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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БАНДУРА ХРИСТИНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 544.6.018.2:544.653.2/.3:621.317.738

ДИСЕРТАЦІЯ

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ГІДРОКСИД НІКЕЛЮ / ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

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

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук,
професор Коцюбинський Володимир Олегович

Івано-Франківськ – 2019

АНОТАЦІЯ

Бандура Х. В. Структура та електрохімічні властивості композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену.

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

У роботі досліджено електрохімічні властивості композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену.

Оксид графену снтезовано методами Хамерса (ОГ(Х)) і Маркано-Тоура (ОГ(МТ) та відновлено хімічним методом з використанням гідразину (ВОГ(Х) та ВОГ(МТ)). Порівняльний аналіз результатів досліджень структурно-морфологічних властивостей ОГ(Х) та ОГ(МТ) показав, що ОГ(Х) утворений агломерацією пакетів, які сформовані 4-5 графеновими листами, відстань між якими рівна 0,76 нм. Середній діаметр пакетів ОГ(Х) - близько 3,6 нм, а товщина - близько 3,4 нм. ОГ(МТ) сформований більшими пакетами з середнім розміром та товщиною близько 6,6 та 5,6 нм, відповідно (відстань між графеновими листами, що формують пакет, рівна 0,86 нм). Отримані результати показали що ВОГ(Х) складається з пакетів, які сформовані 2–3 листами графену. Середня товщина цих пакетів складає L=0,75 нм, а діаметр – D=2,5 нм. Для ВОГ(МТ) значення середньої товщини L складає 1,06 нм, а діаметра – 7,50 нм, при упакуванні 3 листів графену. Результати скануючої електронної мікроскопії показали, що матеріал ВОГ(Х) утворений агломератами пластинок з міжшаровою відстанню близько 15-35 нм й шириною близько 5 нм. ВОГ(МТ) - випадково агрегатовані пакети графену з шириною 12 нм, з’єднані один з одним. Базуючись на отриманих результатах адсорбції / десорбції, обчислено значення питомої площі поверхні - 1154 і 856 $м^2 \cdot г^{-1}$ за методом BET й об’єми мезопор 0,66 і 0,29 $см^3 \cdot г^{-1}$.

Базуючись на результатах досліджень електричних властивостей описано механізм електричної провідності оксиду графену та відновленого оксиду графену. Вищий ступінь структурної однорідності ВОГ(МТ) сприяє міграції носіїв заряду у графітові фрагменти, що формують мезопористу сітку із нижчими значеннями енергії активації. Щодо ВОГ(Х), то для цього матеріалу має місце стрибкоподібна міграція між окремими графеновими пакетами, що передбачає вище значення енергії активації процесу переносу заряду. Отже, отримані різні значення енергії активації ВОГ(Х) та ВОГ(МТ) - 0,60-0,70 еВ і 0,06-0,08 еВ відповідно - результат морфологічних розбіжностей зразків. Значення енергії активації протонної провідності із стрибкоподібним механізмом переносу заряду для для ОГ(Х) та ОГ(МТ) складає 0,06-0,07 і 0,07-0,10 еВ відповідно.

Композити гідроксид нікелю / відновлений оксид графену отримували ультразвуковим диспергуванням гідротермально синтезованого гідроксиду нікелю та відновленого хімічним способом оксиду графену (ВОГ(Х) та ВОГ(МТ)). Середнє значення розміру ОКР у гідроксиді нікелю становить 15 нм. Аналіз структури композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) показав наявність у матеріалі плоских дефектів, а також зменшення середніх розмірів кристалітів фази гідроксиду нікелю у композиті (до 13 нм), з чого зроблено припущення про вплив ультразвукового диспергування на розміри частинок β-$Ni(OH)_2$ з можливістю провадження фрагментів графену у простір між шарами гідроксиду нікелю. Значення питомої площі поверхні матеріалів β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) становлять 20 і 88 $м^2/г$, відповідно.

Результати досліджень оптичних властивостей показали збільшення значення енергії забороненої зони для композитного матеріалу, порівняно із «чистим» гідроксидом нікелю, що, імовірно, зумовлено зменшенням частинок гідроксиду нікелю у композитному матеріалі, що, в свою чергу, підтверджує припущення про вплив умов синтезу на формування композиту.

Результати, отримані з побудови Мотта-Шотткі свідчать про те, що і для β-$Ni(OH)_2$, і для композиту β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) основний вклад у провідність роблять позитивні носії заряду, концентрація яких для електродів на основі β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) становить $1{,}38\cdot10^{18}$ $см^{-3}$ та $2{,}03\cdot10^{18}$ $см^{-3}$ відповідно.

Сформовані електроди на основі композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) характеризуються максимальною питомою ємністю 513 $Ф\cdot г^{-1}$ при швидкості сканування 0,5 $мВ\cdot с^{-1}$ при потенціодинамічному циклюванні та 494 $Ф\cdot г^{-1}$ при густині струму 0,08 $А\cdot г^{-1}$ при гальваностатичному тестуванні. Максимальне значення питомої енергії для β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) становить 17 $Вт\cdot год\cdot кг^{-1}$ при питомій потужності 20 $Вт\cdot кг^{-1}$. Експериментально підтверджено, що для електродів з β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) питома ємність складається із ємності подвійного електричного шару та псевдоємності із вкладом 91 %. Значення коефіцієнта електростимульованої дифузії протонів для β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) становить $1{,}69\cdot10^{-12}$ $см^2\cdot с^{-1}$.

Для дослідження впливу вмісту графенової складової на структурно-морфологічні, електричні та електрохімічні властивості композитного матеріалу здійснено синтез β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) при різному масовому співвідношенні компонент (2:1, 1:1 та 1:2).

Дослідження структури β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) показали, що зі збільшенням у композитному матеріалі вмісту ВОГ(МТ) спостерігалось збільшення переважаючого ступеня орієнтації кристалітів β-$Ni(OH)_2$ у напрямку, перпендикулярному до кристалографічної площини ***c***, що відповідає вище згаданому процесу формування композитного матеріалу при синтезі ультразвуковим диспергуванням.

Методом імпедансної спектроскопії виявлено температурно-чутливу залежність електричної провідності від частоти для зразків композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ), що зумовлено присутністю в композитному

матеріалі двох компонент, що володіють різними механізмами провідності, які є домінантними при різних температурах і діапазонах частот, причому підвищення температури або частоти сприяє збільшенню впливу вуглецевої компоненти. Композит із найбільшою масовою часткою ВОГ(МТ) - β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (1:2) виявляє частотно-незалежну температурну залежність провідності із значенням енергії активації E_a=0,06 еВ.

Аналіз даних потенціодинамічного циклювання для композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) при масовому співвідношенні компонент 2:1, 1:1, 1:2 показав, що найвищим значенням ємності володіє електрод на основі композитного матеріалу з найменшою масовою часткою графенової компоненти (145 $Ф \cdot г^{-1}$ при швидкості сканування потенціалу 0,5 $мВ \cdot с^{-1}$). Максимальна питома ємність для композитів β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) складає 102 і 89 $Ф \cdot г^{-1}$ при масовому співвідношенні компонент 1:1 і 1:2, відповідно, з чого можна зробити висновок про те, що збільшення масової частки компоненти ВОГ(МТ) негативно відображається на електрохімічних властивостях композитного матеріалу.

Ключові слова: відновлений оксид графену, гідроксид нікелю, питома ємність, питома площа поверхні, гібридний електрохімічний конденсатор.

ABSTRACT

Bandura Kh. V. The structure and electrochemical properties of nickel hydroxide / reduced graphene oxide composite materials.

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

The electrochemical properties of nickel hydroxide / reduced graphene oxide composite materials have been investigated.

Graphene oxide has been synthesized by Hummers (GO (H)) and Marcano-Tour (GO (MT)) methods with further chemical reduction using hydrazine (RGO (H) and RGO (MT)). The comparative analysis of investigation results showed that GO (H) is formed by agglomeration of packages, which are formed by 4-5 graphene sheets (the distance between sheets is 0.76 nm). The average diameter of GO (H) packages is about 3.6 nm, and thickness of 3.4 nm. GO (MT) is formed by larger packages of average diameter and thickness of about 6.6 and 5.6 nm, respectively (the distance between graphene sheets in the package is about 0.86 nm). The obtained results showed that RGO(H) consists of packages that are formed by 2-3 graphene sheets. The average thickness of these packages is L=0.75 nm and diameter – D=2.5 nm. RGO(MT) is formed by packages of thickness of about 1.06 nm and diameter – 7.50 nm (one package contains 3 graphene sheets). Scanning electronic microscopy results showed that RGO(H) is formed by agglomerates with interlayer distance of about 15-35 nm and thickness of 5 nm. RGO(MT) is an aggregation of graphene packages of thickness of about 12 nm, that are merged together. Using BET method for nitrogen adsorption / desorption results the value of specific surface area have been obtained - 1154 і 856 $m^2 \cdot g^{-1}$ and pore volume - 0,66 і 0,29 $cm^3 \cdot g^{-1}$ for RGO(H) and RGO(MT), respectively.

The electrical conductivity mechanisms for graphene oxide and reduced graphene oxide have been described. Higher structural homogeneity of RGO(MT) facilitates the migration of charge carriers in graphene fragments which form mesoporous greed with lower values of activation energy. Electrical conductivity in RGO(H) is caused by hopping migration of charge carriers between graphene packages that provides higher values of activation energies of charge transfer. Hence, the obtained different values of activation energy for RGO(H) and RGO(MT) – 0.60-0.70 eV and 0.06-0.08 eV, respectively are the results of morphological differences of the samples. The values of activation energy of protonic conductivity with hopping mechanism of charge transfer for GO(H) and GO(MT) are of about 0.06-0.07 and 0.07-0.10 eV, respectively.

Nickel hydroxide / reduced graphene oxide composite materials have been synthesized by ultrasound dispersion of hydrothermally synthesized nickel hydroxide and chemically reduced graphene oxide (RGO(H) and RGO(MT)). The average size of coherent scattering domains in nickel hydroxide is 15 nm. The analysis of the structure of β-$Ni(OH)_2$ / RGO(H) composite material showed the presence of plane defects in this material and the decrease in average sizes of crystallites of nickel hydroxide phase in composite material (up to 13 nm). It is assumed that ultrasound dispersion causes the decrease in β-$Ni(OH)_2$ particle sizes with possibility of insertion of graphene fragments into interlayer space of nickel hydroxide. Specific surface area values for β-$Ni(OH)_2$ and β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(X) are of about 20 and 88 $m^2 \cdot g^{-1}$, respectively.

The obtained results of optical properties investigation revealed the increase in band gap energy for composite material, compared to the “pure” nickel hydroxide. It is caused by the decrease in size of nickel hydroxide particles in composite material. This confirms the influence of synthesis conditions on composite material forming.

The obtained results from Mott-Shottky plots are the evidence of contribution of positive charge carriers to electrical conductivity for β-$Ni(OH)_2$ and β-$Ni(OH)_2$ / RGO(H) composite material. The concentration of charge carriers for electrodes, based on β-$Ni(OH)_2$ and β-$Ni(OH)_2$ / RGO(H) is of about $1.38 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} and $2.03 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}, respectively.

The electrodes based on β-$Ni(OH)_2$ / RGO(H) are characterized by the maximal specific capacitance value of about 513 $F \cdot g^{-1}$ at a scan rate of 0.5 $mV \cdot s^{-1}$ for potentiodynamic cycling and 494 $F \cdot g^{-1}$ at a current density of 0.08 $A \cdot g^{-1}$ at galvanostatic testing. The maximal value of energy density for β-$Ni(OH)_2$ / RGO(H) composite material is of about 17 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$ at power density of about 20 $W \cdot kg^{-1}$. It is confirmed experimentally that for electrodes based on β-$Ni(OH)_2$ / RGO(H) composite material the specific capacitance consists of electrical double layer capacitance and pseudocapacitance with contribution of 91 %. The value of electrostimulated diffusion coefficient of protons for β-$Ni(OH)_2$ / RGO(H) composite material is of about $1.69 \cdot 10^{-12}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$.

The synthesis of β-$Ni(OH)_2$ / RGO(MT) composite materials with different components mass ratio (2:1, 1:1 та 1:2) have been made to investigate the influence of graphene component on their structural, morphological, electrical and electrochemical properties. The investigation of the structure of β-$Ni(OH)_2$ / RGO(MT) showed that increasing of RGO(MT) in composite material causes the increase in predominant orientation degree of β-$Ni(OH)_2$ crystallites in the direction that is perpendicular to crystallographic plane ***c***. It is in good agreement with the above mentioned process of composite material forming during ultrasound dispersion synthesis.

Using impedance spectroscopy method the temperature sensitive dependence of an electrical conductivity on frequency for β-$Ni(OH)_2$ / RGO(MT) composite materials has been revealed. It is caused by the presence in composite material of two components with different electrical conductivity mechanisms which are predominant at different temperature and frequency values. The increase in temperature and

frequency results in increasing of graphene component influence. The composite material with the highest mass fraction of RGO(MT) reveals the frequent independent temperature dependency of an electrical conductivity with the activation energy value of about E_a=0.06 eV.

Analysing the potentiodynamic cycling data for β-$Ni(OH)_2$ / RGO(MT) composite materials at components mass ratio of about 2:1, 1:1, 1:2 it has been obtained that the highest value of specific capacitance is reached for the electrode based on composite material with the lowest mass fraction of graphene component (145 $F \cdot g^{-1}$ at a scan rate of about 0.5 $mV \cdot s^{-1}$). The maximal values of specific capacitance for β-$Ni(OH)_2$ / RGO(MT) composite materials are 102 and 89 $F \cdot g^{-1}$ at mass ratio of components 1:1 i 1:2, respectively. It can be concluded that the increase in mass fraction of RGO(MT) in composite material nickel hydroxide / reduced graphene oxide has the negative influence on electrochemical properties of the composite materials.

Keywords: reduced graphene oxide, nickel hydroxide, specific capacitance, specific surface area, hybrid electrochemical capacitor.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Boychuk V.M., Kotsyubunsky V.O., **Bandura Kh.V.** [et al.]. Optical and electrical properties of β-$Ni(OH)_2$/reduced graphene oxide nanocomposite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 672. № 1. P. 168-177.

2. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., **Bandura Kh.V**. [et al.]. Structural and electrical properties of nickel-iron spinel/reduced graphene oxide nano-composites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 2018. V. 673. № 1. P. 137-148.

3. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Rachiy B. **Bandura K.**, Hrubiak A., Fedorchenko S. β–$Ni(OH)_2$/reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *Materials Today: Proceedings.* 2019. V.6.Part 2. P.106–115.

4. Boichuk V.M, **Bandura Kh.V.**, Kotsyubynsky V.O. [et al.]. Synthesis, struc¬tural, morphological, electrical and electrochemical properties of $Ni(OH)_2$/reduced graphene oxide composite materials. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2019. Т. 17. Вип. 2. С.299-310.

5. Boychuk V., Kotsyubynsky V., **Bandura Kh.**, [et al.] The mechanisms of nickel-iron spinel phase nucleation in aquous solutions: crystal quasichemical approach. *Physics and chemistry of solid state.* 2019. V. 20. № 2. P.156-164.

6. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., **Bandura Kh.V**. Reduced Graphene Oxide obtained by Hummers and Marcano-Tour Methods: Comparison of Electrical Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2019. V. 19, № 11. P. 7320–7329.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

1. Boychuk V., Kotsyubynsky V., **Bandura Kh.**, Fedorchenko S. Nickel-Iron Spinel/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: Structural and Mossbauer Studies. *NAP Proceedings.* 2018. P.01SPN67-1–01SPN67-6.

2. Boychuk V., Kotsyubunsky V., Rachiy B., **Bandura Kh.**, Fedorchenko S. Electrochemical properties of β-$Ni(OH)_2$/reduced graphene oxide nanocomposite. *11-*

th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (21. 25 May 2018, Ivano-Frankivsk). 2018. P.153.

3. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., **Bandura Kh.V.**, Fedorchenko S.V. Structu-ral and electrical properties of nickel-iron spinel/reduced graphene oxide nanocomposites. *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials»*, (27-30 August 2018, Kyiv). 2018. P. 410-411.

4. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Rachiy B. **Bandura Kh**., Fedorchenko S. $Ni(OH)_2$/reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *XIII Rzeszowska Konerencja Młodych Fizyków*, (7-8 June 2018, Rzeszow, Poland). 2018. P. 15.

5. **Bandura Kh. V.**, Kotsyubynsky V. O., Hrubiak A. B., Fedorchenko S. V. Structural and electrochemical properties of β-$Ni(OH)_2$/RGO composite. *Materials of XVI International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*, (20-25 May 2017, Ivano-Frankivsk). 2017. P. 60.

6. Boichuk V.M, **Bandura Kh.V.**, Kotsyubynsky V.O. [et al.] Synthesis, Structural and Morphological Properties of Ni(OH)2/Reduced Graphene Oxide Composite Materials. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*, (20-25 May 2019, Ivano-Frankivsk). 2019. P. 183.

7. **Bandura Kh.**, Boichuk V., Kotsyubynsky V. [et al.]. Electrochemical propeties of β-$Ni(OH)_2$/reduced graphene oxide composites. *XIV Rzeszowska Konerencja Młodych Fizyków*, (8 June 2019, Rzeszów). 2019. P. 10.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ…….. 14
ВСТУП……... 15
РОЗДІЛ І. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ГІДРОКСИДУ НІКЕЛЮ, ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ…… 20
Вступ……..... 20
1.1. Гідроксид нікелю: кристалічна структура, властивості та методи отримання……..... 21
1.2. Відновлений оксид графену:особливості структури, властивості, еволюція методів отримання та способи відновлення..... 42
1.3. Загальна характеристика властивостей композиту гідроксид нікелю / відновлений оксид графену та його електрохімічна поведінка…… 54
РОЗДІЛ ІІ. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОТРИМАНИХ МАТЕРІАЛІВ…. 59
2.1. Дослідження структури та фазового складу матеріалів методом дифракції Х-променів……... 59
2.2. Дослідження морфології зразків матеріалів з використанням методу скануючої електронної мікроскопії…… 62
2.3. Використання методу низькотемпературної сорбції азоту для дослідження морфології нанорозмірних матеріалів……... 67
2.4. Метод імпедансної спектроскопії гібридних електрохімічних систем…….. 77
2.5. Окисно-відновні реакції, що відбуваються на границі розділу електроліт/приповерхневий шар матеріалу…….. 81
2.6. Формування електродів та гібридних електрохімічних систем…… 86
РОЗДІЛ ІІІ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ГРАФЕНУ, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ ХАМЕРСА ТА МАРКАНО-ТОУРА Й ВІДНОВЛЕНОГО ХІМІЧНИМ МЕТОДОМ…….. 92
3.1. Синтез оксиду графену методами Хамерса і Маркано-Тоура та відновлення отриманих матеріалів хімічним методом……..... 92
3.2. Структурно-морфологічні відмінності оксиду графену, отриманого різними методами та відновленого хімічним способом…… 93

3.3. Вплив відмінностей між умовами синтезу оксиду графену та відновленого оксиду графену на його електричні властивості…….. 99
РОЗДІЛ IV. КОМПОЗИТНИЙ МАТЕРІАЛ ГІДРОКСИД НІКЕЛЮ/ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ: ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ…… 115
4.1. Гідроксид нікелю та композит гідроксид нікелю / відновлений оксид графену (ВОГ(Х)): синтез, структура, оптичні, електричні та електрохімічні властивості…….. 115
4.1.1. Синтез гідроксиду нікелю гідротермальним методом…… 115
4.1.2. Отримання композиту гідроксид нікелю/відновлений оксид графену (ВОГ(Х)) ультразвуковим диспергуванням…….. 116
4.1.3. Дослідження структури, морфології, оптичних та електричних властивостей композиту β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(Х)…… 116
4.1.4. Електрохімічні властивості композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х)…….. 120
4.2. Синтез композитів β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(МТ) з різним масовим співвідношенням компонент ультразвуковим диспергуванням……. 133
4.2.1. Структурно-морфологічні особливості композитних матеріалів β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(МТ) (2:1, 1:1, 1:2)……. 133
4.2.2. Електричні та електрохімічні властивості композиту β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(МТ) при різному масовому співвідношенні компонент……. 135
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ……... 145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ……. 147
ДОДАТКИ…….. 173

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ОГ – оксид графену;

ВОГ – відновлений оксид графену;

ПЕШ – подвійний електричний шар;

ЕІС – електрохімічна імпедансна спектроскопія;

ЦВА – циклічна вольтамперометрія;

ЕК – електрохімічний конденсатор;

СЕМ –скануюча електронна мікроскопія;

ВЕТ – метод Брунауера-Еммета-Теллера;

DFT – теорія функціоналу густини;

ВЈН – метод Баррета-Джойнера-Галенди.

