]-[C] (а) та [MoS_2/C]-[C] (б). Прямокутна форма ЦВА (рис. 4.22 б) зберігається навіть при високій швидкості сканування 20 мВ/с. Вища швидкість сканування забезпечує швидкий процесу заряд / розряду, що знижує доступність і рух йонів електроліту всередині електрода та веде до меншого використання електроактивної поверхні електроду. У той же час, зі збільшенням швидкості сканування, ефективна взаємодія між йонами і електродом значно знижується через опір MoS_2 і відхилення ЦВА від прямокутної форми стає очевидним.



(а) (б)

Рис. 4.22. ЦВА ГК [MoS_2]-[C] (а) та [MoS_2/C]-[C] (б)

Коли електрод на основі MoS_2 розряджається, незайняті орбіталі атомів Мо будуть заповнені зовнішніми електронами, що призводить до зменшення валентності атомів Мо. У той же час, з йонів електроліту злетить гідратаційний шар і вони будуть адсорбуватись на поверхні за рахунок кулонівської взаємодії. Що стосується заряду, процес буде зворотний. Крім того, катод на основі композиту MoS_2/C буде володіти не тільки псевдоємністю, але і додатково ємністю ПЕШ. Отже, мають місце два механізми накопичення заряду в катоді ГК MoS_2/C:

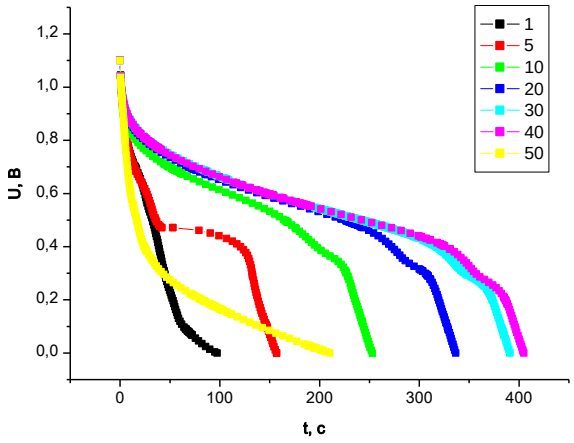
1) Утворення ПЕШ, накопичення заряду відбувається в процесі адсорбції / десорбції катіонів лужних металів (K^+):

$$MoS_2 / C_{\ surface} + K^+ + e^- \rightarrow (MoS_2 / C - K^+)_{surface} \qquad (4.9)$$

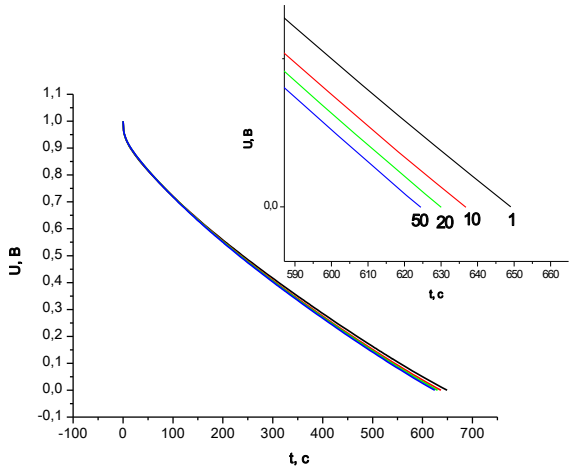
2) Механізм псевдоємності, накопичення заряду в процесі оборотної окисно-відновної реакції, яка може бути описана:

$$MoS_2 + xK^+ + xe^- \rightarrow MoS_{2-x}(OK)_x \qquad (4.10)$$

На рис. 4.23 (а, б) представлені гальваностатичні заряд/розрядні криві зняті при струмі 10 мА протягом 50 циклів гібридних суперконденсаторів на основі позитивних електродів MoS_2 УЗ та композиту MoS_2/С УЗ і негативного вуглецевого електроду. Результати, питомих ємностей, обчислених з розрядних кривих на різних циклах представлені у табл. 4.7.



(а)



(б)

Рис. 4.23. Розрядні криві ГК [MoS_2]-[С] (а) та [MoS_2/С]-[С] (б)

Таблиця. 4.7

Параметри гібридних систем на основі MoS_2 та MoS_2/C

Номер циклу	**I,мА**	**U_{max} (В)**	**U_{rob} (В)**	**ΔU (В)**	**t роз (год)**	**Спит (Ф/г)**
MoS_2						
1	10	1,1	1,04	0,06	0,027	24,9
10	10	1,1	1,042	0,058	0,07	64,7
20	10	1,1	1,043	0,057	0,093	86,0
40	10	1,1	1,041	0,059	0,112	103,7
50	10	1,1	1,036	0,064	0,058	54,1
MoS_2/C						
1	10	1	0,9648	0,035	0,18	173
10	10	1	0,9655	0,034	0,176	170
20	10	1	0,9657	0,034	0,175	168
50	10	1	0,9659	0,034	0,173	166

Цікавим є факт збільшення ємності в ГК на основі електроду [MoS_2] до 42 циклу. Це явище можна пояснити наступним чином: на початкових етапах активні речовини не були повністю використані. Після повторного заряд / розрядного циклювання електрохімічні активні ділянки всередині електрода будуть повністю піддаватися впливу електроліту, різкий спад ємності після 42 повторного циклювання пов’язаний з необоротністю процесів, що відбуваються в матеріалі MoS_2. Для композитного електроду [MoS_2/C] значення питомої ємності після 50 циклів майже не змінюється, що вказує на хорошу електрохімічну цикльованість ГК. Крім того, початковий спад напруги (ΔU) на кривих розряду для ГК [MoS_2/C]-[C] значно менший ніж для ГК [MoS_2]-[C] навіть при струмі 50 мА, що вказує низький внутрішній опір суперконденсаторів.