ВСТУП

Актуальність теми. Стрімкий розвиток електроніки призвів до високого попиту на перезаряджувані джерела струму. Серед накопичувачів електроенергії особливе місце з точки зору функціональних характеристик займають гібридні суперконденсатори, в яких поєднані заряд / розрядні процеси подвійного електричного шару (ПЕШ) на одному електроді та перебіг фарадеївських реакцій на іншому. Ефективне функціонування гібридних електрохімічних конденсаторів визначається властивостями електродних матеріалів, зокрема їх морфологічними характеристиками, електрофізичними властивостями та електрохімічною активністю.

Серед перспективних матеріалів для електродів псевдоємнісних конденсаторів можна виділити оксиди та гідроксиди перехідних металів, які завдяки можливості перебігу швидких поверхневих окисно-відновних процесів володіють високими теоретичними значеннями питомих ємнісних характеристик. Особливий інтерес викликає гідроксид нікелю β-$Ni(OH)_2$, який характеризується значною теоретичною величиною питомої ємності (1363 $Ф \cdot г^{-1}$), шаруватою відкритою структурою та низькою технологічною вартістю. Водночас, низька електропровідність та мала ефективність циклювальної здатності перешкоджають успішному використанню цього матеріалу в якості основи фарадеївського електрода. Одним з шляхів вирішення цієї проблеми є отримання композитих систем на основі гідроксиду нікелю та матеріалів з високою електронною провідністю, в якості яких застосовуються графен, його оксид та вуглецеві наноматеріали. Додатковими перевагами вуглецевої компоненти композиту є хімічна інертність та висока поляризаційна здатність. Для композитних систем β-$Ni(OH)_2$ / вуглецевий матеріал стає можливим паралельне застосування двох механізмів накопичення заряду – електростатичного, при формуванні ПЕШ на границі розділу електрод / електроліт, та псевдоємнісний. Важливо, що в ряді випадків спостерігається синергізм властивостей компонент композиту, що

дозволяє отримати матеріали, зі специфічними поєднаннями структурно-морфологічних та електрохімічних властивостей. Важливу роль відіграє тип та структурне впорядкування вуглецевої компоненти композиту. Останнім часом значна увага приділяється можливостям застосування відновленого оксиду графену (ВОГ), який завдяки своїм фізико-хімічним властивостям та низькій вартості в ряді випадків може стати реальною альтернативою графену в різноманітних технологічних застосуваннях, зокрема при конструюванні електрохімічних накопичувачів енергії. Пошук шляхів підвищення ємнісних та енергетичних характеристик гібридних електрохімічних накопичувачів електричної енергії в площині розробки нових композитних матеріалів на основі композиту гідроксид нікелю / відновлений оксид графену є перспективним завданням, експериментальному вирішенню аспектів якого присвячене це дисертаційне дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота над дисертацією здійснювалася в рамках науково-дослідницької діяльності кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» зокрема при виконанні проєкту "Електродні матеріали для суперконденсаторів на основі нанокомпозитів вуглець / сульфіди чи оксиди металів" (№ 0116U006805).

Об'єкт дослідження – формування композитів на основі гідроксиду нікелю і відновленого оксиду графену та проблематика їх застосування в якості електродних матеріалів для гібридних суперконденсаторів.

Предмет дослідження – взаємозв'язок між умовами синтезу, структурними, морфологічними і електрохімічними характеристиками нанодисперсних композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену.

Мета і завдання дослідження – встановлення закономірностей формування композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену та оксиду графену, отриманого різними методами, впливу вмісту графенової компоненти у композиті

гідроксид нікелю / відновлений оксид графену на його електричні та електрохімічні властивості, дослідження електрохімічної поведінки та ємнісних характеристик цих систем в лужному електроліті.

Для досягнення поставленої мети виконувались наступні завдання:

– оптимізувати методику отримання та модифікації композиту гідроксид нікелю / відновлений оксид графену з можливістю контролю його фізико-хімічних властивостей;

– здійснити порівняльний аналіз структурно-морфологічних і електрофізичних властивостей оксиду графену, отриманого методами Хамерса і Маркано-Тоура та відновленого хімічним способом оксиду графену;

– побудувати моделі електропровідності оксиду графену, відновленого оксиду графену, гідроксиду нікелю та композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену;

– встановити вплив умов синтезу на структурно-морфологічні характеристики композиту гідроксид нікелю / відновлений оксид графену та дослідити вплив вмісту графенової компоненти на його морфологію, електричні та електрохімічні властивості;

– вивчити кінетику електродних процесів в електрохімічній системі гідроксид нікелю / відновлений оксид графену – лужний електроліт;

– сформувати гібридні електрохімічні накопичувачі енергії на основі отриманих матеріалів і проаналізувати зв’язок між їх енергоємнісними характеристиками та особливостями складу, морфології та електропровідності.

Методи дослідження: для розв’язання поставлених завдань застосовувався ряд взаємодоповнюючих методів досліджень, зокрема Х-променевий структурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, гальваностатичне циклювання, циклічна вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, методи математичної обробки експериментальних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше показана можливість розділення вкладів ємності подвійного електричного шару та фарадеївської ємності у загальну питому ємність електродів на основі композитних систем гідроксид нікелю / відновлений оксид графену.

2. Вперше здійснено порівняння структурно-морфологічних та електричних властивостей хімічно відновленого оксиду графену, синтезованого методами Хамерса та Маркано-Тоура.

3. Методом ультразвукового диспергування вперше отримано модифіковані композитні матеріали гідроксид нікелю / відновлений оксид графену.

4. З'ясовано вплив вмісту графенової компоненти на електричні та електрохімічні параметри композиту гідроксид нікелю / відновлений оксид графену.

5. Здійснено комплексний аналіз впливу ступеня дисперсності та електропровідності композитних матеріалів на основі ультрадисперсного гідроксиду нікелю та відновленого оксиду графену на їх ємнісні характеристики у протонному лужному електроліті.

Практичне значення одержаних результатів. В роботі запропоновано нові варіанти композитних матеріалів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену, які можна використовувати в якості ефективних електродів пристроїв накопичення енергії псевдоємнісного типу. Встановлено вплив складу композитів на їх енергоємнісні характеристики, а також залежність електрофізичних властивостей відновленого хімічним методом оксиду графену від умов його отримання.

Особистий внесок здобувача. Внесок дисертантки полягає в плануванні методів дослідження матеріалів і виборі способів вирішення поставлених завдань [199, 202, 207, 210, 223, 224, 227, 230, 238, 246, 248, 253, 254]; отриманні оксиду графену методами Хамерса та Маркано-Тоура і відновленого хімічним методом оксиду графену [199, 202, 207, 210, 224, 227, 230, 238, 246, 248, 253, 254]; отриманні та модифікації гідроксиду нікелю та композиту гідроксид нікелю / відновлений оксид графену [199, 230, 230, 246, 248, 253, 254]; дослідженні електричної провід-

ності синтезованих матеріалів [199, 202, 210, 224, 238, 246, 253]; досліджені оптичних властивостей [199]; досліджені характеристик електрохімічних систем, сформованих на основі гідроксиду нікелю та композиту нікель гідроксид / відновлений оксид графену [207, 210, 230, 246, 248, 254]; участі в аналізі та інтерпретації отриманих результатів [199, 202, 207, 210, 223, 224, 227, 230, 238, 246, 248, 253, 254], оформленні публікацій [199, 202, 207, 210, 223, 224, 227, 230, 238, 246, 248, 253, 254].

Апробація результатів досліджень. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на профільних конференціях: XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI) (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017); 3rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry: Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry (Kyiv, Ukraine, 2018); 11-th International Conference: Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2018,); XIII Rzeszowska Konerencja Młodych Fizyków (Rzeszow, Poland, 2018,); International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials NANO-2018 (Kyiv, Ukraine, 2018); 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Application & Properties NAP-2018 (Zatoka, Ukraine, 2018); XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2019); XIV Rzeszowska Konerencja Młodych Fizyków (Rzeszów, Poland, 2019).

Публікації. Основні результати дисертації викладені у 13 наукових працях, з них 7 статей опубліковано у фахових наукових журналах [199, 202, 207, 210, 223, 224, 227], 5 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних «Scopus» [199, 202, 207, 210, 223], здійснено 6 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел з 255 найменувань. Робота викладена на 175 сторінках друкованого тексту та містить 86 рисунків.

РОЗДІЛ І. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ГІДРОКСИДУ НІКЕЛЮ, ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Вступ

Електрохімічні суперконденсатори, принцип роботи яких базується на двох механізмах накопичення заряду (формування подвійного електричного шару на межі електрод-електроліт та перебіг оборотних чи квазіоборотних фарадеївських реакцій), є одними з перспективних накопичувачів енергії нового покоління для гібридних електромобілів, комп'ютерів та мобільних електричних систем, оскільки володіють високими значеннями потужності [1], тому триває пошук матеріалів для електродів гібридних електрохімічних конденсаторів, які характеризуватимуться хорошою циклічною здатністю, високими значеннями питомої ємності та густини енергії. Одними із матеріалів, що успішно застосовуються для даних цілей (а саме матеріали, що характеризуються псевдоємнісним механізмом накрпичення заряду) є оксиди та гідроксиди перехідних металів, які характеризуються високими значеннями питомої ємності. Високі теоретичні значення питомої ємності демонструє, наприклад, оксид рутенію, RuO_2 (2000 $Ф \cdot г^{-1}$ [2]), проте використання даного матеріалу є економічно невигідним, тому виникає потреба у пошуку дешевших варіантів.

Гідроксид нікелю є перспективним альтернативним електродним матеріалом за рахунок його низької вартості, добре визначеної електрохімічної окисно-відновної активності та можливості підвищення продуктивності за допомогою різних методів отримання [3], проте низькі значення електропровідності даного матеріалу перешкоджають його успішному використанню в ролі електродного матеріалу для пристроїв накопичення та збереження енергії. З цією метою, оптимальним є створення композитів на основі гідроксиду нікелю та вуглецевих матеріалів (механізм накопичення заряду – формування подвійного електрич-

ного шару), які характеризуються високими значеннями питомої площі поверхні й електропровідності та демонструють хорошу здатність до циклювання [4]. Останнім часом, завдяки своїм відмінним властивостям [5,6,7], особливу увагу привертає відновлений оксид графену. Саме поєднання відновленого оксиду графену із оксидами перехідних металів, у даному випадку, гідроксидом нікелю, дає змогу отримати високі значення ємності та, водночас, покращити електричні та електрохімічні властивості гідроксиду нікелю.

1.1. Гідроксид нікелю: кристалічна структура, властивості та методи отримання.

Кристалічна структура гідроксиду нікелю

Гідроксид нікелю характеризується гексагональною шаруватою структурою з двома поліморфними модифікаціями α-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ [8,9]. β-$Ni(OH)_2$ – володіє бруситоподібною структурою, характеризується гексагональною елементарною коміркою з розмірами a = 0,3126 нм, c = 0,4605 нм, яка містить одну формульну одиницю $Ni(OH)_2$ (складається з впорядковано упакованих шарів $Ni(OH)_2$ при відсутності інтеркальованих частинок у міжплощинному просторі). Координати атомів такі: нікель 0, 0, 0, оксиген 1/3, 2/3, u та 2/3, 1/3, $\bar{u}$, де u = 0,25 [10]. (Рис.1.1.1.)

На рис.1.1.2. зображено декілька елементарних комірок, що проєктуються вниз по осі $\boldsymbol{c}$. Із рисунка можна помітити, що один атом нікелю оточений шістьма атомами оксигену, які знаходяться на однаковій відстані від атома металу таким чином, що три із них знаходяться над площиною нікелю, а інших три - під нею. Відстань Ni-O становить 0,214 нм.

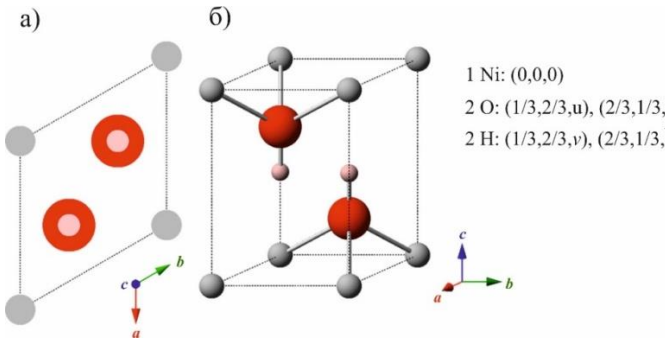


Рис. 1.1.1. Кристалічна структура β-$Ni(OH)_2$: проєкція елементарної комірки (а), і елементарна комірка (u = 0,24 і v = 0,47 або u = 0,2221 і v = 0.4275 [11] (б). Середні сфери – Ni^{2+}; великі – O^{2-}; маленькі – H^{+} [12]

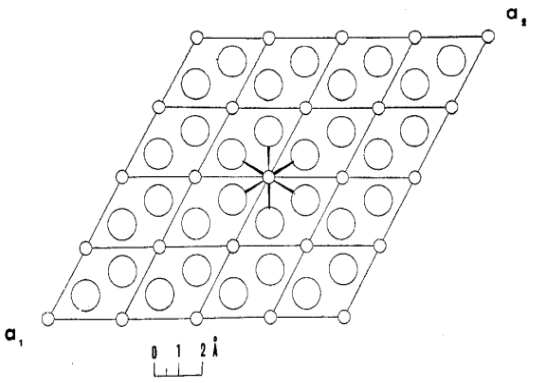


Рис. 1.1.2. Структура нікель (II) гідроксиду: проєкція вздовж осі c. Великі круги – атоми оксигену, малі – нікелю [13].

Структура α-$Ni(OH)_2$ складається із шарів β-$Ni(OH)_2$, орієнтованих паралельно до кристалографічної площини ***ab*** та інтеркальованих молекул води у міжшаровій відстані, що забезпечує зарядову нейтральність. Структура α-$Ni(OH)_2$ є більш розупорядкованою, ніж β-$Ni(OH)_2$, завдяки тому, що площини орієнтовані хаотично. Значення інтерламелярної відстані становить близько 0,7 нм.

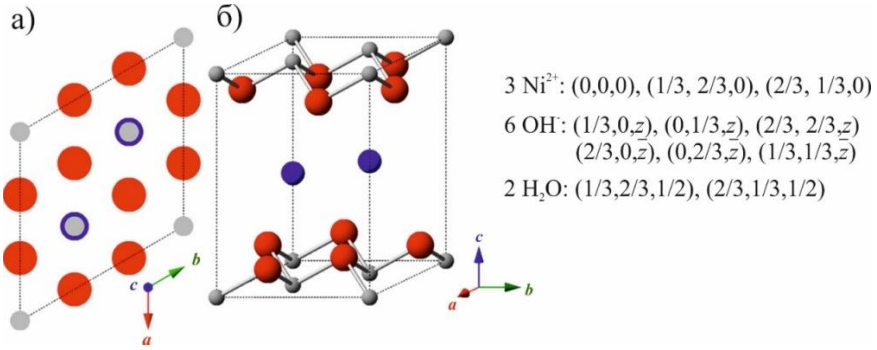


Рис. 1.1.3. Структура α-$Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$: проєкція елементарної комірки (а), і елементарна комірка (б), x = 0,67 (фактичне значення змінюється, $0{,}41 \leq x \leq 0{,}7$). Малі сфери – Ni^{2+}; великі– OH^{-}, середні– H_2O [14].

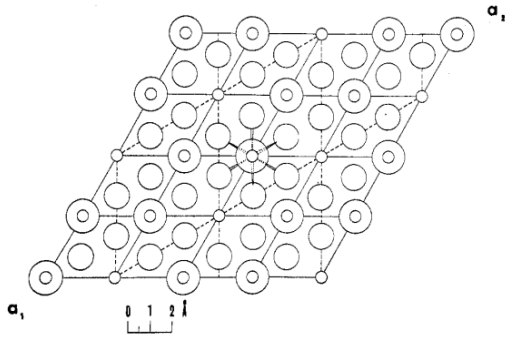


Рис.1.1.4. Структура гідратованої форми гідроксиду нікелю (II), запропонована Боде: проєкція вздовж осі ***c***[16].

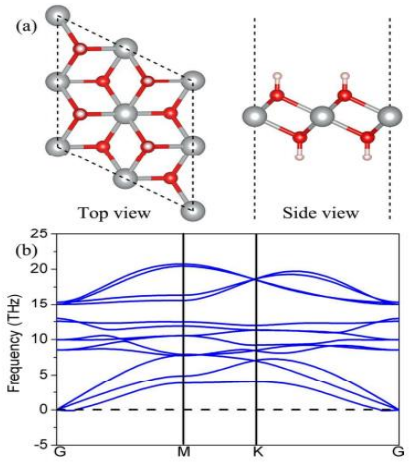


Рис.1.1.5. Релаксована структура гексагонального моношару $Ni(OH)_2$ (а), дисперсії фононів проходять по напрямках високої симетрії в зоні Бріллюєна моношару $Ni(OH)_2$ (б). Великі, середні та малі кулі - атоми Ni, O та H [17].

Кристалічну струтуру α-$Ni(OH)_2$ можна представити загальною формулою $[Ni(OH)_2 \cdot xH_2O]$ з x=0,5–0,7 [14, 15] (рис.1.1.3). На рис.1.1.4. зображено структуру гідратованої форми гідроксиду нікелю, запропоновану Боде [16]. Молекули води розташовані над і під деякими атомами нікелю вздовж тригональної осі. Окремі елементарні комірки, які зображено шриховими лініями, виділено для позначення $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ як ідеалізованої формульної одиниці.

У моношарі структури $Ni(OH)_2$ атом Ni оточений шістьма сусідніми атомами O, а атоми H розташовані над атомами O. Стала гратки моношару $Ni(OH)_2$ становить 0,3136 нм, довжина зв'язків Ni-O та O-H становить 0,2097 нм та 0,0971 нм, відповідно [17]. Ознакою високої термодинамічної стійкості одношарової структури $Ni(OH)_2$ є те, що частоти всіх фононних режимів у зоні Бріллюєна є позитивними (рис.1.1.5.)

Вищі оксиди нікелю

Гідратовані сполуки нікелю, оксигену і гідрогену залежно від способу їх отримання, можуть утворюватися при надлишку оксигену, вищому, ніж потрібно за формулою NiO.

При збільшенні ступеня оксинення нікелю, у просторі між шарами гідроксиду нікелю збільшується кількість катіонів лугу, внаслідок чого має місце зміна кристалічної структури гідроксиду нікелю (III). Таким чином формується фаза γ-NiOOH (рис.1.1.6). Вимірюваннями магнітної сприйнятливості визначено, що у таких сполуках нікель знаходиться у валентному стані, що перевищує 2 [18]. Бруситна модифікація β-$Ni(OH)_2$ при електрохімічному окисненні може переходити в стан +3 без зміни основних структурних особливостей [19].

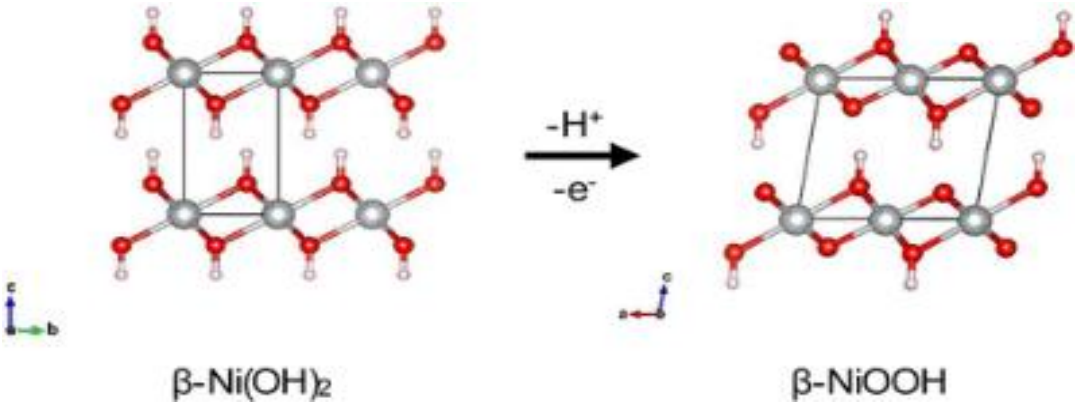


Рис.1.1.6.Перехід β-$Ni(OH)_2$ у β-NiOOH [19].

При цьому значення параметрів кристалічної гратки зазнають незначних змін від a = 0,3126 нм, c = 0,4605 нм для β-$Ni(OH)_2$ до a = 0,283 нм, c = 0,485 нм для β-NiOOH. Ступінь стійкості цієї структури залежить від швидкості окиснення [20].

Гратка γ-NiOOH є ромбоедричною, на рис.1.1.7. представлено відповідну гексагональну потрійну комірку, висота якої дорівнює довгій діагоналі ромбоедричної комірки. Атомне розташування показано в проєкції на вісь ***a***.

Розміри елементарної комірки за Глемсером і Айнергандом [21] для γ-нікель оксигідроксиду становлять a = 0,282 нм, c = 0,2065 нм.

Простір між шарами атомів нікелю, що зберігають октаедричне оточення атомами кисню, зайнятий невпорядкованим матеріалом, що робить незначний або жодного впливу на «відбивання» Брега, а тільки у загальне розсіювання. Вважається, що цей проміжний матеріал володіє таким же хімічним складом, як і звичайний (впорядковані шари показані на рис.1.1.7.). Однак, якщо припустити, що висота упорядкованих шарів є щонайменше такою ж, як у β-$Ni(OH)_2$, то простір, доступний для невпорядкованого проміжного матеріалу, становить приблизно (21-3×4,6) = 0,72 нм, або 0,24 нм на шар.

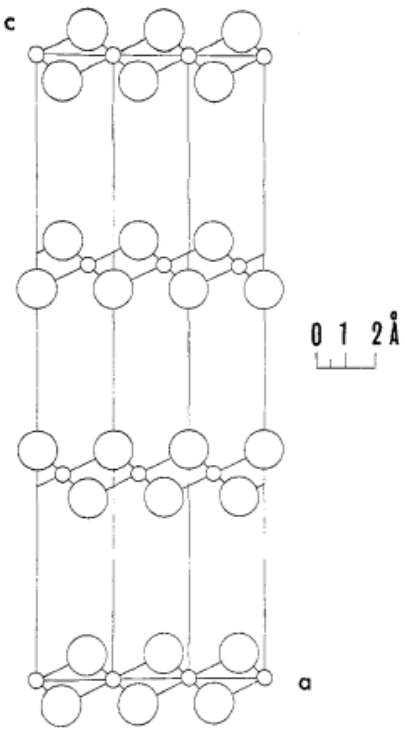


Рис.1.1.7. Розташування атомів в упорядкованих шарах γ-NiOOH: проєкція вздовж осі ***a***.[21]

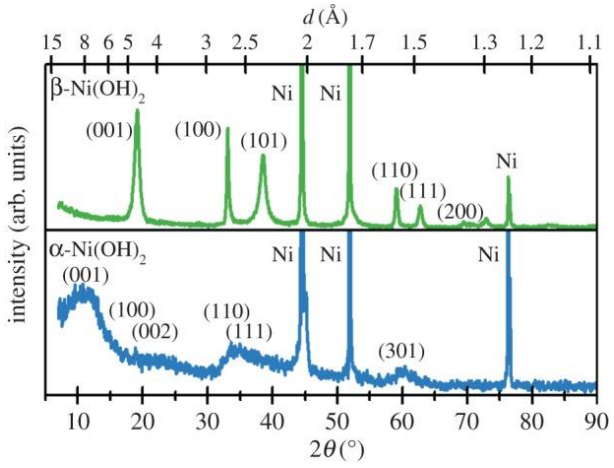


Рис.1.1.8. Типова дифрактограма плівок $Ni(OH)_2$ на нікелевій підкладці [22].

Це значення є недостатнім для будь-якого оптимального розташування шару складу NiO(OH), але є достатнім для заповнення іонами OH^- або H_2O. [13]

На рис.1.1.8. представлено типову дифрактограму для плівок α-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$. β-$Ni(OH)_2$ з розупорядкуванням дефектів упаковки виявляє селективне лінійне уширення піків, які пов'язані з кристалографічною віссю ***c***. Х-променева дифрактограма α-$Ni(OH)_2$ характеризується низькими інтенсивностями, внаслідок високого ступеня структурного розупорядкування [22].

Зонна структура β-$Ni(OH)_2$ і взаємодія між шарами.

Автори [23] описали електронну структуру β-$Ni(OH)_2$, використовуючи зонний підхід та теорію функціонала густини і базуючись на твердженні, що матеріал може існувати у феромагнітному (ФМ) та двох антиферомагнітних (АФМ) станах – А-типу (ААФМ) і С-типу (САФМ). САФМ відповідає ФМ ***ac*** шарам, які антиферомагнітно спарені вздовж напрямку ***b***, в той час як ААФМ стан відповідає ФМ ***ab*** шарам з АФМ спаренням вздовж напрямку ***c***. АФМ структура матеріалу β - $Ni(OH)_2$ нижче температури 28 К була експериментально доведена [24] за допомогою методу дифракції нейтронів.

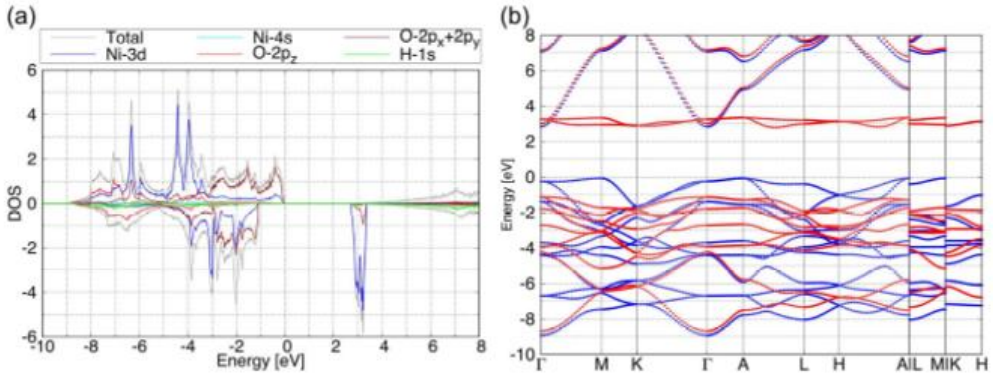


Рис.1.1.9. Густина станів (а) і зонна структура β-$Ni(OH)_2$ з ФМ впорядкуванням (б). Рівень Фермі знаходиться у максимумі валентної зони МВЗ [23].

Ці розрахунки проводились із магнітними примітивними комірками (примітивні комірки 1×1×1 для ФМ конфігурації та 1×1×2 повторювані

суперкомірки для ААФМ конфігурації). Релаксаційні сталі граток для ФМ впорядкування – a = 0,3183 нм, c = 0,4616 нм, а для ААФМ – a = 0,3182 нм, c = 0,9225 нм.

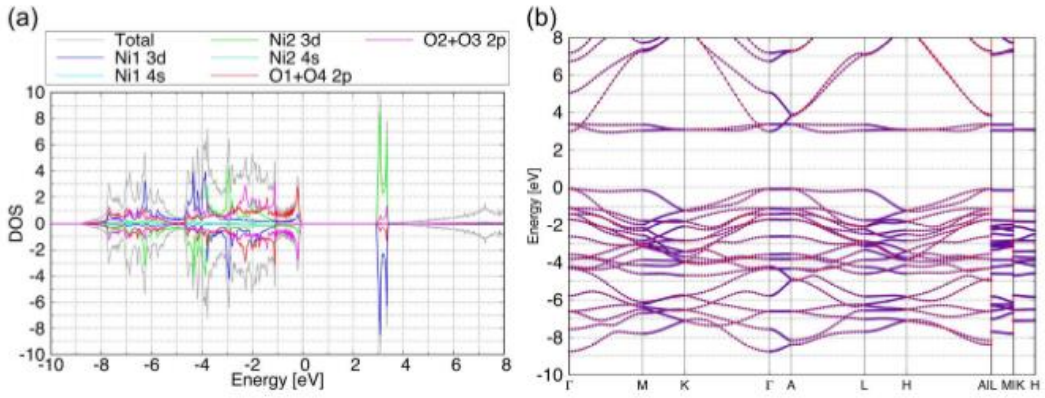


Рис.1.1.10. Густина станів (а) і зонна структура β - $Ni(OH)_2$ з ААФМ впорядкуванням (б). У (а), Ni1, O1 та O2 локалізовані у тому ж самому шарі, в той час як Ni2, O3, та O4 – в іншому шарі у 1×1×2 повторюваних суперкомірках [23].

Згідно з результатами [23] зонна структура для ФМ обчислень розщеплювалась на верхні і нижні рівні. Для ААФМ конфігурації ці рівні були виродженими. З'ясовано, що магнітна взаємодія між шарами β - $Ni(OH)_2$ є слабкою, оскільки існує різниця енергій у суперкомірках 2×2×2 для ФМ і ААФМ впорядкувань.

У ФМ конфігурації максимум валентної зони верхнього енергетичного рівня розташований у точці М, в той час як мінімум зони провідності – у точці Г в оберненому просторі. Орбіталі O-$2p_x$ та O-$2p_y$ є виродженими і належать до валентних зон поблизу рівня Фермі. З іншого боку, орбіталі O-$2p_z$ знаходяться на нижчому енергетичному рівні, ніж орбіталі O-$2p_x$ та O-$2p_y$ (рис.1.1.9,а). Щодо двох зон провідності з малою енергетичною дисперсією (рис.1.1.9,б), вони складаються з підрівнів 3d, локалізованих на Ni (рис.1.1.9,а). Ці 3d підрівні складаються з енергії забороненої зони E_g орбіталі атома Ni(II). Обчислене

значення енергії забороненої зони становить 2,91 еВ. Псевдопотенціальний підхід теорії функціонала густини передбачає, що $Ni(OH)_2$ є прямозонним напівпровідниковим матеріалом зі значенням ширини забороненої зони E_g = 2,90 еВ.

Щодо ААФМ впорядкування МВЗ розташований на ділянці від точки Г до точки А, яка є майже виродженою у точці М. МЗП знаходиться у точці між точками Г та М, а значення ширини забороненої зони становить 3.02 еВ (рис.1.1.10). Хоча існують деякі відмінності між ФМ і ААФМ впорядкуваннями, в цілому зонні структури є схожими. Як згадувалось вище, взаємодія між шарами β-$Ni(OH)_2$ є слабкою, а, отже, щоб зрозуміти хімічні особливості, що стосуються активності реакції виділення кисню, доречно проаналізувати лише один шар $Ni(OH)_2$.

Електронна структура моношару $Ni(OH)_2$

Підказку для розуміння механізму реакції виділення кисню можна знайти в особливій геометрії структури шаруватого гідроксиду, у якій поверхні $Ni(OH)_2$ піддаються ефективному впливу. Для дослідження хімічної природи поверхні $Ni(OH)_2$, обчислюють зонну структуру моношарового $Ni(OH)_2$ (двовимірний лист) як модель поверхні. Для порівняння зонної структури із структурою об'ємного β-$Ni(OH)_2$ можна припустити, що атоми Ni феромагнетично сполучені в моношарі $Ni(OH)_2$ [17].

Автори [23] з’ясували, що МВЗ та МЗП знаходяться у точці Г, а значення ширини забороненої зони рівне 1,98 еВ (рис.1.1.11). Оскільки ця ширина забороненої зони є вужчою, ніж у ФМ (рис. 1.1.9,б) та ААФМ (рис. 1.1.10,б) на 1 еВ, електрична провідність моношару $Ni(OH)_2$ може бути вищою, ніж у β-$Ni(OH)_2$. З іншого боку, зонна структура на «шляху» Г-М-К-Г є схожою до ФМ (рис. 1.1.9,б) та ААФМ (рис.1.1.10,б). В реальному просторі «шлях» Г-М-К-Г відповідає внутрішньолистовій площі. Ця подібність дозволяє припустити, що

взаємодія між листами не сильно впливає на електронну структуру шарів $Ni(OH)_2$. В результаті магнітна взаємодія, а також електростатична взаємодія між шарами β-$Ni(OH)_2$ є слабкими.

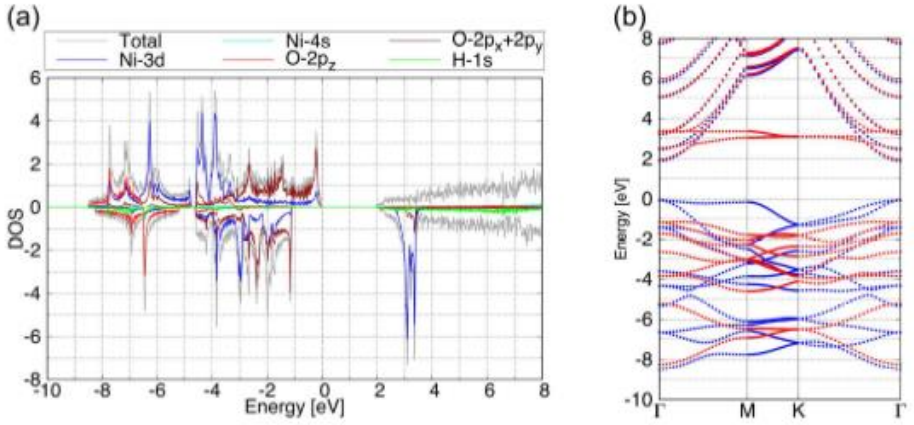


Рис.1.1.11. Густина станів (а) і зонна структура моношару $Ni(OH)_2$ із ФМ впорядкуванням (б). Локалізовані густини станів 2p-орбіталей оксигену у (а) розщеплюються на $2p_z$ та $(2p_x + 2p_y)$ [23].

Методи отримання гідроксиду нікелю

Нанодисперсні матеріали можна отримати різними методами, які, в цілому, поділяються на дві категорії: знизу-вгору (bottom-up) та згори-вниз (top-down).



Рис.1.1.12. Класифікація синтезів нанорозмірних матеріалів.

Категорія синтезів знизу-вгору - це методи отримання матеріалів від кластерів до наночастинок. До цієї категорії належать золь-гель, хімічне осадження з парової фази, піроліз та біосинтез.

Категорія синтезів згори-вниз - це зменшення об’ємних матеріалів до нанорозмірних частинок. До неї належать: механічне подрібнення, гідротермальний синтез, нанолітографія, лазерна абляція, розпилення та термічний розклад.

Унікальні характеристики отриманого матеріалу, такі як форма, розмір, стан агломерації, розподіл пор за розмірами та інші, визначають його застосування (рис.1.1.13).

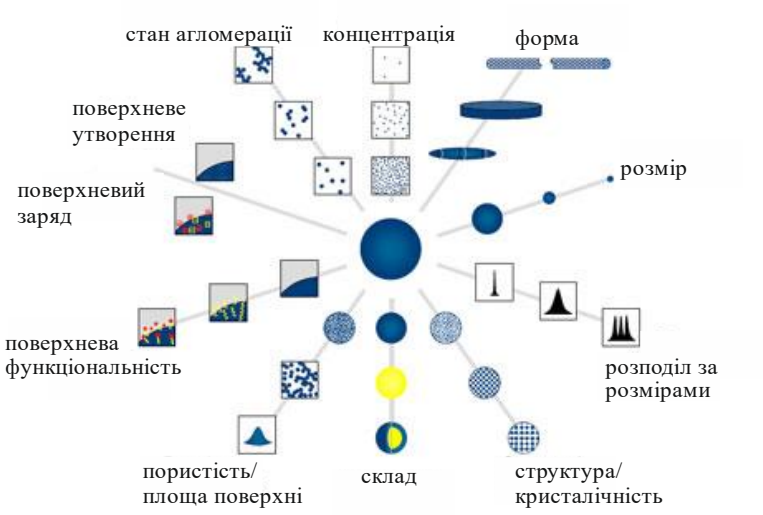


Рис.1.1.13. Характеристики наночастинок [25].

Дослідження властивостей наночастинок здійснюється за допомогою різних методів вимірювання: для вимірювання об’ємних зразків у твердій фазі використовуються методи лазерної дифракції [26], площа поверхні вимірюється за допомогою аналізу BET (Брунауера-Еммета-Теллера), вимірювання складу проводиться за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [27], дані про поверхню, як правило, отримують методами електронної мікроскопії (CEM та TEM) [28], для вимірювання зарядів на поверхні та її дисперсійної стійкості в розчині зазвичай використовують дзета-потенціометр [29], дослідження кристалічної структури наночастинок здійснюється Х-променевою дифрактометрією [30].

Серед великої кількості методів отримання (рис.1.1.14) гідроксиду нікелю: хімічне осадження [31], гідротермальний [32], сольвотермальний [33], темплатний [34] синтези, електрохімічне осадження [35], механічне подрібнення [36], сонохімічний метод [14], найбільш використовуваними є гідротермальний синтез та метод електрохімічного осадження на підкладку.