На підставі результатів дослідження структури, морфології і електрохімічних випробувань електродних матеріалів, високі електрохімічні характеристики композиту MoS_2/C пов’язані з трьома причинами. По-перше, мезопориста структура сприяє швидшій дифузії йонів. По-друге, контакт на межі поділу фаз між вуглецем і MoS_2 збільшує електропровідність композиту, що призводить до швидкого перенесення електронів в матриці електродів.

Висновки IV розділу

1. Вперше запропоновано композитні матеріали MoS_2/C, модифіковані ультразвуковим диспергуванням та лазерним опроміненням, як електродні матеріали в пристроях генерування та накопичення електричної енергії.
2. Встановлено закономірність зміни відстані між шарами S-Mo-S у залежності від вмісту вуглецю. З'ясовано, що зі збільшенням вмісту вуглецю у композитах на основі сульфіду молібдену відстань між потрійними шарами S-Mo-S збільшується, що пов'язано зі слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією між шарами S-S, тоді як параметр ґратки *a* зменшується, що пов'язано з появою внутрішніх напруг у структурі. Це приводить до різкого зростання питомої електропровідності композитів, яке зумовлене стрибкоподібним механізмом провідності носіїв заряду сульфіду молібдену та надходження додаткових електронів від вуглецю, що покращує рух зарядів.
3. Виявлено, що основні Раманівські характеристики A_{1g} і E^1_{2g} смуг та відношення інтенсивностей смуг E^1_{2g} до A_{1g} відповідають об'ємному кристалу 2H-MoS_2, відхилення яких від характеристик для ідеального кристалу дисульфіду молібдену може бути спричинене наявністю внутрішніх напружень та структурним розупорядкуванням.
4. Вперше виявлено, що оптимальний вміст вуглецю в композитах на основі MoS_2 становить 30 %. Питома ємність нанокомпозитів досягає максимального значення 262 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с для MoS_2/C, модифікованого ультразвуковим диспергуванням.
5. Установлено, що ультразвукове диспергування композиту MoS_2/C призводить до підвищення питомої ємності гібридного конденсатора на його основі в 1,6 рази та стабілізацію кулонівської ефективності у порівнянні з ГК на основі MoS_2.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Уперше запропоновано композитні матеріали MoS_2/C та $Ni(OH)_2$/C, модифіковані ультразвуковим диспергуванням та лазерним опроміненням, як електродні матеріали в пристроях генерування та накопичення електричної енергії. Показано, що величина питомої площі поверхні композиту β-$Ni(OH)_2$/C УЗ порівняно з вихідним $Ni(OH)_2$ зростає з 12 до 83 $м^2$/г, унаслідок низького ступеня агломерації та утворення нанопластівців гідроксиду нікелю.
2. З'ясовано, що зі збільшенням вмісту вуглецю у композитах на основі сульфіду молібдену відстань між потрійними шарами S-Mo-S збільшується, що пов'язано зі слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією між шарами S-S, тоді як параметр ґратки *a* зменшується, що пов'язано з появою внутрішніх напруг у структурі. Це приводить до різкого зростання питомої електропровідності композитів, яке зумовлене стрибкоподібним механізмом провідності носіїв заряду сульфіду молібдену та надходження додаткових електронів від вуглецю, що покращує рух зарядів.
3. Виявлено, що основні Раманівські характеристики A_{1g} і E^1_{2g} смуг та відношення інтенсивностей смуг E^1_{2g} до A_{1g} відповідають об'ємному кристалу 2H-MoS_2, відхилення яких від характеристик для ідеального кристалу дисульфіду молібдену може бути спричинене наявністю внутрішніх напружень та структурним розупорядкуванням.
4. Вперше встановлено, що оптимальний вміст вуглецю в композитах становить 10 % маси, при цьому питома ємність досягає максимального значення 554 Ф/г для композиту β-$Ni(OH)_2$/C УЗ. Це пов'язано з тим, що в композитах гідроксид нікелю / вуглець переважаючим є вклад псевдоємності. Вуглець забезпечує більшу кількість активних центрів для окисно-відновних реакцій, шляхом збільшення питомої площі поверхні, та приводить до зменшення питомого опору композиту.

5. Здійснено порівняльний аналіз питомих енергетичних характеристик гібридних систем та встановлено, що найвищими значеннями питомих ємності та енергії володіє ГК, у якому один з електродів сформований на основі композиту [β-$Ni(OH)_2$ УЗ] – 319 Ф/г і 113 Вт·год/кг відповідно. Кулонівська ефективність для гібридної системи [β-$Ni(OH)_2$ УЗ]-[С] досягає 98 % на 250 циклі і не змінюється до 500 циклу, тоді як для гібридної системи [β-$Ni(OH)_2$/С УЗ]-[С] поступово зростає, досягаючи 99 % на 100 циклі і не змінюється до 500 циклу, що є перспективним для подальшого практичного застосування цього композиту.
6. Установлено, що ультразвукове диспергування композиту MoS_2/С призводить до підвищення питомої ємності гібридного конденсатора на його основі в 1,6 рази та стабілізацію кулонівської ефективності у порівнянні з ГК на основі MoS_2.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. 3-D Micro and Nano Technologies for Improvements in Electrochemical Power Devices / S.Holmberg, A. Perebikovsky, L. Kulinsky, M. Madou. // Micromachines. – 2014. – V. 5, № 1. – P. 171–203.

2. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors / [F. Wang, S. Xiao, Y. Hou at al.] // The Royal Society of Chemistry. – 2013. –. P. 1–26.

3. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications / B. Conway. – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – 698 p.

4. Коровин Н. В. Химические источники тока. Справочник / Н. В. Коровин. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 740 с.

5. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М: Химия, 1989. – 454 с.

6. Введенский Б. А. Двойной электрический слой [Физический энциклопедический словарь] / Б. А. Введенский, Б. М. Вул. – М.: Советская энциклопедия, 1960. – Т. 1. – 664 с.

7. Фрумкин А. Н. Двойной слой и электродная кинетика / А. Н. Фрумкин. – М.: Наука, 1981. – 376 с.

8. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов: Учебное пособие / Н. А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.

9. Helmholtz H. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche / H. Helmholtz // Annalen der Physik. – 1953. – V. 165, № 6. – P. 211–233.

10. Gouy M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte / M. Gouy // J. Phys. Theor. Appl. – 1910. – V. 8, № 1. – P. 457–468.

11. Chapman D. L. A contribution to the theory of electrocapillarity / D. L. Chapman // Philos. Mag. – 1913. – V. 25, № 148. – P. 478–481.

12. Stern O. Theory of the electrical double layer. (In German) / O. Stern // Electrochemistry. – 1924. – T. 30. – P. 508-516.

13. Zhang L. L. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes / L. L. Zhang, X. S. Zhao // Chem. Soc. Rev. – 2009. – V. 38. – P. 2520–2531.

14. Augustyn V. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage / V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn // Energy Environ. Sci. – 2014. – V. 7. – P. 1597–1614.

15. Asymmetric supercapacitor based on nanostructured graphene foam/ polyvinyl alcohol/formaldehyde and activated carbon electrodes / [B. Abdulhakeem, F. Barzegar, D. Momodu at el.] // J. Power Sources. – 2015. – V. 273. – P. 305–311.

16. Brousse T. A. Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte / T. Brousse, M. Toupin, D. Be´langera // J. Electrochem. Soc. – 2004. – V. 154, № 4. – P. 614–622.

17. Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes / [J. Longa, D. Bélangera, T. Broussea et al.] // MRS Bull. – 2011. – V. 36, № 7. – P. 513–522.

18. Pell W. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes / W. Pell, B. Conway // J. Power Sources. – 2004. – V. 136, № 2. – P. 334–345.

19. High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte / V.Khomenko, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, F. Béguin // Applied Physics A. – 2006. – V. 82, № 4. – P. 567–573.

20. Review on supercapacitors:Technologies and materials / A.González, E. Goikolea, J. Barrena, R. Mysyk // Renewable Sustainable Energy Rev. – 2016. – V. 58. – P. 1189–1206.

21. Fishera R. A. Functionalized Carbon Nanotube Supercapacitor Electrodes: A Review on Pseudocapacitive Materials / R. A. Fishera, M. R. Watta, W. J. Readya // J. Electrochem. Soc. – 2013. – V. 2, № 10. – P. M3170–M3178.

22. Electrochemical characterization of $LiCoO_2$ as rechargeable electrode in aqueous $LiNO_3$ electrolyte / [R. Ruffo, F. La Mantia, C. Wessells et al.] // Solid State Ionics. – 2011. – V. 192, № 1. – P. 289–292.

23. Manjunatha H. Electrode materials for aqueous rechargeable lithium batteries / H. Manjunatha, G. S. Suresh, T. V. Venkatesha // J. Solid State Electrochem. – 2011. – V. 15, № 3. – P. 431–445.

24. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения. Справочник / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

25. Starnberg H. I. Recent developments in alkali metal intercalation of layered transition metal dichalcogenides / H. I. Starnberg // Mod. Phys. Lett. B. – 2000. – V. 14, № 13. – P. 455–471.

26. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX_2 (M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers / [Y. Ding, Y. Wang, J. Ni et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – V. 406, № 11. – P. 2254–2260.

27. McKelvy M. J. Compositional and structural investigations of highly stoichiometric titanium disulfide / M. J. McKelvy, W. S. Glaunsinger // Mater. Res. Bull. – 1986. – V. 21, № 7. – P. 835–842.

28. Kartick B. TiS_2–MWCNT hybrid as high performance anode in lithium-ion battery / B. Kartick, S. K. Srivastava, S. Mahanty // J Nanopart Res. – 2013. – V. 15, № 9. – P. 1-12.

29. Морушко О.В. Термогравіметричні дослідження композитів TiS_2<C> / О.В. Морушко, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Л.С. Яблонь, О.М. Хемій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 13, № 3. – С. 631-635.

30. Яблонь Л.С. Структура та електрохімічні властивості композиту TiS_2 / С, підданого лазерному опроміненню / Л.С. Яблонь, В.В. Стрельчук, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, О.В. Морушко, Б.І. Рачій, О.М. Хемій // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т. 7, № 3. – С. 03016 (1-5).

31. Gaines L. H. BML Rao Proc. 11th Intersoc Francis / L. H. Gaines, R. W. Francis, G. H. Newman // Energy Conv. Eng. Conf., Lake Tahoe, Nevada, AIChE, New York. – 1976. – C. 418.

32. High Performance Pseudocapacitor Based on 2D Layered Metal Chalcogenide Nanocrystals / [G. A. Muller, J. B. Cook, H. Kim et al.] // Nano Lett. – 2015. – V. 15, № 3. – P. 1911–1917.

33. Beal A. R. Transmission spectra of some transition metal dichalcogenides. II. Group VIA: trigonal prismatic coordination /A. R. Beal, J. C. Knights, W. Y. Liang // Solid State Phys.–1972. – V. 5, № 24.- P. 35-40.