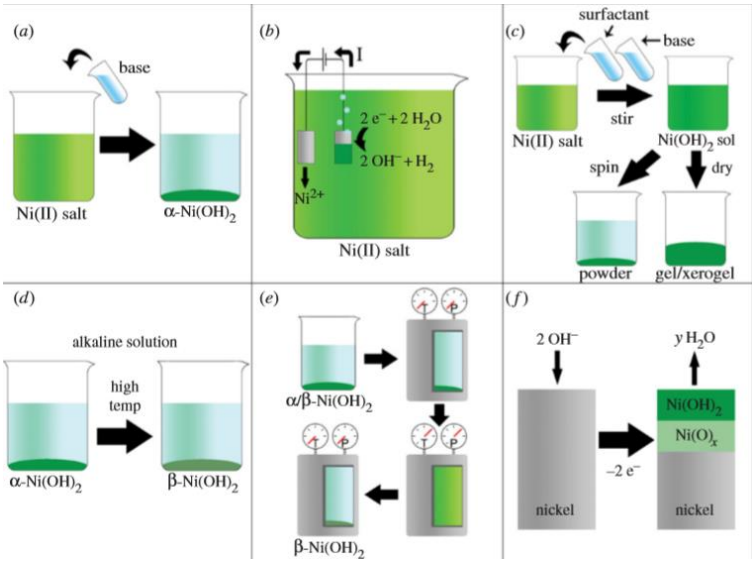


Рис.1.1.14. Методи отримання $Ni(OH)_2$: осадження водного розчину солі нікелю (II), наприклад додавання $KOH_{(aq)}$ до $NiCl_{2(aq)}$ (a); електрохімічне осадження на провідну підкладку (b); золь-гель метод (c); хімічне старіння, що перетворює α-$Ni(OH)_2$ у β-$Ni(OH)_2$ (d); гідротермальний метод (e); поверхневі шари α/β-$Ni(OH)_2$ утворюються на нікелі та сплавах на основі нікелю як продукти корозії або електрохімічно утворені поверхневі шари, часто підкладені нестехіометричним оксидом нікелю (f) [26].

Гідротермальний синтез – це синтез, який супроводжується хімічними реакціями речовин у розчині, що знаходиться у загерметизованій посудині, при температурі і тиску, вищих за температуру і тиск навколишнього середовища. Гідротермальний синтез, на відміну від звичайних методів синтезу, має низку переваг:

1) За допомогою даного методу синтезу можна отримати сполуки з елементами із станами окиснення (сполуки перехідних металів), які важко досягти іншими методами.

Продукт утворюється в один крок. Він є дуже чистим, а значення розмірів кристалів, що його утворюють, є близькими [37].

2) Гідротермальний метод також використовується для отримання, так званих, низькотемпературних фаз. При низьких температурах (~90 ◦C) реакції хімічного транспорту через газоподібну фазу вже не є суттєвими [38].

3) В перенасиченому розчині швидкість гідролізу є високою, а зародкоутворення під час кристалізації є швидким, тому частинки, що формують отриманий матеріал, зазвичай є нанорозмірними та однорідними.



Рис.1.1.15. Автоклав для гідротермального синтезу.

Гідротермальний синтез здійснюють в автоклавах з нержавіючої сталі (рис.1.1.15.). Типовими температурами реакційного середовища для синтезу $Ni(OH)_2$ є 90-300 ^oC. Прекурсорами для отримання гідроксиду нікелю гідротермальним методом синтезу виступають $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ [39], $Ni((NO)_3)_2 \cdot 9H_2O$ [40], $Ni(CH_3COO)_2\ 4H_2O$ [41] або $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ [42] в комбінації з NaOH або різними комплексоутворювачами. Отримані матеріали промивають дистильованою водою, щоб видалити побічні продукти та сушать на повітрі. Метод є доволі простим і недорогим, а також дозволяє отримувати ультрадисперсні частинки гідроксиду нікелю з різною морфологією, що можна контролювати, змінюючи умови синтезу. Кінетику процесу та властивості отриманих матеріалів під час гідротермального синтезу визначають такі параметри, як температура й тривалість синтезу, початкове значення pH середовища, величина тиску у системі [43].

Вплив температури синтезу на морфологію частинок досліджено у [44], де гідроксид нікелю синтезовано поєднанням гідротермального методу та методу хімічного осадження на підкладку.

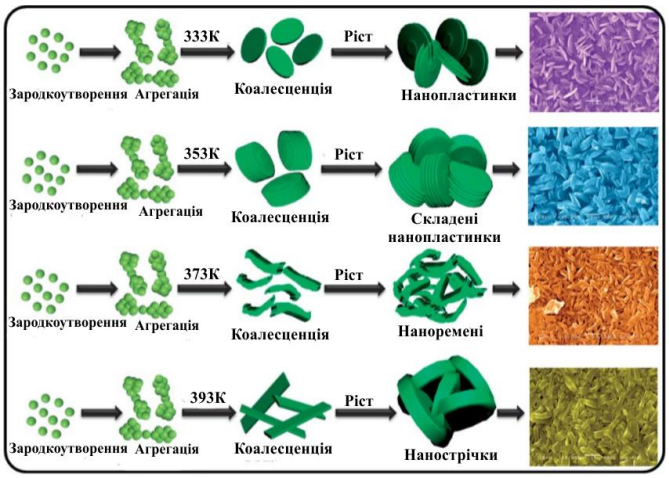


Рис.1.1.16. Схематичне представлення формування наноструктур $Ni(OH)_2$ різної морфології під впливом температури синтезу [44].

Отримані результати досліджень морфології поверхні $Ni(OH)_2$ показали, що зі збільшенням температури морфологія змінюється від вертикально вишикуваних нанопластинок до горизонтальних нанострічок. При температурі осадження 333 К синтезований матеріал мав форму нанопластинок з діаметром 450 нм та товщиною 40-50 нм. Збільшення температури синтезу спричинило зміну темпу етапів зародкоутворення та росту, в результаті чого тонкі нанопластинки сформувалися у складені нанопластинки (агломерати) (товщина 250-400 нм). Зміна температури (а саме, її збільшення) призводить до зміни напрямку росту та тенденції до зниження поверхневої енергії. Збільшення температури осадження до 373 К спричиняє формування горизонтальних наноременів (довжина – 1-1.5 мкм, ширина – 100-200 нм) неправильної форми. Морфологія поверхні плівки - компактна, плоска і гладка, що є наслідком збільшення темпу етапу нуклеації, порівняно з етапом росту. Температура синтезу 393 К призводить до несистематичного розподілу тонких сплющених

нанострічок довжиною 0,5–1,5 мкм і шириною 250–500 нм. Підвищення температури призводить до обмеження вертикального росту частинок, внаслідок вищого темпу зародкоутворення і повільного темпу росту, а також тенденцію до зниження поверхневої енергії. Схематичне представлення росту і форми отриманого матеріалу як функції температури показано на рис.1.1.16.

Метод хімічного осадження на підкладку передбачає формування плівки у насиченому розчині. Ріст плівки може відбуватися іон-іонною конденсацією матеріалів або адсорбцією колоїдних частинок з розчину на підкладці. Утворення твердої фази з розчину передбачає два етапи, а саме – зародкоутворення, необхідне для утворення осаду, та ріст частинок [45].

Тонку плівку гідроксиду нікелю можна отримати повільним процесом гідролізу розчину нітрату нікелю, який можна представити:

$$Ni(NO_3)_2 + 2NH_4OH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2NH_4NO_3$$

Товщина отриманої плівки залежить від часу осадження, причому після досягнення певного максимального значення вона залишається незмінною [46], що можна пояснити неперервним осадженням в об’ємі розчину [47].

Вплив морфології частинок гідроксиду нікелю та умов синтезу матеріалу на його властивості

Розмір, форма частинок та умови отримання матеріалу суттєво впливають на його фізико-хімічні властивості. Наприклад, ширина забороненої зони матеріалу залежить від розміру часток, що його утворюють, оскільки, розташування зони провідності і валентної зони залежить від прояву квантово-розмірних ефектів, що зумовлені зменшенням розмірів частинок матеріалу. Зменшення частинок з розмірів порядку мікрометрів до нанометрів також впливає на електрохімічні властивості матеріалу, а саме на перебіг заряд-розрядних процесів – вони протікають швидше і є більш оборотними в електроді, що базується на ультрадисперсному $Ni(OH)_2$ [48]. Коефіцієнт

протонної дифузії для нанорозмірного $Ni(OH)_2$ є на порядок вищим, ніж для мікророзмірного гідроксиду нікелю [49], а також значення питомої ємності для ультрадисперсного $Ni(OH)_2$ є вищими, ніж для мікророзмірного $Ni(OH)_2$. Порівнюючи мікрочастинки гідроксиду нікелю з нанорозмірним порошком $Ni(OH)_2$ автори [50] виявили, що наноструктурований $Ni(OH)_2$ із меншими розмірами кристалітів володіє нижчим значенням температури термічного розкладу, що, в свою чергу, сприяє вияву кращої електрохімічної активності. Зв'язок між температурою розкладу та розмірами кристалітів також спостерігався авторами у [51]. Кращу електрохімічну поведінку нанорозмірного гідроксиду нікелю, порівняно із мікророзмірним, також підтверджують заряд-розрядні тестування матеріалів авторами [52].

У роботі [53] для $Ni(OH)_2$, електроосадженого на пінонікель з пористою 3D наноструктурою показано, як розмір частинок впливає на окисно-відновні реакції, які відбуваються на електроді на основі $Ni(OH)_2$: порівняно з об'ємними матеріалами $Ni(OH)_2$, для яких редокс-піки є гострішими, для нанорозмірного $Ni(OH)_2$ піки характеризуються дифузійним хвостом, що свідчить про домінування масообміну в окисно-відновному механізмі. Окрім міжзеренної провідності, щільно упаковані нанорозмірні зерна $Ni(OH)_2$ збільшують зміщення зони провідності та валентної зони, що призводить до більшого розділення заряду [53].

Гідроксид нікелю широко застосовують як магнітний матеріал, а на його магнітні властивості сильно впливає розмір зразка, форма, кристалічність тощо. Дослідження магнітної петлі гістерезису для квіткоподібних наночастинок гідроксиду нікелю, отриманої при 25 °C у прикладеному полі 5000 $А \cdot м^{-1}$ [54] демонструє коерцитивну силу (H_c), намагніченість насичення (M_s) та залишковий магнетизм (M_r) близько 184,3 $А \cdot м^{-1}$, 49,2 $emu \cdot г^{-1}$ і 13,4 $emu \cdot г^{-1}$, відповідно. Порівнюючи отримані величини з величинами для об'ємного гідроксиду нікелю (100 $А \cdot м^{-1}$, 55 $emu \cdot г^{-1}$, 2,7 $emu \cdot г^{-1}$) автори зробили висновок,

що збільшення коерцитивної сили спричинене зменшенням частинок до нанорозмірів [55], а зниження значення M_s може бути наслідком посиленої взаємодії між ними, що зменшило загальний магнітний момент [56].

Зрозуміло, що характерна кристалічна структура матеріалу визначає його морфологію, але реакційне середовище може також значно впливати на формування нанокристалів, наприклад, кінетику їх зародження та ріст [57], тобто розміри та морфологію частинок можна контролювати, змінюючи умови синтезу, а також застосовуючи різні комплексоутворювачі. Наприклад, автори [58] отримували гідроксид нікелю гідротермальним методом, змінюючи його температуру. Так, синтезуючи матеріал при температурі 100 °С, отримано продукт, що складався, в основному, з великої кількості стрічкоподібних наноструктур, після синтезу при температурі 60 °С – пластинчастоподібних наноструктур, причому в результаті електрохімічних досліджень матеріалу, утвореного частинками у формі нанопластинок, отримали високе значення питомої ємності, яке є близьким до теоретичного значення ємності β-$Ni(OH)_2$.

У роботі [35] досліджували електрохімічні властивості гідроксиду нікелю, порівнюючи комерційний порошок $Ni(OH)_2$, утворений сферичними частинками та порошок гідроксиду нікелю, отриманий методом механічного подрібнення. Результати досліджень СЕМ показали, що вихідний порошок гідроксиду нікелю складається із тонких пластинчастих кристалів, близько укладених один до одного, що зумовлює низьку пористість. Кристалічна структура $Ni(OH)_2$ після обробки кульовим млином складалась із зернистих кристалів та характеризувалась високою пористістю. За методом BET автори [35] обчислили значення питомої площі поверхні гідроксиду нікелю до і після обробки – 10 і 21 $м^2 \cdot г^{-1}$. Результати заряд / розрядного тестування цих матеріалів показали, що кращу електрохімічну поведінку виявляє гідроксид нікелю, отриманий методом механічного подрібнення. Це пов’язано з тим, що пористість сприятливо впливає на проникнення електроліту в електрод.

Автори [59] повідомили про вплив ультразвуку на формування частинок гідроксиду нікелю при синтезі методом осадження. Аналіз морфології частинок показав, що матеріал, синтез якого супроводжувався ультразвуковим диспергуванням, складається із квіткоподібних агломератів (0,75–1 мкм) тонких нанопластинок з товщиною 50 нм. Матеріал без обробки ультразвуком складається з великих агрегатів (6-8 мкм), що утворені товстими нанопластинками з товщиною 50-100 нм.

У роботі [60] встановлювали зв'язок між використанням різних типів поверхнево-активних речовин (ПАР) під час синтезу гідроксиду нікелю та морфологією отриманих продуктів. $Ni(OH)_2$ синтезували методом осадження трьома різними варіаціями: без ПАР, з PEG-400 та з Tween-80. Аналіз трансмісійної електронної мікроскопії отриманих матеріалів показав, що матеріал, отриманий без додавання ПАР володіє слабко агломерованою пластинчастоподібною структурою з розмірами 50-80 нм; додавання під час синтезу PEG-400 сприяє утворенню тонкої пластівцеподібної (середній розмір частинки 20-60 нм) та голкової структур з діаметрами і довжиною голок – 10-20 нм та 100-200 нм, відповідно; матеріал, отриманий ситезом з додаванням Tween-80, утворений наноголками з довжиною 100±20 нм та середнім діаметром 10 нм. Автори припускають, що різниця у морфологіях зразків може бути викликана м'яким темплатним ефектом ПАР. Електрохімічні дослідження усіх зразків показали, що найвище значення питомої ємності демонструє матеріал з найменшими розмірами частинок, з чого можна зробити висновок про те, що тип використовуваної під час синтезу ПАР істотно впливає на властивості кінцевого продукту [61,62].

У [63] гідроксид нікелю синтезували гідротермальним методом, який супроводжувався обробкою мікрохвилями із використанням різних прекурсорів та комплексоутворювачів: сечовини, гідроксиду натрію та аміаку. Показано, що в результаті синтезу гідроксиду нікелю з $NiCl_2$ та сечовини отримано

квіткоподібну структуру α-$Ni(OH)_2$ і не виявлено фази β-$Ni(OH)_2$, проте використання нітрату нікелю, як прекурсора, показує вищий ступінь кристалічності α-$Ni(OH)_2$ та менші розміри частинок, але форма частинок залишається тією ж, тобто при даному типі синтезу вибір прекурсора несуттєво впливає на формування α-фази нікель гідроксиду. Щодо впливу комплексоутворювачів на структурно-морфологічні властивості гідроксиду нікелю, то при синтезі із NaOH та $NH_3 \cdot H_2O$, у обох випадках, дослідження виявили β-$Ni(OH)_2$ з частинками різних розмірів у формі пластівців (при використанні NaOH частинки є меншими). Також у роботі зазначено, що мікрохвильова обробка обумовлює однорідну форму та розміри частинок матеріалу, а також підвищує ступінь кристалічності α-$Ni(OH)_2$ [63].

У [3] з'ясовано вплив відпалу отриманого матеріалу при різних температурах (100°C, 150 °C і 200 °C, тривалість відпалу – 1,5 год) на ємнісні характеристики плівок гідроксиду нікелю, синтезованих методом електроосадження. Найвище значення питомої ємності спостерігалось для плівки, відпаленої при найменшій температурі, що пояснюється тим, що поглинута вода, інші органічні розчинники та залишки ПАР видаляються з пор усередині плівки, в результаті чого збільшується площа електроактивної поверхні плівки, що контактує з розчином KOH. Підвищення температури відпалу призводить до зниження питомої ємності, що пояснюють втратою молекул води, які потрапляють у площини між шарами гідроксиду нікелю після термообробки [64]. Автори припустили, що гідратований прошарок дозволяє забезпечити швидке проникнення електроліту та іонів OH^- в об'єм матеріалу для ефективного накопичення заряду [65].

Структурно-морфологічні особливості матеріалів істотно впливають на їх застосування в електрохімічних суперконденсаторах [66,67], як матеріал для неферментативних датчиків для виявлення H_2O_2 [68], як матеріал для каталізу окиснення CO [69].

Електрохімічні процеси на електроді з $Ni(OH)_2$

Як зазначено вище, гідроксид нікелю існує у двох поліморфних формах: α- та β-$Ni(OH)_2$. Ці модифікації при заряді (окисненні) перетворюються на γ- та β-NiOOH відповідно [70,71]. І структури, і їх модифікації певною мірою гідратуються. Серед різних поліморфних модифікацій гідроксиду нікелю, β-форма гідроксиду нікелю широко використовується як активний матеріал-прекурсор для електродів на основі гідроксиду нікелю [72], завдяки його високій стабільності в сильному лужному електроліті. Гідроксид нікелю характеризується оборотністю при заряджанні до β-NiOOH, який має подібну шарувату структуру. Однак при тривалому заряджанні β-NiOOH перетворюється в γ–NiOOH, який також може утворюватися за умов перезарядки або високих концентрацій електроліту [73]. Перетворення β-NiOOH в γ-NiOOH супроводжується змінами в об'ємі, що може призвести до «розбухання» електрода і висушування електроліту в сепараторі. Отже, утворення γ-NiOOH значно пошкоджує нікелевий електрод і спричиняє пошкодженя комірки. Крім того, причина ефекту пам'яті в лужних вторинних батареях також пов'язана з утворенням γ -NiOOH [74].

Інша поліморфна форма гідроксиду нікелю, α-$Ni(OH)_2$ може бути перетворена у фазу γ-NiOOH оборотно без механічних деформацій. Від α / γ пари очікується вище значення питомої ємності, ніж від пари β(II) / β(III). Це пояснюється тим фактом, що під час фазового переходу α-γ в атомі нікелю можна замістити більше одного електрона внаслідок вищого ступеня окиснення (≥3,5) нікелю в γ-NiOOH [75,76]. Хоча пара α / γ демонструє кращу електрохімічну поведінку, ніж пара β(II) / β(III), проте α-$Ni(OH)_2$ є термодинамічно нестабільним у сильному лужному середовищі і швидко трансформується у β-$Ni(OH)_2$.

Авторами [77] продемонстровано, що окисно-відновну реакцію нікелевого електрода зазвичай вважають твердофазним перетворенням. Також можна зауважити, що для $Ni(OH)_2$ вважається, що система β(II) / β(III) слідує

однофазному окисно-відновному механізму протягом усього електрохімічного процесу [78]. Цей механізм можна описати наступним чином [76]:

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

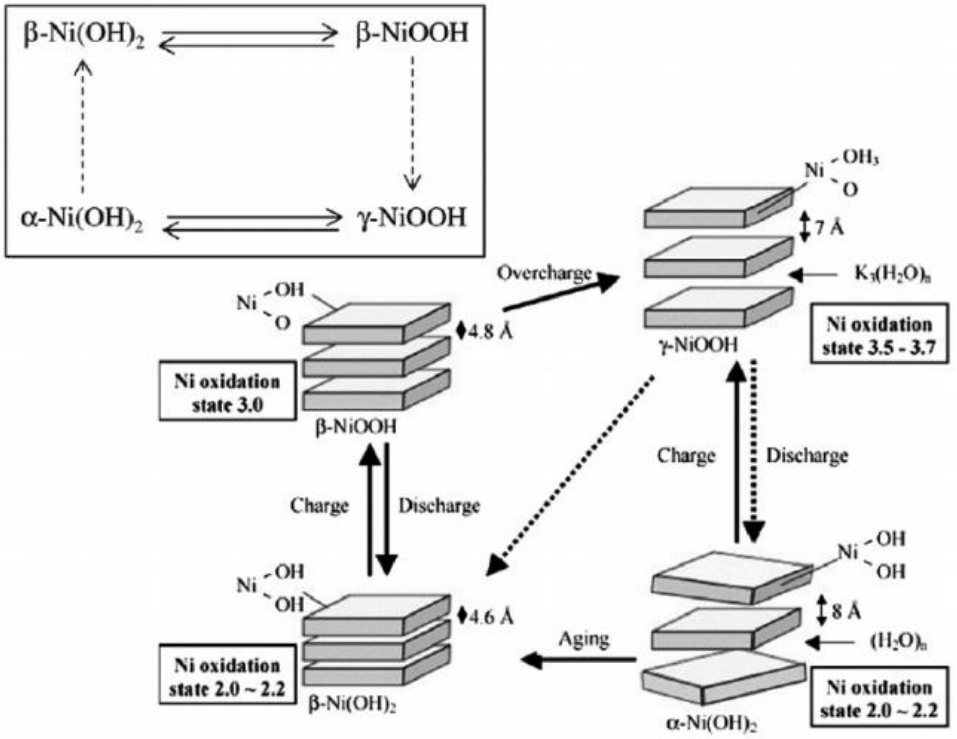


Рис. 1.1.17. Загальна схема хімічних та електрохімічних процесів, що відбуваються на електроді, основним матеріалом якого є гідроксид нікелю [79].

На рис. 1.11.18 представлено заряд / розрядну криву для плівки з товщиною 1,0 мкм при величині густини струму 90,5 мкА/см^2. При значенні напруги 0,35 В відносно порівняльного електрода Ag / AgC1 розпочинається дифузія протонів до границі розділу плівка гідроксиду нікелю / електроліт, де, при взаємодії з іонами гідроксилу, вони утворюють молекули води. Заряджання активного електродного матеріалу триває доти, поки концентрація протонів на поверхні активного електродного матеріалу не стане рівною нулю. При цій умові відбувається різке збільшення потенціалу. Розрядне плато відповідає окисненню електроліту, яке описується реакцією:

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$ (E^0=0,204 відносно порівняльного електрода Ag / AgCl)

Із рис.1.11.18 час повного заряду t, визначається як час, протягом якого значення потенціалу зростає до 0,5 В відносно Ag / AgCl. При розряджанні, протони дифундують у плівку та інтеркалюють у міжшаровий простір гідроксиду нікелю при значенні потенціалу близько 0,3 В відносно Ag / AgCl. Час повного розряду t, визначають як час досягнення потенціалом значення 0 В відносно Ag / AgC1 [81].

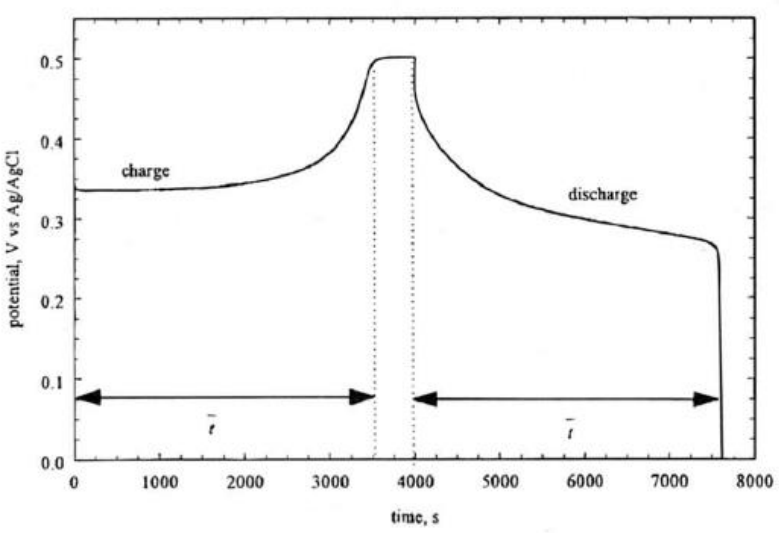


Рис. 1.11.18. Експериментальна крива заряд/розряду у 3 М водному розчині КОН при кімнатній температурі для плівки гідроксиду нікелю, товщиною 1 мкм при значенні густини струму 90,5 мкА/см^2 [80].

При дослідженні електрохімічних властивостей гідроксид нікелю демонструє високі значення питомої ємності. Наприклад, у [53] повідомлено, що 3D-пористий $Ni(OH)_2$, отриманий на пінонікелі методом електроосадження демонструє значення питомої ємності 3152 Ф·г$^{-1}$ (1576 Кл·г$^{-1}$ чи 437,8 мА·год·г$^{-1}$) при 4 А·г$^{-1}$, проте при 16 А·г$^{-1}$ значення питомої ємності різко зменшилось до 280 Ф·г$^{-1}$, а після 300 циклів становило 48% від початкової.

Джі та ін. [81] синтезували тонкі плівки нанопористого $Ni(OH)_2$ на поверхні ультратонкої графітової піни, питома ємність якої досягала значень $(1,56\pm0,06)\cdot10^3$ Ф·г$^{-1}$ (216,7 мА·год·г$^{-1}$) при густині струму 0,5 А·г$^{-1}$, а після 1000 циклів при густині струму заряд-розряду 10 А·г$^{-1}$ значення ємності становило приблизно 65% від початкової.

З цього можна зробити висновок, що основними недоліками гідроксиду нікелю є низька циклічна здатність, зважаючи на невисокі значення електричної провідності (всього 10^{-5}~10^{-9} Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ [82]), а також низька стабільність структури під час швидких заряд-розрядних процесів [83]. Щоб усунути ці недоліки створюють композити нікель гідроксиду з вуглецевим матеріалом, найперспективншим із яких є відновлений оксид графену.

1.2. Відновлений оксид графену: особливості структури, властивості, еволюція методів отримання та способи відновлення

Загальна характеристика структури оксиду графіту, оксиду графену та відновленого оксиду графену

Графен – це двомірний моноатомний шар зв'язаних атомів карбону у sp^2-гібридизованому стані, упорядкованих у гексагональну структуру [84]. Ці атоми

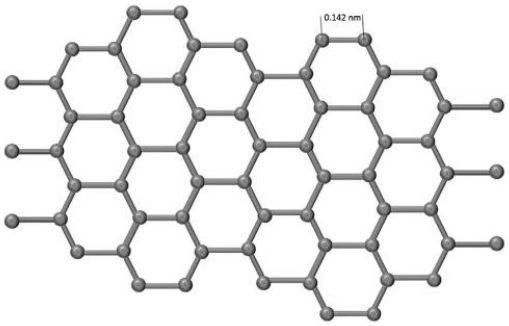


Рис.1.2.1. Атоми карбону, зв’язані у стільниковоподібну гратку [85]. Довжина зв’язку C-C у структурі графену становить 0,142 нм.

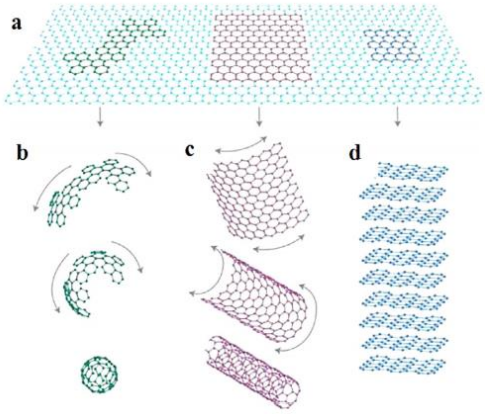


Рис.1.2.2. Алотропні форми вуглецю: (a) 2D-графен (b) 0D-фулерени, (c) 1D-вуглецева нанотрубка (d) 3D-графіт [86].

з’єднані між собою на відстані один від одного – 0,142 нм [87] (рис.1.2.1). Інакше кажучи, графен – будівельний блок усіх графітових матеріалів. Він може «згортатися» у нульвимірні фулерени, одновимірні вуглецеві нанотрубки та упаковуватись у тривимірний графіт [86] (рис.1.2.2.).

Особливу цікавість графен викликає завдяки своїм механічним та хімічним властивостям, наприклад, високе значення площі поверхні - 2630 $м^2 \cdot г^{-1}$ [88], висока теплопровідність – 5000 $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$ [7], висока мобільність електронів при кімнатній температурі – близько 250000 $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ при густині електронів $2 \cdot 10^{11}$ $см^{-2}$ [89], дуже високе значення модуля Юнга – 1 ТПа [90], дуже висока пропускна здатність світла τ=98% [91], відмінна газонепроникність, незважаючи на те, що товщину графена становить всього один атом - хімічна стійкість, аномальний квантовий ефект Холла тощо [84]. Завдяки цим властивостям графен має широкий спектр потенційних застосувань, наприклад, у літій-іонних батареях [92], у медицині [93], як матеріал для активного електрода електрохімічного конденсатора [94] тощо.

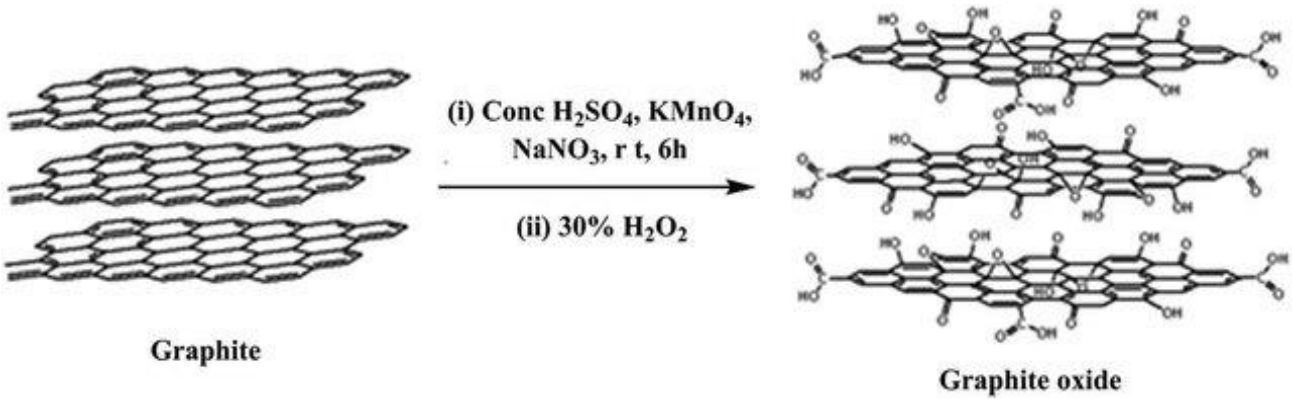


Рис.1.2.3. Схематичне представлення окиснення графіту з утворенням оксиду графіту [95].

Оксид графену (ОГ) являє собою складну хімічну сполуку, структура якої утворена пакетами листів графену, на поверхні яких локалізовані ковалентно зв’язані оксигеновмісні групи: на базальній площині - гідроксильні та епоксидні групи, на краях – карбоксильні, карбонільні та лактонні групи [96]. Модифікація

поверхні дає змогу формувати, на відміну від графену, на основі оксиду графену стійкі дисперсії у протонних й апротонних розчинах. Поверхневі функціональні групи утворюються при окисненні графіту у кислих середовищах. Також вони можуть брати участь у процесах іонного обміну, контактуючи з електролітом.

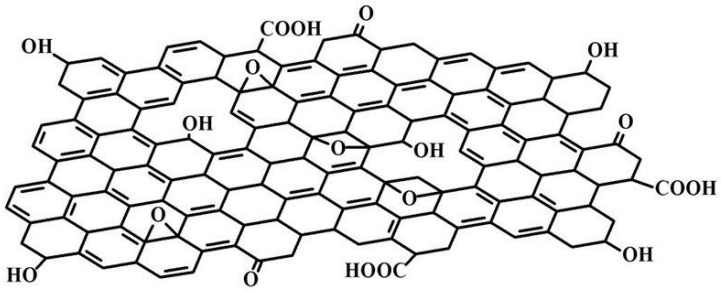


Рис.1.2.4. Схематичне зображення структури ОГ [97].

Оксид графіту – це матеріал, що є спорідненим до ОГ, сполука вуглецю, кисню і водню у різних співвідношеннях, яка формується при дії на графіт сильних окиснювачів [96].

В оксиді графіту співвідношення C / O становить 1,62-2,57 [94], а для ОГ воно становить 2-4, відповідно до $C_8O_4H_5$ - $C_8O_2H_3$ [98]. Відмінності між цими двома матеріалами пов'язані, в основному, кількістю шарів графену, які утворюють частинку матеріалу – у випадку оксиду графіту мова іде про загальну товщину пакету, яка співмірна із середнім розміром фрагмента у базальній площині, у випадку оксиду графену - пакет складається з обмеженої кількості шарів. Відношення

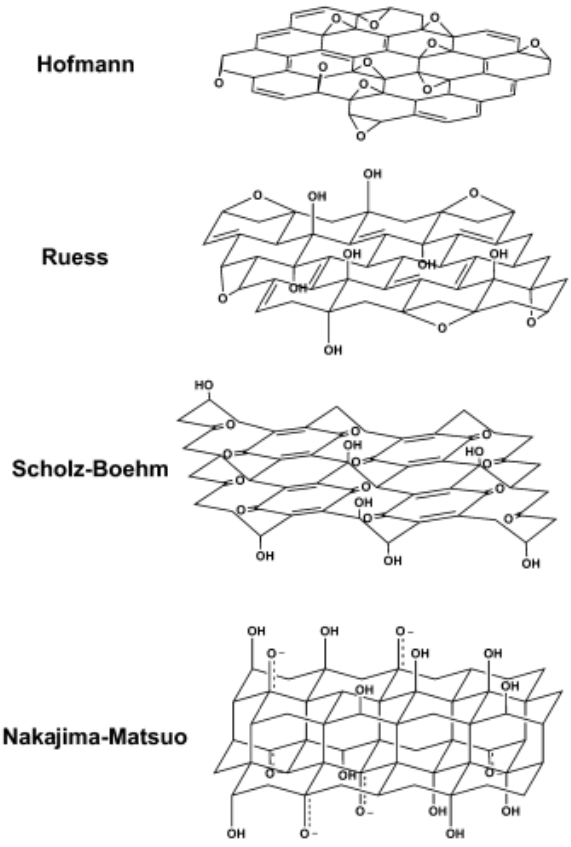


Рис.1.2.5. Структурні моделі ОГ [99].

C / O і C / H залежать від вибору вихідних матеріалів та характером процесу окиснення (відносна кількість та склад окиснювача, тривалість та температура процесу окиснення, присутність та характер активуючого впливу). Будова оксиду графену описана у ряді робіт, зокрема [99] (рис.1.2.4.).

Багато ранніх структурних моделей оксиду графену описували його, як упорядковані решітки, що складаються з дискретних повторюваних вузлів. Структура ОГ, за Гофманом та Холстом [100] (рис.1.2.5) складається з епоксидних груп, розташованих у базальних площинах графіту, з «чистою» молекулярною формулою C_2O. Русс [101] запропонував варіацію цієї моделі, яка включала гідроксильні групи у базальній площині, що враховує вміст водню в ОГ, причому структура базальної площини є sp^3-гібридизованою системою, а не sp^2-гібридизованою.

У 1969 р. Шольц та Бем [102] запропонували модель, яка повністю «видалила» епоксидні та етерні групи, замінивши їх звичайними хіноїдами на гофрованій основі. Пропонуючи модель ОГ, Накаджіма та Мацуо [103] опиралися на припущення про решітчасті рамки, схожі на полі(дикарбон монофторид), $(C_2F)_n$, який утворює сполуку інтеркаляції графіту другої стадії. Останні моделі [104, 105] відкинули решітчасту модель і зосередили

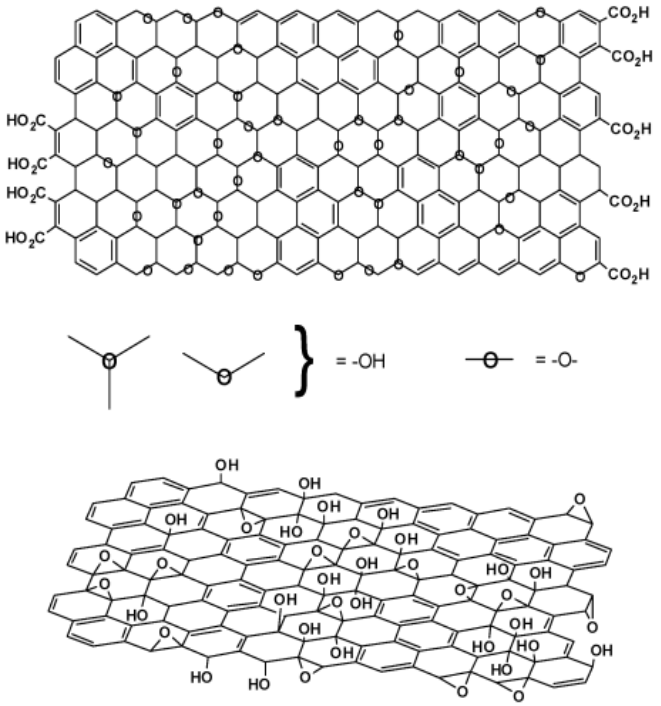


Рис.1.2.6. Варіації моделі Лерфа-Клінковскі, що вказують на неоднозначність щодо наявності [104] та відсутності [105] карбоксильних груп на периферії базальної площини пластин ОГ.

свою увагу на нестехіометричній, аморфній альтернативі. Найвідомішою моделлю ОГ є модель Лерфа-Клінковскі (рис.1.2.6.). Ця модель є нестехіометричною, а це передбачає те, що на площині вуглецю знаходяться гідроксильні та епоксидні функціональні групи (1,2-етери). Також варто відзначити присутність карбонільних функціональних груп в ролі карбоксильних кислот вздовж краю листа, а також як органічних карбонільних дефектів всередині листа. Нещодавні спектроскопічні дослідження ядерного магнітного резонансу [106] ОГ внесли незначні зміни до запропонованої структури, включаючи наявність 5- та 6-членних лактолів на периферії пластин графіту, а також наявність етерів та третинних спиртів на поверхні, хоча переважаючими все ще є епоксидні та спиртові групи.