34. New Route for Stabilization of 1T-WS_2 and MoS_2 Phases / [A. N. Enyashin, L. Yadgarov, L. Houben et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115. – P. 24586–24591.

35. Кристаллохимия дихалькогенидов состава MX_2 / Н. Подберезская, С. Магарилл, Н. Первухина, С. Борисов. – 2001. – Т.42, № 4. - С. 783–817.

36. Wypych F. 1T-MoS_2, a new metallic modification of molybdenum disulfide / F. Wypych, R. Schollhorn // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1992. – V. 19. – P. 1386–1388.

37. Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS_2 / [G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry et al.] // Nano Lett. – 2011. – V. 11. – P. 5111–5116.

38. Kam K. K. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides / K. K. Kam, B. A. Parkinson // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86, № 4. – P. 463–467.

39. Raman and resonance Raman investigation of MoS_2 nanoparticles / [G. L. Frey, R. Tenne, M. J. Matthews et al.] // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 60, № 4. – P. 2883.

40. Chang K. In situ synthesis of MoS_2/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries / K. Chang, W. Chen // Chem. Commun. – 2011. – V. 47. – P. 4252–4254.

41. Cai L. Morphology-Controlled Flame Synthesis of Single, Branched, and Flower-like α-MoO_3 Nanobelt Arrays / L. Cai, P. Rao, X. Zheng // Nano Lett. – 2011. – V. 11. – P. 872-877.

42. McCarron E. M. β-MoO_3: a metastable analogue of WO_3. / E. M. McCarron // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1986. – V. 4. – P. 336–338.

43. Guo J.-D. Metastable Hexagonal Molybdates: Hydrothermal Preparation, Structure, and Reactivity / J.-D. Guo, P. Zavalij, M. S. Whittingham // J. Solid State Chem. – 1995. –V. 117, № 2. – P.323-332.

44. Guo J.-D. Hydrothermal Synthesis of a New Molybdate with a Layered Structure, $(NMe_4)Mo_4$-delta.O_{12} / J.-D. Guo, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham // Chem. Mater. – 1994. – V. 6, № 4. – P. 357-359.

45. Guillou N. MoV–MoVI cationic ordering in the layered molybdate $(C_2H_{10}N_2)[Mo_4O_{12}]$ / N. Guillou, G. Ferey, M. S. Whittingham // J. Mater. Chem. – 1998. – V. 8, № 10. – P. 2277-2280.

46. Electrochemical insertion of lithium, sodium, and magnesium in molybdenum(VI) oxide / M.E. Spahr, P. Novak, O. Haas, R. Nesper // J. Power Sources. – 1995. – V. 54, № 2. – P. 346-351.

47. Bode H. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode- I.Über das Nickel (II)-Hydroxidhydrat / H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte // Electrochim. Acta. -1966. – V. 11, № 8. – P. 1079–1087.

48. Genin P. Preparation and characterization of alpha-type nickel hydroxides obtained by chemical precipitation-Study of the anionic species / P. Genin, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1991. – V. 28, № 3-4. – P. 505-518.

49. Szytula A. Neutron diffraction study of $Ni(OH)_2$ / A. Szytula, A. Murasik, M. Balanda // Phys. Status Solidi. – 1971. – V. 43. – P. 125–128.

50. Greaves C. Refinement of the structure of deuterated nickel hydroxide, $Ni(OD)_2$, by powder neutron diffraction and evidence for structural disorder in samples with high surface area / C. Greaves, M.A. Thomas // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. – 1986. – V. 42. – P. 51–55.

51. McEwen R. S. Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides / R. S. McEwen // J. Phys. Chem. – 1971. – V. 75. – P. 1782–1789.

52. Rajamathi M. On the relationship between α-nickel hydroxide and the basic salts of nickel / M. Rajamathi, P. V. Kamath // J. Power Sources. – 1998. – V. 70. – P. 118–121.

53. Dennstedt W. Zur kenntnis der nickelhydroxid-elektrode—III. Thermogravimetrische untersuchungen an Nickel(II)-hydroxiden / W. Dennstedt, W. Loser //Electrochim. Acta. – 1971. – V. 16. – P. 429–435.

54. Kober F.P. Analysis of the charge–discharge characteristics of nickel-oxide electrodes by infrared spectroscopy / F. P. Kober // J. Electrochem. Soc. – 1965. – V. 112. – P. 1064–1067.

55. Jeevanandam P. Synthesis of nanosized α-nickel hydroxide by a sonochemical method / P. Jeevanandam, Y. Koltypin, A. Gedanken // Nano Lett. – 2011. – V. 1. – P. 263–266.

56. Barnard R. Studies concerning the ageing of α and β-$Ni(OH)_2$ in relation to nickel–cadmium cells. / R. Barnard, C.F. Randell, F.L. Tye // In Proc. 12th Int. Power Sources Symp. Brighton, September 1980 (ed. J Thompson). London, UK Academic Press. – P. 401–425.

57. Ежов Б. Б. Физико-химические основы активации гидроксиднониелевого електрода : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук / Ежов Б. Б. – Саратов, 1994. – 48 с.

58. Романов В. В. Химические источники тока / В. В. Романов, Ю. М. Хашев. – М.: Сов.радио, 1968. – 383 с.

59. Волынский В. В. Структурные и электрохимические свойства гидроксидов никеля / В. В. Волынский, А. В. Лопашев, И. А. Казаринов // Электрохимическая енергетика. – 2004. –Т. 4, № 4. – С. 179-194.

60. Крутій Л. М. Ремонт технічних засобів електричного транспорту. Лужні акумуляторні батареї. Конспект лекцій (для студентів 4-5 курсів усіх форм навчання напряму «Електромеханіка») / Авт.: Л. М. Крутій, В. Х. Далека, М. А. Голтв'янський, О. С. Гордієнко // Харк. нац. акад. міськ. госп-ва – Х.: ХНАМГ, 2009. – 99 с.