ОГ володіє кристалічною структурою графіту із чергуванням гексагональних груп атомів, але при окисненні відстань між шарами збільшується до 0,7 нм [107]. У загальному відстань між сусідніми шарами графену лежить в межах 0,6-0,8 нм залежно від методу синтезу та ступеня окиснення оксиду графену.

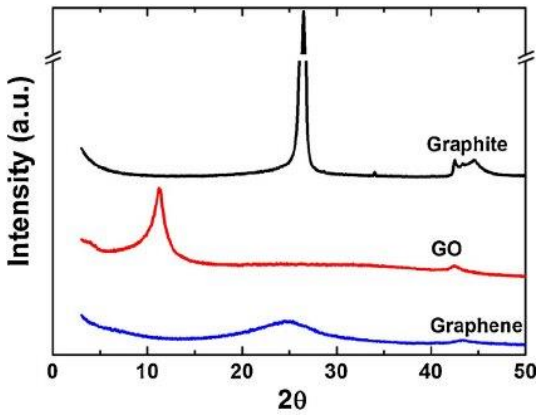


Рис.1.2.7.Х-променеві дифрактограми графіту, оксиду графену і графену [107].

Вуглецеві шари ОГ деформуються за рахунок переходу атомів карбону із sp^2 в sp^3–гібридизований стан і в них присутня значна кількість топологічних дефектів, структурних неоднорідностей і розривів за умови, що зв'язок між шарами ОГ є слабким.

Методи отримання оксиду графену

Найпоширеніший підхід до ексфоліації графіту - використання сильних окиснювачів для отримання оксиду графену. ОГ можна отримати методами Броуді [108], Штауденмайєра [109] чи Хамерса [110]. *Броуді* використовував

поєднання хлорату калію ($KClO_3$) з димчастою нітратною кислотою (HNO_3) для окиснення графіту. *Штауденмайєр* удосконалив протокол, використавши, окрім згаданих вище реагентів, концентровану сульфатну кислоту. Ця маленька зміна процедури зробила отримання ОГ в одній реакційній посудині значно практичнішим. *Метод Хамерса* включає обробку графіту перманганатом калію ($KMnO_4$) та нітратом натрію ($NaNO_3$) з подальшим окисненням суміші сірчаною кислотою (H_2SO_4) з участю пероксиду водню (H_2O_2). Графітові солі, отримані в результаті інтеркаляції графіту сильними кислотами, такими як H_2SO_4, HNO_3 або $HClO_4$, також використовувались як прекурсори для подальшого окиснення до ОГ [111]. Метод Хамерса має, принаймні, три важливі переваги:

1) реакція є короткотривалою та може завершитись протягом декількох годин;

2) $KClO_3$ замінили на $KMnO_4$ для підвищення безпеки реакції, цим самим запобігаючи утворенню вибухонебезпечного ClO_2;

3) використання $NaNO_3$ замість димчастої HNO_3 унеможливлює утворення кислотного туману.

Недоліками цього методу є виділення токсичних газів, таких як NO_2 та N_2O_4 й складність видалення утворених залишкових іонів Na^+ та NO^{3-} з утворених в процесі синтезу та очищення оксиду графену стічних вод.

Маркано та Тоур здійснили синтез ОГ, запропонувавши деякі зміни у класичному протоколі Хамерса – замість H_2SO_4 використали суміш концентрованих кислот H_2SO_4 / H_3PO_4 у співвідношенні 9:1, мотивуючи це нововведення отриманням ОГ з меншою кількістю дефектів у базальній площині [112]. Основною причиною гідрофільності ОГ та розшарування у рідкому середовищі (особливо у воді) є наявність функціональних груп полярного кисню на листах ОГ [88]. Перевагою цього модифікованого методу є можливість отримання великої кількості матеріалів за рахунок збільшення тривалості синтезу (тривалість синтезу ОГ відповідно до класичного протоколу

Хамерса становить приблизно 4-6 год). Таким чином, цей метод є вигіднішим для синтезу ОГ у великих масштабах, але недоліком цього синтезу є те, що він включає в себе використання великої кількості агресивних концентрованих кислот. Ще однією перевагою є відсутність $NaNO_3$ і, відповідно, токсичних газів, таких як NO_2, N_2O_4 або ClO_2, у реакції, що робить даний метод екологічнішим.

Як і в методі Хамерса, так і в методі Маркано-Тоура, вихід матеріалу становить (96±2)% за масою, порівняно з порошком графіту. Важливими перевагами модифікованих методів Хамерса та Маркано-Тоура є використання $KMnO_4$ замість $KClO_3$ та $NaNO_3$ замість HNO_3 (або без використання $NaNO_3$, як у випадку синтезу за Маркано-Тоуром), що дозволяє уникнути випаровування вибухонебезпечних та токсичних продуктів [113].

Відновлення оксиду графену

Відновлення оксиду графену здійснюють з метою видалення оксигеновмісних функціональних груп (збільшення співвідношення C / O) з площин оксиду графіту. Відновлення ОГ можна здійснювати термічним відпалом [114], хімічним [115] та мікрохвильовим [116] методами, а також фотоопроміненням [117,118].

Термічний відпал передбачає раптове розширення газів CO або CO_2, що утворюються в проміжках між графеновими листами внаслідок швидкого нагрівання оксиду графіту. Різке підвищення температури призводить до того, що кисневі функціональні групи, приєднані до вуглецевої площини, розкладаються на гази, які створюють величезний тиск між укладеними шарами. Згідно із рівнянням стану, тиск 40 МПа утворюється при 300 °C, тоді як 130 МПа утворюється при 1000 °C [119]. Для того, щоб листи графену розшарувались, потрібен тиск 2,5 МПа [120], однак в результаті цієї процедури отримують лише «зморшкуваті» графенові листи невеликого розміру [114], що зумовлено тим, що розпад оксигеновмісних груп також видаляє атоми вуглецю

з площини. Це, у свою чергу, призводить до «розщеплення» графенових листів на невеликі шматочки, що спотворює вуглецеву площину. Помітним впливом термічного типу відновлення на структуру відновленого оксиду графену є структурні дефекти графенових листів, викликані виділенням вуглекислого газу [121]. Приблизно 30 % маси оксиду графіту втрачається в процесі відшаровування, залишаючи після себе дефекти гратки по всьому листі [114], які впливають на електронні властивості продукту за рахунок зменшення довжини балістичного транспорту та введення центрів розсіювання.

Як альтернативу термічному відпалу, використовують *мікрохвильове опромінення* та *фотовідновлення*. Основна перевага мікрохвильового методу відновлення перед звичайними термічними методами - рівномірне і швидке нагрівання речовин. Піддаючи порошки оксиду графіту мікрохвильовому опроміненню в комерційній мікрохвильовій печі, ВОГ можна отримати за 1 хв [88]. Фотовідновлення ОГ [117] можна здійснити за допомогою одного спалаху ксенонової лампи на відстані <1 см. Енергія фотонів, яку випромінює спалах лампи на близькій відстані (<2 мм:~1 Дж·см$^{-2}$) може забезпечити в 9 разів більше теплової енергії, необхідної для нагрівання ОГ (товщина ~1 мкм) понад 100 ^{o}C, що більш, ніж достатньо, для виникнення реакції виділення кисню. Можна припустити, що фотоопромінення може призвести до значно вищого ступеня відновлення ОГ. Автори [118] удосконалили метод фотовідновлення, використавши лазерне опромінення (з довжиною хвилі 790 нм) протягом декількох фемтосекунд.

Хімічне відновлення здійснюють із застосуванням хімічних речовин, а також фотокаталітичним, електрохімічним та сольвотермальним способом. Відновлення хімічними речовинами ґрунтується на їх реакції з ОГ. Зазвичай відновлення можна здійснювати при кімнатній температурі або за допомогою помірного нагрівання. Як результат, вимога до обладнання та навколишнього середовища не є настільки критичною, як при термічному відпалі, що робить

хімічне відновлення дешевшим і легкодоступним способом отримання відновленого оксиду графену у великих масштабах, порівняно з термічним відновленням. Найпоширенішим відновником для хімічного відновлення із застосуванням хімречовин є гідразин [122]. Відновлення гідразином (рис.1.2.8.) та його похідними, наприклад гідратом гідразину та диметилгідразином [123] здійснюють шляхом додавання рідких реагентів до водної дисперсії ОГ, що призводить до отримання агломерованих нанолистів відновленого оксиду графену за рахунок підвищення гідрофобності. Після висушування можна отримати електропровідний чорний порошок із співвідношенням С / О близько 10 [123].

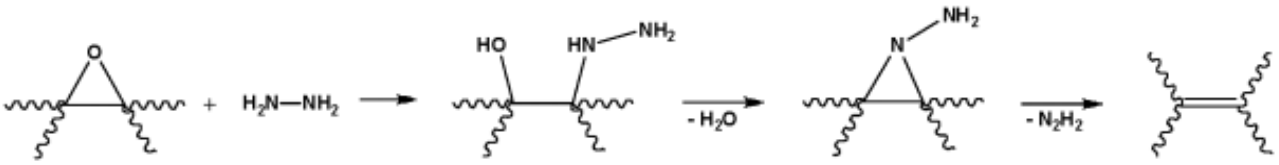


Рис.1.2.8. Перебіг реакції при відновленні епоксидів гідразином [123].

Для відновлення ОГ також використовують гідрид натрію, боргідрид натрію ($NaBH_4$), які є сильними відновниками, проте, на жаль, вони слабо реагують з водою, яка є основним розчинником ОГ. Автори [98], використавши у якості відновника $NaBH_4$, для покращення ефекту відновлення запропонували додатковий процес дегідратації із застосуванням концентрованої (98%) сульфатної кислоти H_2SO_4 при 180 ºС. Після двоетапної обробки співвідношення С / О становило 8,6.

Останнім часом, як відновник ОГ, часто застосовують аскорбінову кислоту [124]. Автори виявили, що ОГ, відновлений аскорбіновою кислотою, характеризується високим значенням співвідношення С / О (близько 12,5). Крім того, перевагою є нетоксичність даного відновника, а також хімічна стійкість з водою.

Незалежно один від одного автори [125] та [126] повідомили про ще один сильний відновник ОГ– йодоводень (HI), використовуючи який можна отримати співвідношення C / O (близько 15).

Автори [127] здійснювали фотокаталітичне відновлення під ультрафіолетовим випромінюванням в етанолі за участі TiO_2, на поверхні частинок якого, під час відновлення, відбувається розділення заряду. У присутності етанолу дірки очищуються, утворюючи етоксильні радикали, тим самим даючи змогу електронам накопичуватися всередині частинок TiO_2. Накопичені електрони взаємодіють з листами ОГ для видалення кисневмісних функціональних груп.

Ще один хімічний метод для відновлення ОГ - електрохімічне видалення оксигенових функціональних груп [128]. Цей тип відновлення ОГ може здійснюватися у звичайній електрохімічній комірці, використовуючи водний буферний розчин при кімнатній температурі. Відновлення, зазвичай, не потребує спеціального хімічного агента, і, в основному, відбувається обміном електронами між ОГ та електродами. Значення відношення C / O для отриманого ВОГ може досягати близько 24 [129].

Інший новий хімічний метод відновлення - сольвотермальне відновлення [130], яке реалізують в герметичній посудині, щоб розчинник міг довести температуру до значення, значно вищого від температури кипіння за рахунок підвищення тиску, отриманого в результаті нагрівання [131]. У гідротермальному процесі перегріта вода може грати роль відновника і є екологічною альтернативою органічним розчинникам.

Загальна схема отримання відновленого оксиду графену схематично зображена на рис.1.2.9.

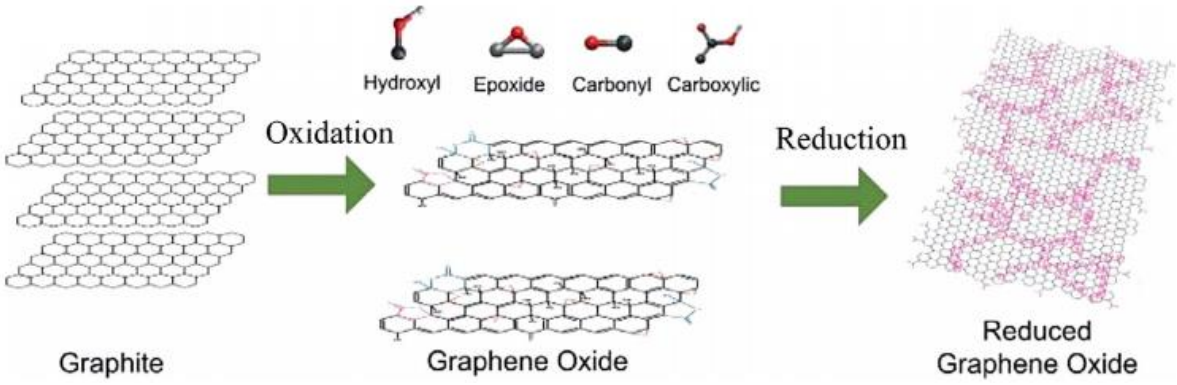


Рис.1.2.9. Схематичне зображення етапів синтезу ВОГ від процесу окиснення до відновлення [132].

Загальна характеристика властивостей графену

Електронні властивості графену залежать від кількості шарів графену. Одна із ранніх робіт на дослідження електронних властивостей матеріалу [133] повідомляє про можливість застосування графену у транзисторах через можливість зміни носіїв заряду від дірок до електронів. Ця електронно-діркова залежність стосується лише одношарових листів графену, тому що при збільшенні кількості шарів ця залежність слабшає через екранування електричного поля іншими шарами.

Вуглецеві матеріали мають природні *механічні властивості* і графен не відрізняється своїми екстремальними механічними властивостями. У роботі [90] показано, що графен характеризується високими значеннями міцності на розрив 130 ГПа, а одношаровий графен має міцність на розрив понад 200 разів більший від сталі, при значенні модуля Юнга 1 ТПа. Проте ці значення залежать від чистоти матеріалу.

У *теплопровідності* графену переважає транспорт фононів, тобто дифузійна та балістична провідність при високих і низьких температурах, відповідно [88]. Однак через низьку густину носіїв у недопованому графені електронний тепловий транспорт є незначним [134]. Власна теплопровідність

графену становить близько 2000–6000 $Вт^{-1}·К^{-1}$ для графенових листів при кімнатній температурі [135]. Ці значення значною мірою залежать від дефектів графену: розсіювання на краях [136], ізотропне легування [137] та залишки після синтезу матеріалу [138], які призводять до розсіювання та локалізації фононів.

Електрохімічні властивості графену

На результуючу електрохімічну поведінку та застосовність матеріалів в електрохімічних конденсаторах впливає велика кількість параметрів, наприклад, неоднорідні швидкості передачі електронів, покриття поверхні, стан поверхні (наявність чи відсутність різних фрагментів), окисно-відновні потенціали та діапазон потенціалів при скануванні [139].

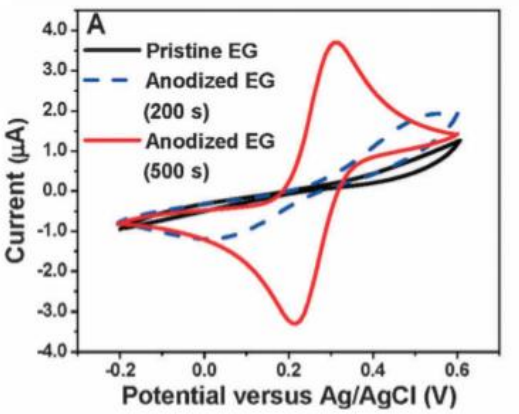


Рис.1.2.10. Криві ЦВА для чистого та анодизованого (200с) та (500с) епітаксійно осадженого графену: електроліт 1,0 мМ $Fe(CN)_6$ у 1 М KCl. Швидкість сканування: 100 $мВ·с^{-1}$ [141].

Діапазон потенціалів при скануванні перспективного електродного матеріалу є важливим параметром, який визначає діапазон електричної енергії анодних або катодних реакцій, який можуть відбутися до того, як відбудеться електроліз електроліту [140]. Лім та інші [141] показали, що епітаксійному графену, отриманому методом хімічного осадження з парової фази, притаманне широке електрохімічне потенціальне вікно ~2,5 В в 1 М KCl, яке є набагато більшим, ніж у склоподібного вуглецю.

Досліджуючи вплив крайових площинних дефектів на кінетику перенесення неоднорідного заряду у базальній площині автори [142] виявили, що базальна площина характеризується низькою гетерогенною кінетикою

перенесення електронів, проте при електрохімічній анодизації швидкість транспорту електронів зростає, що зумовлено збільшенням ступеня крайових площинних дефектів [141]. Із рис.1.2.10. видно, що існує пряма кореляція між кінетикою перенесення електронів парі $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ і густиною дефектів на епітаксійно отриманому графені: наявність дефектів на базальних площинах графену спричиняє наявність локалізованих крайових площинних станів, що призводить до підвищення електрохімічної реактивності.

При дослідженні реакційної здатності перенесення електронів (за допомогою вимірювань циклічної вольтамперометрії) окремих одношарових графенових листів у [142] отримано, що стандартні гетерогенні швидкості передачі електронів більш, ніж у 10 разів вищі, ніж в базальній площині графіту. Це пов'язано з тим, що відновленому оксиду графену притаманне внутрішнє гофрування у листах, які відсутні в атомній формі на поверхнях графіту [143]. Така електрохімічна поведінка дає змогу успішно застосовувати ВОГ як матеріал робочого електрода перезаряджуваних джерел струму. Автори [144] стверджують, що зміни у швидкості переносу електронів, швидше за все, спричинені присутністю різних домішок, які вводяться при синтезі відновленого оксиду графену, які можуть бути корисними або згубними для певних електрохімічних процесів.

1.3. **Загальна характеристика властивостей композиту гідроксид нікелю / відновлений оксид графену та його електрохімічна поведінка**

Нанокомпозитні матеріали гідроксид металу / відновлений оксид графену привертають особливу увагу через поєднання властивостей двох матеріалів [145, 146]. Шарувата структура гідроксиду металу не тільки запобігає переупакуванню графенових листів, а також покращує каталітичну активність композитного матеріалу [147].

Розрізняють два основні методи отримання синергетичної комбінації графену та гідроксидів перехідних металів [148]. З одного боку, на основі сильної електростатичної сили між позитивно зарядженою поверхнею гідроксиду перехідного металу та негативно зарядженою поверхнею графену відбувається «самоорганізація» графену та гідроксиду перехідного металу. З іншого боку, якщо графен або гідроксид перехідного металу використовуються як підкладки, то на них може утворюватися інша фаза. Наприклад, синтез гідроксиду металу являє собою процес співосадження катіонів металу та наступний ріст кристалів у розчині; таким чином, той факт, що негативно заряджена поверхня графену виявляє сильну адсорбційну здатність для катіонів металу в розчині, робить графен, за рахунок його великої питомої поверхні, опорою для росту різних видів гідроксиду перехідних металів [148].

Для функціонального матеріалу його властивості, в основному, залежать від його структури. Структура нанокомпозиту гідроксид перехідного металу / відновлений оксид графену визначається структурою відновленого оксиду графену, структурою гідроксиду металу та способом синтезу нанокомпозиту. На електрохімічні показники нанокомпозиту сильно впливатиме факт відновлений оксид графену чи ні [149], тип перехідного металу, його вміст у композиті [150] та його морфологія [151].