61. Yang D. Application of nanocomposites for supercapacitors: characteristics and properties / D.Yang //. – INTECH Open Access Publisher, 2012.

62. Bao L. Flexible Zn_2SnO_4/MnO_2 Core/Shell Nanocable−Carbon Microfiber Hybrid Composites for High-Performance Supercapacitor Electrodes / L. Bao, J. Zang, X. Li // Nano Letters. -2011. – V. 11. – P. 1215-1220.

63. An Electrochemical Capacitor Based on a $Ni(OH)_2$/Activated Carbon Composite Electrode / [J. H. Park, O. O. Park, K. H. Shin et l.] // Electrochem. Solid-State Lett. – 2002. – V. 5, № 2. – P. H7-H10.

64. Wang Y. Electrochemical Capacitance Performance of Hybrid Supercapacitors Based on Ni $(OH)_2$/ Carbon Nanotube Composites and Activated Carbon / Y.Wang, L.Yu, Y.Xia / J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153, № 4. – P. A743-A748.

65. MoO_3 nanoparticles distributed uniformly in carbon matrix for supercapacitor applications / T. Tao, Q. Chen, H. Hu, Y. Chen // Mater. Lett. – 2012. – V. 66. – P. 102–105.

66. Nickel hydroxide/activated carbon composite electrodes for electrochemical capacitors / [Q. Huang, X. Wang, J. Li et al.] // J. Power Sources. – 2007. – V. 164. – P. 425–429.

67. Electrochemical characteristics of nickel hydroxide/activated carbon nanocomposite for supercapacitors / [M.-H. Kim, J.-W. Lee, S.-M. Park et al.] // Journal of Ceramic Processing Research. – 2012. - V. 13, № 2. – P. s265-s269.

68. Wang Y. Electrochemical Capacitance Performance of Hybrid Supercapacitors Based on $Ni(OH)_2$/Carbon Nanotube Composites and Activated Carbon / Y. Wang, L. Yu, Y. Xia // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153, № 4. – P. A743-A748.

69. Lota K. Supercapacitors Based on Nickel Oxide/CarbonMaterials Composites / K. Lota, A. Sierczynska, G. Lota // Int. J. Electrochem. – 2010. – V. 2011. - 6 p.

70. Large-Scale Synthesis of Coaxial Carbon Nanotube/$Ni(OH)_2$ Composites for Asymmetric Supercapacitor Application / [R. R. Salunkhe, J. Lin, V. Malgras et al.] // Nano Energy. – 2015. – V. 11. – P. 211-218.

71. Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalinization. Precipitation mechanism. / G. Soler-Illia, M. Jobbagy, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa // Chem. Mater. – 1999. – V. 11. – P. 3140–3146.

72. Hierarchically porous nickel hydroxide/mesoporous carbon composite materials for electrochemical capacitors / [J. Zhang, L.-B. Kong, J.-J. Cai et al.] // Microporous Mesoporous Mater. – 2010. – V. 132. – P. 154–162.

73. Bezverkhyy I. Promotion of highly loaded MoS_2/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts prepared in aqueous solution / I. Bezverkhyy, P.Afanasiev, M.Lacroix // J. Catal. - 2005. – V. 230, № 1. – P. 133-139.

74. Hench L.L. The sol-gel process / L.L.Hench, J.K.West // Chem. Rev. – 1990. – V. 90. – P. 33–72.

75. Synthesis and characterization of aerogel-like mesoporous nickel oxide for electrochemical supercapacitors / M. Wu, J. Gao, S. Zhang, A. Chen // J. Porous Mater. – 2006. – V. 13. – P. 407–412.

76. Zhang S. Self-assembled hollow spheres of β-$Ni(OH)_2$ and their derived nanomaterials / S. Zhang, H.C. Zeng // Chem. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 871–883.

77. A simple hydrothermal synthesis of nickel hydroxide-ordered mesoporous carbons nanocomposites and its electrocatalytic application / [B. Lu, J. Bai, X. Bo et al.] // Electrochim. Acta. – 2010. – V. 55. – P. 8724–8730.

78. Chaitra K. Nanocomposite of hexagonal β-$Ni(OH)_2$/multiwalled carbon nanotubes as high performance electrode for hybrid supercapacitors / K.Chaitra, N.Nagaraju, K. Nagaraju //Mater. Chem. Phys. – 2015. – V. 164. – P. 98-107.

79. Nickel oxide coated on ultrasonically pretreated carbon nanotubes for supercapacitor / [B. Gao, C.-Z. Yuan, L.-H. Su et al.] // J Solid State Electrochem. – 2009. – V. 13. – P. 1251–1257.

80. Hierarchical macro-mesoporous $Ni(OH)_2$ for nonenzymatic electrochemical sensing of glucose / [Y. Fan, Z. Yang, X. Cao et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2014. – V. 161. –P. B201–B206.

81. A facile phase transformation method for the preparation of 3D flower-like β-$Ni(OH)_2$/GO/CNTs composite with excellent supercapacitor performance / X. Ma, J. Liu, X. Gong, R. Che // J. Mater. Chem. A. – 2014. - V. 2. – P. 12.692–12.696.

82. Dong L. Controllable synthesis of nickel hydroxide and porous nickel oxide nanostructures with different morphologies / L. Dong, Y. Chu, W. Sun // Chem. Eur. J. – 2008. – V. 14. – P. 5064–5072.

83. Liu B. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO_2 nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells / B. Liu, E. S. Aydil // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131, № 11. – P. 3985-3990.

84. Hu S. Single-walled MoO_3 nanotubes / S. Hu, X. Wang //J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130, № 26. – P. 8126-8127.

85. Hydrothermal syntheses and catalytic properties of dispersed molybdenum sulfides / E. Devers, P. Afanasiev, B. Jouguet, M. Vrinat //Catal. lett. – 2002. – V. 82, № 1-2. – P. 13-17.

86. Hydrothermal synthesis of MoS_2 nanowires / [W.J. Li, E.W. Shi, J.M. Ko et al.] //J. Cryst. Growth. – 2003. – V. 250, № 3. – P. 418-422.

87. Hydrothermal synthesis of MoS_2 and its pressure-related crystallization / [Y. Peng, Z. Meng, C. Zhong et al.] //J. Solid State Chem. – 2001. – V. 159, № 1. – P. 170-173.

88. Simple solution route to uniform MoS_2 particles with randomly stacked layers / Q. Li, M. Li, Z. Chen, C. Li //Mater. Res. Bull. – 2004. – V. 39, № 7. – P. 981-986.

89. Tian Y. Low temperature synthesis and characterization of molybdenum disulfide nanotubes and nanorods / Y. Tian, Y. He, Y. Zhu // Mater. Chem. Phys. – 2004. – V. 87, № 1. – P. 87-90.

90. High performance supercapacitor electrode material based on flower like MoS_2/reduced graphene oxide nanocomposite / M. Mandal, D. Ghosh, S. S. Kalra, C. K. Das // International Journal of Latest Research in Science and Technology. -2014. – V. 3, № 3. – P. 65-69.

91. Synthesis of porous tubular C/MoS_2 nanocomposites and their application as a novel electrode material for supercapacitors with excellent cycling stability / [B. Hu, X. Qin, A. M. Asiri et al.] // Electrochim. Acta. – 2013. – V. 100. – P. 24– 28.

92. Будзуляк І.М. Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у K^+-вмісних водних електролітах / [І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Б.І. Рачій та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. - Т. 16, № 2. - С. 341-346.

93. Facile synthesis and advanced performance of $Ni(OH)_2$/CNTs nanoflake composites on supercapacitor applications / [H. Cheng, A. D. Su, S. Li et al.] // Chem. Phys. Lett.. – 2014. – V. 601. – P. 168–173.

94. Голубев В.С. Физические основы технологических лазеров / В.С. Голубев, Лебедев Ф.В. под ред. А.Г. Григорьянца. – М: Высш. шк., 1987. – 191 с.

95. Кузнецова Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания / Г. А. Кузнецова. – Иркутск: ИГУ, 2005. – 28 с.

96. Штольц А. К. Рентгеновский фазовый анализ / А. К. Штольц, А. И. Медведев, Л. В. Курбатов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ−УПИ, 2005. – 24 с.

97. Практическая рентгеновская дифрактометрия : учеб. пособие / В. А. Лиопо, Г. А. Кузнецова, В. М. Калихман, В. В. Война. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2010. – 159 с.

98. Rifaya M. N. Chemical Capping Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles and their Characterizations Studies / M. N. Rifaya, T. Theivasanthi, M. Alagar // Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – V. 2, № 5. – P. 134-138.

99. Пименова Л.Н. Термография: Методические указания по дисциплине «Физико-химические методы исследования» / Сост. Л.Н. Пименова. – Томск: Изд-во Томск. архит.-строит. ун-та, 2005. - 19 с.

100. Практическое руководство по термографии / Л.Г. Берг, Н.П. Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г. Цуринов. – Издательство Казанского университета, 1967. – 224 с.

101. Елисеев А. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Методическая разработка / А. Елисеев, А. Коваленко. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011.

102. Морушко О.В. Електрохімічні властивості композиту лазерно-опромінений TiS_2 / нанопористий вуглець / О.В. Морушко, Л.С. Яблонь, І.М. Будзуляк, В.О. Коцюбинський, М.М. Кузишин, Б.К. Остафійчук, Б.І.Рачій, О.М.Хемій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. - Т. 14, № 3. – С. 630-635.

103. Астафьев Е. А. Электрохимические ячейки и методы исследований / Е. А. Астафьев. – Черноголовка: ООО “Элинс”, 2011.

104. Khomenko V. Optimisation of an asymmetric manganese oxide / activated carbon capacitor working at 2 V in aqueous medium / V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin // J. Power Sources. – 2006. – V. 153, № 1. – P. 183–190.

105. Стойнов З. Б.Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова [и др.]. – М.: Наука, 1991. – 336 с.

106. Deabate S. X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrodialysis / S. Deabate, F. Fourgeot, F. Henn // J. Power Sources. -2000. – V. 87. – P. 125-136.

107. Delmas C. Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: a rationale of its high electrochemical activity / C. Delmas, C. Tessier // J. Mater. Chem. – 1997. – V. 7, № 8. – P. 1439-1443.

108. A Hierarchically Structured $Ni(OH)_2$ Monolayer Hollow-Sphere Array and Its Tunable Optical Properties over a Large Region / G. T. Duan, W. P. Cai, Y. Y. Luo, F. Q Sun // Adv. Funct. Mater. – 2007. – V. 17. – P. 644–650.

109. One-step synthesis of spherical α-$Ni(OH)_2$ nanoarchitectures / Y. Y. Luo, G. H. Li, G. T. Duan, L. D. Zhang // Nanotechnology. – 2006. – V. 17. – P. 4278–4283.

110. Yang R. Synthesis of single-crystal β-$Ni(OH)_2$ nanodisks and α-$Fe2O_3$ nanocrystals in C_2H_5OH–NaOH–$NH_3 \cdot H_2O$ system / R. Yang, L. Gao // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 297. – P. 134–137.