Серед перспективних гідроксидів металів (Ni, Mn, Ru, Sn), що використовуються як складова композиту із відновленим оксидом графену, гідроксид нікелю викликає великий інтерес завдяки його високому теоретичному значенні питомої ємності, змінному стану окиснення [152], високій хімічній стійкості, нетоксичності та низькій вартості [153].

Копозит гідроксид нікелю / відновлений оксид графену отримують методом співосадження [154], гідротермальним методом [155], сольвотермальним методом з використанням сечовини [156].

При формуванні композитного матеріалу під час одностадійного синтезу частинки $Ni(OH)_2$ впроваджуються у простір між листами графену, що сприяє розширенню об'єму матеріалу (рис.1.3.1). Така структура запобігає агломерації та «переупакуванню» відновленого оксиду графену, що дозволяє обидві сторони графенових листів та $Ni(OH)_2$ піддавати впливу електроліту, цим самим покращуючи електрохімічну поведінку [147]. Залишкові оксигеновмісні функціональні групи ВОГ можуть забезпечувати місця зародкоутворення для росту $Ni(OH)_2$, таким чином, забезпечуючи хорошу дисперсію $Ni(OH)_2$ на графені. На стадії нуклеації іони Ni^{2+}, як правило, адсорбуються на поверхнях негативно заряджених листів оксиду графену через електростатичну взаємодію, потім реагуючи з OH^- аніонами, отриманими від аміаку, утворюють численні крихітні зародки β-$Ni(OH)_2$. На стадії росту утворені кристали поступово переростають в тонкі нанопластинки та осідають з обох боків графенових листів. Тим часом, відновлені листи оксиду графену, які закріплені нанопластинками $Ni(OH)_2$, одночасно самоорганізовуються у тривимірну 3D сітку [157] з комбінованими гідрофобними та π-π зв'язками, завдяки зменшенню кисневих груп на графенових листах.

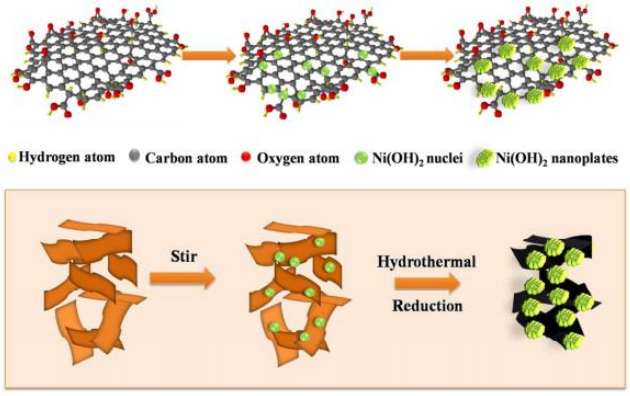


Рис.1.3.1. Схема механізмів формування гідрогелю $Ni(OH)_2$ / ВОГ при одночасному відновленні оксиду графену гідратом гідразину та введенням нікелю у реакційне середовище [147].

Результати електрохімічних тестувань композитних матеріалів [158] $Ni(OH)_2$ / ВОГ показали, що на ЦВА-кривих спостерігається пара оксино-відновних піків. Це свідчить про те, що, в основному, ємність електрода на основі даного композитного матеріалу визначається фарадеївськими процесами [159], як і для випадку чистого гідроксиду нікелю, оскільки криві ЦВА для гідроксиду нікелю та гідрогелю $Ni(OH)_2$ / ВОГ мають схожу форму, причому пдоща під кривою для композитного матеріалу є більшою, що виявляється у збільшенні значення питомої ємності.

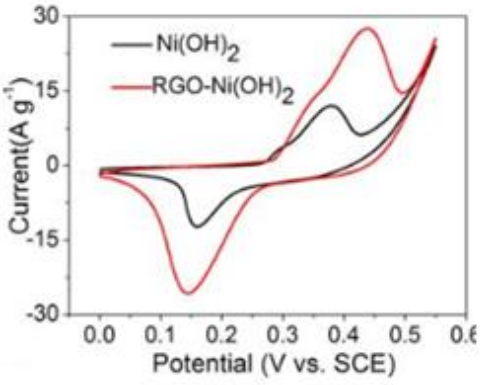


Рис.1.3.2. ЦВА-криві $Ni(OH)_2$ та гідрогелів відновленого оксиду графену та $Ni(OH)_2$ / ВОГ [158].

Композити гідроксид нікелю / відновлений оксид графену характеризуються високими значеннями питомої ємності [159] та чудовою здатністю до циклювання, що є перспективним для їх застосування в суперконденсаторах, проте на даний час існує недостатньо повідомлень про застосування композиту β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ в ролі активного електродного матеріалу для електрохімічних конденсаторів.

У даному розділі описано кристалічну структуру, електронну структуру, елетрохімічні властивості гідроксиду нікелю та подано загальну характеристику основних методів його отримання. Здійснено аналіз впливу умов синтезу гідроксиду нікелю на структурно-морфологічні властивості кінцевого продукту. Розглянуто електрохімічну поведінку гідроксиду нікелю як матеріалу для електрода у гібридних електрохімічних конденсаторах. Зроблено висновок про потребу підвищення функціональних характеристик матеріалу при застосуванні

в ролі електрода для ГСК комбінацією гідроксиду нікелю з вуглецевими матеріалами.

Висвітлено переваги відновленого оксиду графену, перед іншими вуглецевими матеріалами. Подано загальну характеристику методів отримання оксиду графену та способів його відновлення, а також еволюцію моделей структури оксиду графену. Проаналізовано влив методу отримання на структурно-морфологічні властивості матеріалу. Здійснено опис загальних характеристик відновленого оксиду графену як матеріалу для конденсаторів, що функціонують на перезарядці подвійного електричного шару.

Здійснено огляд літературних даних про переваги використання в ролі електрода для гібридних суперконденсаторів композиту гідроксид нікелю/відновлений оксид графену та зроблено висновок про потребу знаходження оптимального співвідношення компонент композиту для демонстрації вищого значення питомої ємності електроду на основі даного композиту.

Література до розділу

1-159

РОЗДІЛ ІІ. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОТРИМАНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Дослідження структури та фазового складу матеріалів методом дифракції Х-променів

Для визначення кристалічної структури певного матеріалу використовують метод дифракції Х-променів, довжина хвилі λ яких є співмірною з величиною міжатомної відстані в кристалі.

Беручи до уваги, що будь-який вузол кристалічної гратки здатен розсіювати падаючі Х-промені, то існують такі умови, за яких між хвилями, які є розсіяні різними електронами, через різницю фаз виникне сумарна амплітуда розсіювання атомами [160,161,162]. Щоб знайти умови виникнення максимумів дифракції кристалічний матеріал можна представити, як сукупність паралельних атомних площин, які є рівновіддаленими одна від одної. Орієнтація цих площин задається індексами (*hkl*). Систему паралельних площин у кристалічній гратці можна провести різними способами. Така система буде характеризуватись міжплощинними відстанями - відстанями між сусідніми площинами $d_{(hkl)}$. Нехай Х-промінь падає на систему під кутом θ. Цей промінь вільно пройде крізь одноатомний шар і під тим же кутом θ частково відіб'ється. Хвилі, що «відбились» різними площинами (рис. 2.1.1), будуть інтерферувати. Амплітуди хвиль, які «відбиті» однаковими площинами, можна вважати рівними (послабленням Х-променів при їх проникненні в об’єм кристала нехтують). Відносні фази хвиль є залежними від значення відстані між площинами $d_{(hkl)}$ та кута падіння - «відбиття» θ. Оптична різниця ходу

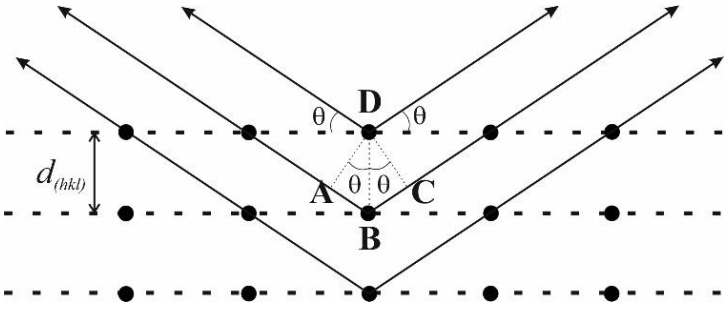


Рис. 2.1.1. Схема «відбиття» Х-променів від атомних площин.

променів 1 і 2 рівна $\Delta = AB + BC = 2dsin\theta$, а їх відносна фаза $\varphi = \Delta/\lambda$ періодична з λ. В загальному випадку суміжні площини "відбивають" у різних фазах. Так, для 1 і 3 променів різниця ходу збільшується вдвічі, а для 1 і 4 – втричі і т. д. У випадку множини «відбиваючих» площин вибирають площину *k*, віддалену від поверхні. Для такої площини $\Delta = \lambda/2$ (вона «відбиває» в протифазі до першої площини), тобто 1-ий і *k*-ий промені гасять один одного. Так само гасяться 2-ий і $(k+1)$-ий промені, 3-ій і $(k-2)$-ий і т. д. Це означає, що інтенсивність результуючої хвилі рівна нулю. Відбиті промені підсилять один одного лише тоді, коли усі площини «відбиватимуть» в тій самій фазі (різниця ходу - $\Delta = n\lambda$). Врахувавши той факт, що $\Delta = n\lambda$ запишемо рівняння Вульфа-Брега:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}sin\theta \qquad (2.1.1)$$

Дифракційні промені виникнуть лише за умови, що кути рівні $\theta = arcsin\left(n\lambda/2\,d_{(hkl)}\right)$. Цілі числа n = 1, 2, 3… називають порядком дифракції. Експериментально знаходять відношення $d_{(hkl)}/n$, оскільки обчислення n не завжди є можливим. У цьому випадку *hkl* враховуватиме також і порядок відбиття, тобто *n(hkl) = nhnknl* і $d_{(hkl)}/n = d_{hkl}$. Тоді рівняння Вульфа-Брега набуде вигляду [163]:

$$\lambda = 2d_{hkl}sin\theta \qquad (2.1.2)$$

Приведений висновок умов дифракції є нестрогим, тобто передбачається, що Х-промені «відбиваються» атомними площинами, хоча насправді вони розсіюються незалежно кожним електроном кристала; не заломлюються, коли переходять з повітря в кристал і навпаки; не послаблюються по мірі їх проникнення вглиб кристала і т. д. Окрім того, вважають, що електрони в атомі розсіюють, ніби вони вільні електрони, тобто їх зв'язок із ядром є слабким; періоду коливань падаючого випромінювання є набагато меншим від періоду

руху електрона навколо ядра, а це значить, що розсіювання здійснюється на нерухомому електроні.

При взаємодії монохроматичних Х-променів з дрібнокристалічним матеріалом або порошком, які можна використати в ролі зразка, для кожного виду площин знайдеться певна кількість кристалів, що потрапили у «відбиваючу» позицію. У такому випадку під кутом θ спостерігатиметься дифракційний максимум для такого виду площин. Кутове розташування максимуму визначатиметься значенням $d_{(hkl),}$ яке, в свою чергу, визначатиметься геометрією кристалічної гратки. [164].

Величину інтегральної інтенсивності рефлексу I_{HKL}, що отриманий *n*-ним порядком «відбивання» від площин з індексами (*hkl*), причому $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$, можна визначити за виразом:

$$I_{HKL} = C \cdot L(\theta)|F_{HKL}|^2 \cdot P_{HKL} \cdot e^{-2M} \cdot A(\theta) \qquad (2.1.3)$$

у якому C – залежний від довжини хвилі випромінювання множник, що є загальним для всіх ліній Х-променевої дифрактограми; $|F_{HKL}|^2$ – фактор структури, який знаходять за допомогою формули:

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} \qquad (2.1.4)$$

у якій f_j – залежна від порядкового номера елемента атомна амплітуда розсіювання; x, y_j, z_j - координати базисних атомів; P_{HKL} – фактор повторюваності, який враховує кількість еквівалентних площин, які дають одну й ту ж лінію дифракції, і залежить від типу кристалічної гратки і виду площин; e^{-2M} – фактор температури; $A(\theta)$ – фактор поглинання, який залежить від довжини хвилі випромінювання, досліджуваної речовини та методу зйомки.

Окрім вище зазначених факторів інтенсивність рефлексу також залежить від режиму роботи приладу: струму, який проходить через трубку і напруги на ній; режиму роботи лічильника квантів Х-променів, розміру щілини, швидкості

обертання лічильника і зразка. Інтенсивність рефлексу визначається за кількістю даної фази [163].

Експериментально Х-променеві дифрактограми досліджуваних об'єктів можна отримати, використавши різні камери Х-променів на установках із фотографічною реєстрацією, а також використавши реєстрацію Х-променевої дифракційної картини за допомогою Х-променевих детекторів.

Провівши дослідження, на дифрактометрі отримується дифракційна картина (спектр дифракції Х-променів) у вигляді спектральної функції, заданої по точках. На сучасних дифрактометрах можливо отримати дифракційний спектр у кутовому діапазоні 2θ від 6-8 до 140-160 градусів із кроком $\Delta(2\theta) = 0{,}01 \pm 0{,}05°$. Вважаючи, що пів діапазону отриманого спектру належить до областей фону, інформативні області спектру міститимуть приблизно $7{,}5 \cdot 10^3$-$15 \cdot 10^3$ точок. Отже, для точного уявлення про дифракційний спектр, який містить інформацію про форму Х-променевих ліній, потрібно зберігати масиви, які містять тисячі значень інтенсивності. Проте, для розв'язання певних аналітичних завдань, як правило, зберігання усього або частини спектра у повному його поданні не є необхідним. Необхідно провести попередню обробку спектра – відділити фон, визначити положення піків, обчислити інтегральну інтенсивність, Результатом такої обробки є стиснення спектральної інформації майже на два порядки. Цей стислий дифракційний спектр можна представити як сукупність пар значень $\{2\theta_i, I_i\}$ або $\{d_i, I_i\}$, в яких $2\theta_i$, або d_i, визначає положення i-ої лінії у шкалі кутів 2θ або відстаней між площинамиd_i, а I_i, є інтегральною інтенсивністю i-ої лінії.

2.2. Дослідження морфології зразків матеріалів з використанням методу скануючої електронної мікроскопії

Фізико-механічні характеристки матеріалів залежать від їх мікро-структури, яка, у свою чергу, визначається електронною будовою, хімічним

складом та технологією їх отримання. Для аналізу морфології синтезованих матеріалів широко використовують методи скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), оскільки вони є доволі інформативними і достовірними [165, 166]. За допомогою СЕМ можна одночасно досліджувати розміри і форму зерен, їх розподіл за розмірами, визначати хімічну неоднорідність фази, її склад, розподіл хімічних елементів по площі досліджуваного зразка і, нарешті, отримати зображення досліджуваного зразка у широкому діапазоні збільшень. СЕМ досліджує злам, шліф, порошки із різною дисперсністю, покриття, плівки тощо [167].

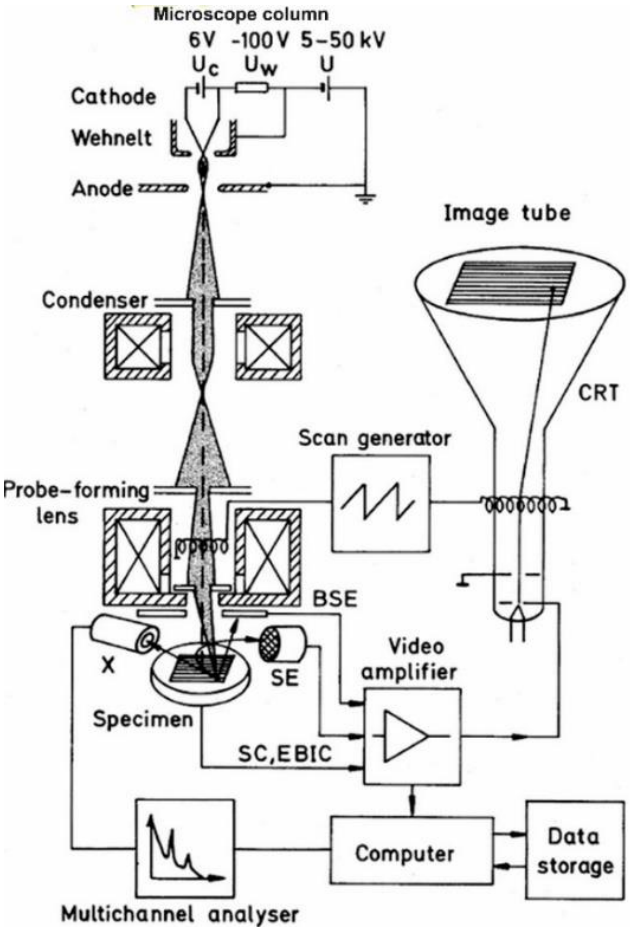


Рис. 2.2.1. Принцип дії скануючого електронного мікроскопа.

Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа представлено на рис. 2.2.1. Із емісійного катода електрони прискорюються, що спричинено різницею напруг між катодом й анодом. Ця різниця напруг може складати від 0,1 кеВ до 50 кеВ. Найменше значення поперечного перерізу пучка на шляхопроводі (діаметр близько 10-50 мкм) для віртуального або термоемісійного випромінювання, становить 10-100 нм. Після того, коли електронний пучок пройшов дво- або триступеневу електронну лінзову систему, на поверхні зразка відбувається утворення електронного зонду з діаметром 1-10 нм, який характеризується значенням електронно-зондового струму 10^{-9}-10^{-12} А. Для режимів роботи, що вимагають вищого значення електронно-

зондового струму ~10^{-8} А, діаметр зонда збільшують до ~0,1мкм [168]. Електронно-зондова апертура є малою. Для повсякденної роботи й високого розширення використовують отвори з розміром порядку десяти мілірадіан. Апертури з величиною, меншою на один-два порядки, є необхідними для того, щоб збільшити глибину фокусування та для покращення кутового розширення. Через малий розмір отвору, глибина фокусу є набагато більшою, ніж у роботі звичайних мікроскопів. Отже, зразки з варіацією великих розмірів можуть бути різко «відбиті» навіть при найменшому значенні збільшення - 20-50 разів.

Відхилення котушки скануючого електронного зонда, при скануванні неоднорідного зразка, змінюватиметься відносно поверхні досліджуваного зразка синхронно із пучком електронів окремої електронно-променевої трубки (ЕПТ).