111. Facile Synthesis and Growth Mechanism of Flowerlike Ni−Fe Alloy Nanostructures / [L. J. Liu, J. G. Guan, W. D. Shi et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 13565–13570.

112. Хемій О.М. Композит гідроксид нікелю / активований вуглець як електродний матеріал в пристроях накопичення заряду / О.М. Хемій, Л.С. Яблонь, І.М. Будзуляк, О.В. Морушко, Ю.Ю. Стубров, І. П. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 355-359.

113. Synthesis and characterization of high-density nonspherical $Ni(OH)_2$ cathode material for Ni-MH batteries / [E. Shangguan, Z. Chang, H. Tang et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – P. 9716-24.

114. Johnston C. In situ Raman spectroscopy study of the nickel oxyhydroxide electrode (NOE) system / C. Johnston, P.R. Graves // Appl. Spectrosc. – 1990. – V. 44, № 1. – P. 105-115.

115. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures synthesis and properties / D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall // Proc. R. Soc. A. – V. 471, № 2174. – P. 20140792.

116. Ferrari A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61, № 20. – P. 14095.

117. Conductivity and dielectric relaxation in various $Ni(OH)_2$ samples / S. Deabate, F. Henn, S. Devautour, J. C. Giuntini // J. Electrochem. Soc. – 2003. – V. 150, № 6. – P. J23-J31.

118. Nickel foam-supported porous $Ni(OH)_2$/NiOOH composite film as advanced pseudocapacitor material / [Y.F. Yuan, X.H. Xia, J.B. Wu et al.] // Electrochim. Acta. – 2011. – V. 56. – P. 2627–2632.

119. Шорникова О. Н. Связующие для полимерных композиционных материалов. Учебное пособие для студентов по специальности «Композици-

онные наноматериалы» / О. Н. Шорникова, Н. В. Максимова, В. В. Авдеев. – Москва, 2010. – 69 с.

120. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М. Миронюк І.Ф. Григорчак І.І. Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення енергії // Івано-Франківськ. ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету ім. В.Стефаника, 2007. – 200 с.

121. Khemiy O.M. Electrochemical Properties of Composites C/$Ni(OH)_2$ and C/$Ni(OH)_2$/MoO_3 / O.M. Khemiy, L.S. Yablon, I.M. Budzulyak, B.K. Ostafiychuk // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. - May, 11-16, 2015. - Ivano-Frankivsk, Ukraine. - P. 270.

122. Hu C. C. The Synergistic Influences of OH^- Concentration and Electrolyte Conductivity on the Redox Behavior of $Ni(OH)_2$/NiOOH / C.-C. Hu, K.-H. Chang, T.-Y. Hsu // J. Electrochem. Soc.- 2008. - V. 155. - P. F196-F200.

123. Effects of single electrodes of $Ni(OH)_2$ and activated carbon on electrochemical performance of $Ni(OH)_2$ – activated carbon asymmetric supercapacitor / [Y. Tian, J. Yan, L. Huang et al.] // Mater. Chem. Phys.- 2014. - V. 143. - P. 1164-1170.

124. Physical and electrochemical characteristics of aluminium-substituted nickel hydroxide / [B. Liu, X. Wang, H. Yuan et al] // J. appl. electrochem. – 1999. – V. 29, № 7. – P. 853-858.

125. Kiani M. A. Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro-and nano-particles of β-$Ni(OH)_2$ as nickel battery cathode material / M. A. Kiani, M. F. Mousavi, S. Ghasemi //J. Power Sources. – 2010. – V. 195, №17. – P. 5794-5800.

126. Будзуляк І.М. Процеси накопичення заряду в електрохімічних системах сформованих на основі лазерно-опроміненого композиту TiO_2/C / І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, О.В. Морушко, Б.І. Рачій, О.М. Хемій, Л.О. Шийко, Л.С. Яблонь // Журнал нано- та електронної фізики. – 2014. – Т. 6, № 4. – С. 04045 (1-4).

127. Budzulyak I.M. Electrochemical behavior of nanocomposite TiO_2/C in aqueous KOH / I.M. Budzulyak, O.M. Hemiy, L.O Shyyko // The international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations and international research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials”. – August, 23-30, 2014. – Yaremche-Lviv, Ukraine. – P. 168-169.

128. Cao X.Y. Spherical nickel hydroxide composite electrode / X.Y. Cao, J.P. Wei, Y.J. Luo //Int. J. Hydrogen Energy. – 2000. – V. 25, № 7. – P. 643-647.

129. Effect of electrodeposition temperature on the electrochemical performance of a-$Ni(OH)_2$ electrode / [Y.-M. Wang, D.-D. Zhao, Y.-Q. Zhao et al.] // RSC Advances. – 2012. – V. 2. – P. 1074–1082.

130. Muralidharan V. S. Electrochemical behaviour of nickel and nickel oxyhydroxide in alkaline carbonate solutions / V. S. Muralidharan, N. Jayalakshmi, P. Mageswari // Bull. Electrochem. – 1991. – V. 7, № 8. – P. 355-361.

131. Impedance studies of nickel hydroxide microencapsulated by cobalt / [X. Y.Wang, J. Yan, H. T. Yuan et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 1991. –V. 24, № 10. – P. 973-980.

132. Хемій О.М. Гібридні накопичувачі електричного заряду на основі композиту $Ni(OH)_2$/C / О.М. Хемій, Л.С. Яблонь, І.М. Будзуляк, О.В. Морушко, В.М. Бойчук // Матеріали науково-технічної конференції «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR’15). – 22-24 вересня, 2015. – Львів, Україна. – С. 130–131.

133. Хемій О.М. Гібридні конденсатори на основі композитів гідроксиду нікелю, триоксиду молібдену та активованого вуглецю / О. М. Хемій, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь, Д. І. Попович, О. В. Морушко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2016. - Т. 14, № 1. - С. 147–155.

134. One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/$Ni(OH)_2$ films on nickel foam for high performance supercapacitors / S. Min, C. Zhao, G. Chen, X. Qian // Electrochim. Acta. - 2014. – V. 115. - P.155-164.

135. Рево С. Л. Композит НПВ-ТРГ як електродний матеріал суперконденсаторів / [С.Л. Рево, М.М. Кузишин, І.М. Будзуляк, та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. - 2013. - Т. 14, № 1. - С. 173-181.

136. Калихман В. Л. Халькогениды переходных металлов со слоистой структурой и особенности заполнения их бриллюэновой зоны / В. Л. Калихман, Я. С. Уманский // Успехи физических наук. – 1972. – Т. 108. – № 3.

137. In situ intercalative polymerization of pyrrole in graphene analogue of MoS_2 as advanced electrode material in supercapacitor / [G. Ma, H. Peng, J. Muet et al.] // J. Power Sources. – 2013. – V. 229. – P. 72-78.

138. Яблонь Л.С. Структура та фізичні властивості композитів, сформованих на основі сульфіду молібдену / Л.С. Яблонь, І.М. Будзуляк, М.В. Карпець, В.В. Стрельчук, С.І. Будзуляк, І.П. Яремій, О.М. Хемій, О.В. Морушко // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, № 2. – С. 02029 (1-7).

139. Процессы и механизмы окисления нанокристаллических слоистых дисульфидов вольфрама и молибдена / Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009.

140. Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS_2 / B. Chakraborty, R. Matte, A. K. Sood, C.N.R. Rao // J. Raman Spectrosc. - 2013. - V. 44, № 1. – P. 92-96.

141. Thermal effects on the characteristic Raman Spectrum of molybdenum disulfide (MoS_2) of varying thicknesses / S. Najmaei, Z. Liu, P.M. Ajayan, J. Lou // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 100, №1. – P. 013106.

142. Laser-induced disassembly of a graphene single crystal into a nanocrystaline network / [B. Krauss, T. Lohmann, D.-H. Chae et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – P. 165428.

143. Nakamura T. Coordination structures of lanthanide(III) and uranyl(VI) nitrato complexes with *N*,*N*′-dimethyl-*N*,*N*′-dibutylmalonamide. Part II /T. Nakamura, C. Miyake // J. Alloys Comp. – 1996. – V. 233, № 1–2. – P. 1–14.

144. Електрична провідність азотовмісних нанопористих вуглецевих матеріалів / [М.М. Кузишин, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. - Т. 15, № 3. - С. 497-503.

145. Electrical properties of molybdenum disulfide MoS_2. Experimental study and density functional calculation results / [O. E. Beqqali, I. Zorkani, F. Rogemond et al.] // Synthetic Metals. – 1997. – V. 90. – P. 165-172.

146. Bottcher C.J.F. Theory of Electric Polarisation / C.J.F. Bottcher, P. Bordewijk // Elsevier Science Ltd. - 1978. – V. 2. - P. 379.

147. Махно С.М. Електрофізичні властивості системи поліхлортрифторетилен – оксид міді / С.М. Махно // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2014. – Т. 5, № 1. – С. 23-29.

148. Jonscher A. K. Low-frequency dispersion in carrier-dominated dielectric / A. K. Jonscher // Phil. Mag. B. – 1978. – V. 38, № 6. – P. 587 – 601.

149. Fourrier-Lamer A. Studies of semiconducting organic polymer-graphite composites from d.c. to microwave frequencies / A. Fourrier-Lamer, A. Fizazi, N. Belhadj-Tahar // Synthetic metals. – 1988. –V. 24. – P. 95 – 105.

150. Naresh N. Structural, magnetic and electrical study of nano-structured α-$Fe_{1.4}Ti_{0.6}O_3$ / N. Naresh, R. Bhrowmik // J. Phys. Chem. Sol. - 2012. - V. 73, № 2. - P. 330–337.

151. Хемій О.М. Частотна залежність питомої електропровідності композиту MoS_2 / С / О.М. Хемій, Л.С. Яблонь, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, О.В. Морушко // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2016» з міжнародною участю. - 6-8 квітня, 2016. - Київ, Україна. - С. 25-26.

152. Charge transfer in the MoS_2/carbon nanotube composite / [V. Koroteev, L. Bulusheva, I. Asanov et al.] // J. Phys. Chem. C. - 2011. - V. 115. № 43. - P. 21199–21204.

153. Synthesis of porous tubular C/MoS_2 nanocomposites and theirapplication as a novel electrode material for supercapacitors withexcellent cycling stability / [B. Hu, X. Qin, A. M. Asiri] // Electrochim. Acta. – 2013. – V. 100. 24– 28.

154. Morushko O.V. Electrochemical properties of composite TiS_2<C> in aqueous electrolyte / O.V. Morushko, L.S. Yablon, O.M. Hemiy, B.I. Rachiy, M.M. Kuzyshyn, I.M. Budzulyak // XIV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем. - 20-25 травня, 2013. - Івано-Франківськ, Україна. - С.460.

155. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Под ред. А.И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2003. – 728 с.

156. Preparation of carbon coated MoS_2 flower-like nanostructure with self-assembled nanosheets as high-performance lithium-ion battery anodes / [S.Hu, W. Chen, J. Zhou et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – P. 7862–7872.

157. Halper M. S. Supercapacitors: A brief overview / M. S. Halper, J. C. Ellenbogen // The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA. - 2006. – P. 1–34.