Для формування зображення інтенсивність цієї ЕПТ модулює один із записаних сигналів. Основною перевагою СЕМ є використання широкої різноманітності взаємодій електрон-зразок для утвореннння зображення й надання кількісної та якісної інформації. Збільшення зображення змінюють

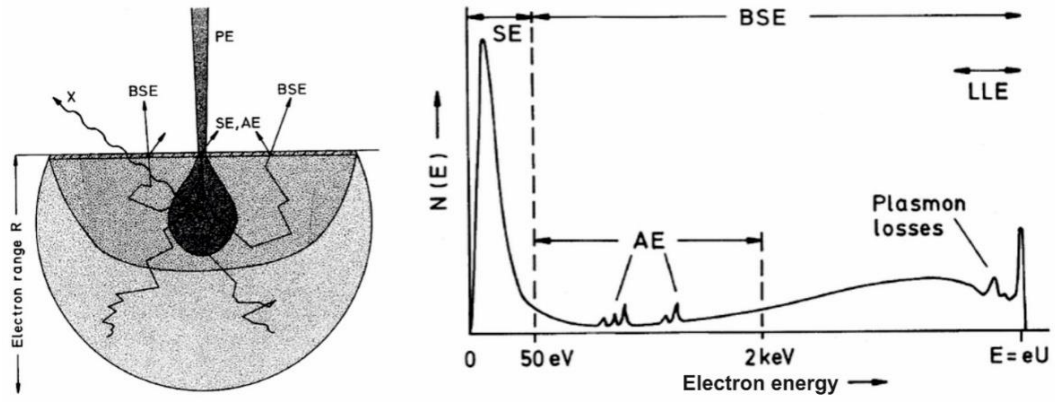


Рис. 2.2.2.Утворення вторинних електронів (SE), оже-електронів (AE), електронів розсіяння (BSE) та квантів X-випромінювання (X) у дифузійній області при перпендикулярному падінні первинних електронів (PE) (а); схематичне представлення енергетичного спектра випромінюваних електронів (б).

зменшенням струму в котушці сканування зі збереженням розміру зображення, близько 10·10 см^2 і більше.

Режими для мінімізації похибок зйомки враховують «розгойдування» пучка електронів - електронний зонд перебуває у стані спокою, а кут падіння є фіксованим. Це потрібно для формування електронного каналу для аналізу кристалів; періодичної зміни кута падіння при записуванні стереозображень на телевізійних частотах; періодичного гасіння променя до частот порядку ГГц для часових сигналів та стробоскопічних режимів. Еластичні й непружні розсіювання - це елементарні процеси, що відбуваються при атомній взаємодії, однак остаточний сигнал, що використовують для формування зображення, є результатом повної дифузії електронів, а не одиночних процесів. Дифузія електронів викликана поступовими втратами енергії електроном, які відбуваються під час багаторазового пружного великокутового розсіювання. Наслідком цього зменшення є те, що залежно від енергії електрона та густини мішені, кінцевий діапазон радіусів пучка має порядок 10 нм – 10 мкм.

На рисунку 2.2.2,а схематично зображено найважливіші процеси та взаємодії пучка електронів із поверхнею зразка. Щодо випромінюваних електронів, то їх енергетичний спектр (рис. 2.2.2,б) включає внески від розсіяних електронів (BSE), вторинних електронів (SE) та оже-електронів (AE). SE представлені піком при низьких значеннях енергій з найбільш імовірним значенням - 2-5 еВ. Межа між SE й BSE розташована на рівні 50 еВ. Причиною генерування SE є нееластичні зіткнення високими енергетичними рівнями, внаслідок чого збуджені електрони, перш ніж сповільнитись до рівня Фермі, можуть здолати функцію роботи. Від 50 еВ до енергії $E = eU$ спектр BSE є широким. Це зумовлено сповільненням електронів, внаслідок багаторазових енергетичних втрат та проходження багаторазового великокутового розсіювання. Виривання оже-електрона - це альтернатива характеристичному Х-випромінюванню, що спричинене іонізацією внутрішньої оболонки. При

заповненні електроном з верхньої оболонки вакансії в іонізованій оболонці, вивільняється енергія збудження. Ця енергію можна перетворити у квант енергії Х-променя для $h\nu = E_2 - E_1$, або можна передати іншому електрону, що покидає зразок, як оже-електрон з характерною кінетичною енергією.

І вторинний, і оже-електрон є сильно сприйнятливими до пружного та непружного розсіювань і можуть покидати зразок тільки знаходячись у дуже тонкому шарі поверхні, товщиною у декілька нанометрів.

Найбільш імовірне значення енергії BSE знаходиться у широкій частині спектра (рис. 2.2.2), але також на спектрі спостерігається доволі виражений еластичний пік, за яким слідують плазмонні втрати, що, в свою чергу, залежать від первинного значення енергії, кута вильоту й нахилу зразка.

Найбільше енергії PE, яка втрачається при нееластичних процесах розсіювання, перетворюється в тепло або фотони. В багатьох випадках значення теплопровідності матеріалу є настільки високим, що збільшення температури зразків не є вагомою проблемою. Періодичне опромінення досліджуваного зразка імпульсним пучком електронів створює затухаючі теплові хвилі, що, у свою чергу, можуть генерувати акустичні хвилі, які реєструються п'єзоелектричним перетворювачем для формування сигналу зображення.

Найбільш вагомим є внесок SE, позаяк ці електрони можна легко зареєструвати, використовуючи позитивно заряджену колекторну сітку, що розміщена на одному боці зразка через низьку енергію виходу, значення якої становить приблизно декілька електронвольт. Поза колекторною сіткою SE прискорюються до сцинтилятора, при значенні прискорюючої напруги +10 кВ, світлові кванти, які генеруються на сцинтиляторі, реєструються фотопомножувачем. Форма траєкторій руху SE в електронних лінзах є гвинтовою. SE рухаються крізь систему лінз уздовж ліній магнітної індукції B й збираються сцинтиляційним детектором.

Для зображення топографії поверхні можна використовувати посилене випромінювання на краях елемента, залежність розсіювання SE від значення кута нахилу поверхні елемента, тіньовий контраст, що впливають на цілісність електронного збору. Пучок РЕ дозволяє зйомку поверхні на товщині близько 1-10 нм. Інша фракція випромінюваних SE, враховує розсіяні електрони, що пройшли через інформаційний об'єм зі значенням радіуса порядку пів електронного діапазону. З цієї причини типовий контраст розсіяних електронів накладається на кожну мікрофотографію вторинних електронів. Це спонукало до розроблення методів розділення цих обох внесків використовуючи сигнали з багатовимірної системи.

SE гальмуються позитивним заміщенням і відштовхуються від негативного заміщення у структурі зразка. На пучок також чинить вплив електростатичне поле між дефектними ділянками. Це призводить до контрасту напруги, негативні заміщення виявляються на зображенні яскравими областями, а позитивні – темними. Вплив електростатичного поля мінімізується попереднім прискоренням пучка SE у полі порядку кількох сотень вольт на міліметр довжини поверхні. Це дає можливість вимірювання локального потенціалу у високому діапазоні геометричному та напруг за допомогою електронного спектрометра. Завдяки низькій енергії виходу на траєкторії пучків SE також впливають магнітні поля феромагнітних доменів, причому кутове розсіювання створює магнітний контраст.

2.3. Використання методу низькотемпературної сорбції азоту для дослідження морфології нанорозмірних матеріалів

Метод адсорбції/десорбції азоту здійснювали аналізуючи ізотерми адсорбції-десорбції, отримані використовуючи сорбометр NOVA Quantachrome 2200e (рис.2.3.1).

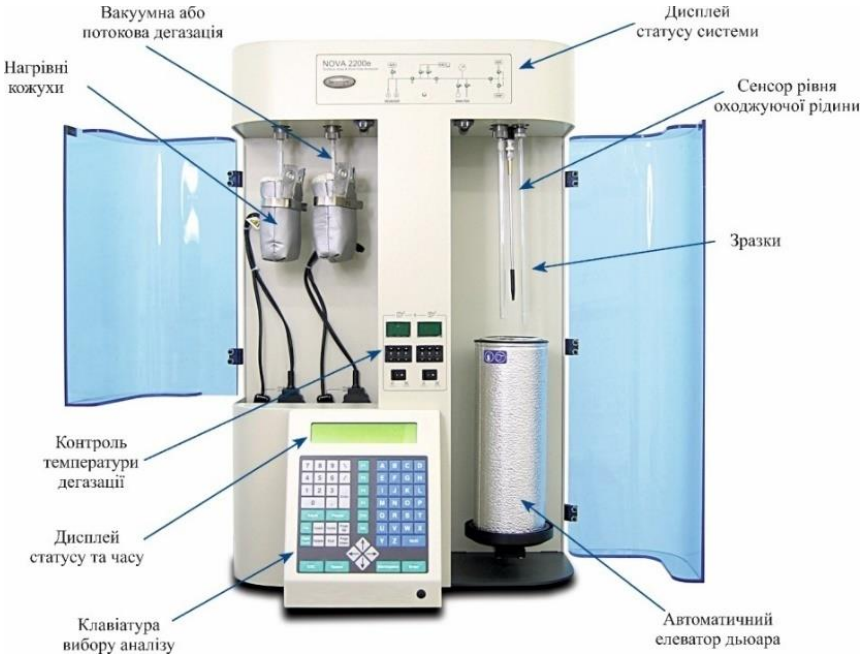


Рис. 2.3.1. Сорбометр NOVAQuantachrome 2200e.

Здійснення аналізу експериментально отриманих ізотерм адсорбції грунтувався на класифікації ізотерм сорбції IUPAC (опублікувана у 1985 році) [120]. Дана класифікація IUPAC представлена на рисунку 2.3.2.

Ізотерма I типу є увігнутою до горизонтальної осі відносного тиску P/P_0, а адсорбована кількість прямує до граничного значення $P/P_0 \rightarrow$. Ізотерми I типу отримують, коли адсорбція є обмеженою мінімум кількома молекулярними шарами. Даний стан виникає під час хемосорбції, при якій використання асимптотичного підходу до граничної кількості вказує на те, що всі області поверхні зайняті. При фізичній адсорбції на мікропористих матеріалах, отримані ізотерми сорбції часто характеризуються типом I. Тому стрімкий підйом, як результат заповнення мікропор,

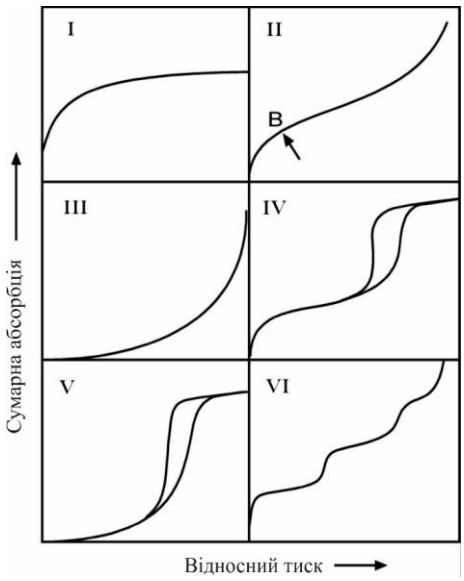


Рис.2.3.2. Класифікація ізотерм сорбції IUPAC.

можна спостерігати при низькому тиску, внаслідок високого значення потенціалу адсорбції та дуже малого значення ширини пори. Лімітоване сорбування регулюється не внутрішньою поверхнею, а об'ємом мікропори.

При непопористому або макропористому адсорбенті, як правило, отримують ізотерми сорбції II типу. Це зумовлено тим, що в даних типах адсорбентів може існувати моно-багатошарова адсорбція. Даний тип сорбції характеризується точкою перегину ізотерми - точкою B, яка вказує на те, що покриття моношару припинено і розпочинається багатошарова адсорбція.

Ізотерма оборотного III типу є випуклою по горизонтальній осі P/P_0 вздовж усього її діапазону, тому прояви точки B відсутні. Це є свідченням слабкого характеру взаємодії адсорбат-адсорбент, а також значного впливу адсорбат-адсорбат взаємодії. Ізотерми такого типу не носять загальний характер.

Ізотерми типу IV отримують при адсорбції на мезопористих матеріалах. Даний тип ізотерм володіє петлею гістерезису, що зумовлена виникненням конденсації пор. Обмежена сорбція в діапазоні високих значень відносного тиску P/P_0 спричиняє появу плато ізотерми, що вказує на повне заповнення пор. Початкову частину ізотерми IV типу можна охарактеризувати моно-багатошаровим типом адсорбції, як і ізотерму II типу.

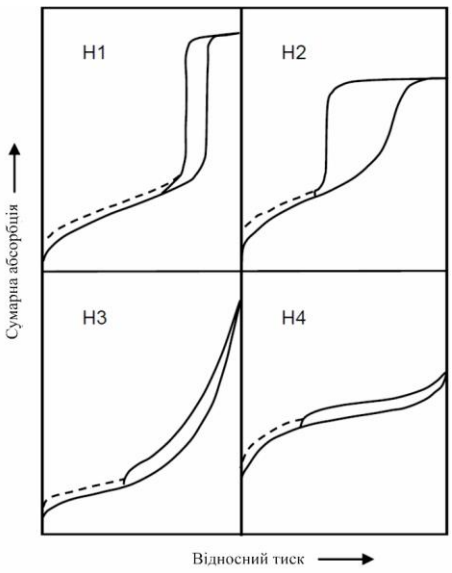


Рис. 2.3.3. Класифікація IUPAC петлі гістерезису.

Ізотерми V типу демонструють гістерезис та конденсацію пор. Однак, на відміну від ізотерми IV типу, початкова ділянка ізотерми V типу є пов'язаною з ізотермами сорбції III типу. Це означає, що взаємодія між адсорбатом та адсорбентом є відносно слабкою.

Ізотерма сорбції типу VI є особливим випадком - ступінчаста багатошарова адсорбція на рівномірній непористій поверхні [169]. Різкість кроків є залежною від ступеня однорідності поверхні адсорбента, температури адсорбції та самої адсорбції. Форма петлі гістерезису та текстура мезопористого адсорбенту корелюють між собою. Класифікація IUPAC [170] петель гістерезису представлена на рисунку 2.3.3. Відповідно до цієї класифікації, петля гістерезису типу H1, в основному, є характерною для пористих матеріалів, які складаються з чітких каналів пор у формі циліндрів або агломератів однорідних сфер. Виявлено, що матеріали, для який є характерним гістерезис H2, часто є невпорядкованими з недостатньо визначеним розподілом пор за розмірами. Гістерезис типу H3 є притаманним для ізотерм, що не виявляють граничної адсорбції при високих значеннях відносного тиску P/P_0. Ізотерми з таким типом гістерезису притаманні для адсорбції на нетвердих агломератах частинок у формі пластин, що є причиною утворення щілиноподібних пор. Вітка десорбції для ізотерми з гістерезисом типу H3 характеризується також стрімкою областю. Ця область пов'язана із замиканням петлі гістерезису внаслідок, так званого, ефекту міцності на розрив. Для азоту це явище спостерігається при температурі 77 К при значенні відносного тиску в діапазоні від 0,4 до 0,45. Як і у попередньому випадку, петлі типу H4 також є характерними для адсорбентів з вузькими порами, але при цьому також враховують область мікропор.

На рис. 2.3.3 штриховими лініями позначено гістерезис низького тиску, який може бути пов'язаний зі збільшенням пор або з необоротною адсорбцією молекул в порах з ширино., близькою до ширини адсорбційної молекули. Хемосорбція також призводить до отримання петель гістерезису такого ж типу. Інтерпретація ізотерми сорбції азоту, яка виявляє гістерезис низького тиску, є складною, тому точний аналіз розподілу пор за розмірами є неможливим.

Метод Бранауера, Еммета і Теллера (BET) [171] дозволяє обчислити значення питомої площі поверхні, аналізуючи ізотерми адсорбції і застосувавши рівняння [172]:

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

де W – маса адсорбованого газу, P/P_0, - відносний тиск, а W_m – маса адсорбату, що моношарово покриває поверхню. C – константа BET, яка визначається енергією адсорбції у першому адсорбованому шарі [173]. Значення цієї константи залежить від величини взаємодії адсорбент /адсорбат. У основі аналізу лежить апроксимація залежності $1/W\left((P_0/P)-1\right)$. Розрахунок значення площі поверхні грунтується на тому, що тотальна площа поверхні зразка S_t: $S_t = \frac{W_m N A_{CS}}{M}$, де A_{CS} - площа перерізу молекули адсорбату, N – стала Авогадро, а M – молярна маса адсорбату. Найбільш використовуваним газом-адсорбатом є азот через те, що для більшості твердих поверхонь він характеризується проміжними значеннями константи C (50-250), що означає відсутність локальної адсорбції [174] A_{CS} для азоту становить 16,2 Å.

Згідно із класифікацією IUPAC пори в матеріалах, залежно від розмірів їх діаметра, поділяються на: мікропори (<2 нм), мезопори (<2-50 нм) і макропори (<50 нм) [175].

Об’єм і середній радіус пор

Загальний об’єм пор можна знайти, знаючи кількість пор, що адсорбовані при відносному тиску, значення якого є близьким до одиниці, припустивши, що ці пори потім заповнять рідким адсорбатом. Якщо тверде тіло не має макропор, то форма ізотерми адсорбції-десорбції залишається майже горизонтальною у діапазоні відносного тиску P/P_0, що наближається до одиниці і об'єм пор можна легко визначити. Однак із присутністю макропор ізотерма різко зростає поблизу $\frac{P}{P_0} = 1$, і у межах макропор великих розмірів може спостерігатися істотно

вертикальний підйом. В такому випадку граничну адсорбцію можна ідентифікувати із загальним об'ємом пор. Це передбачає точний контроль температури зразка. Об'єм рідкого азоту (V_{liq}), який міститься у порах, можна виразити через об'єм адсорбованого азоту (V_{ads}) (2.3.2).

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

де P_a та T –тиск і температура оточуючого середовища відповідно, V_m – молярний об'єм рідкого адсорбату (для азоту V_m=34,7 см^3/моль).

Позаяк пори, які не будуть заповнені при значенні відносного тиску <1 відіграють дуже мале значення при обчисленні загального об'єму пор і площу поверхні зразка, значення середнього розміру пор можна оцінити із величини об'єму пор. Наприклад, якщо припустити, що пора має форму циліндра (гістерезис типу H1), середній радіус пори r_p запишеться:

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

де V_{liq} - об'єм адсорбованого азоту (2.3.3), а S – площа поверхні BET. Для пор з іншою геометрією необхідне знання форми гістерезису ізотерми адсорбції/десорбції.

Розподіл мезопор за їх розмірами

Розподілом пор за розмірами називається розподіл об'єму пор відносно розміру пор. Для того, щоб оцінити розподіл пор адсорбента за розмірами доцільніше аналізувати ізотерму десорбції, ніж ізотерму адсорбції. На вітці десорбції ізотерми сорбції при такому ж об'ємі газу характерним є нижчий відносний тиск, що спричиняє зниження значення вільної енергії, що є свідченням наближення ізотерми десорбції до термодинамічної стійкості. Проте у ряді випадків, наприклад, для матеріалів з гістерезисом типу H2, для визначення розмірів пор рекомендується використовувати ізотерму адсорбції.

Обчислення розмірів мезопор здійснюються із припущенням, що пори характеризуються циліндричною геометрією використовуючи рівняння Кельвіна [176] (2.3.4):

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

де γ –поверхневий натяг азоту при температурі кипіння (8,85 ерг/см^2 при 77 К), R – універсальна газова стала (8,314·10^7 ерг/град/моль); V_m – значення молярного об'єму для рідкого азоту (34,7 см^3/моль); P/P_0 – відносний тиск азоту; T – температура кипіння азоту (77 К); r_K – значення радіуса Кельвіна для пори.

Рівняння (2.3.4) можна переписати, використавши відповідні константи для азоту [177]:

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

Радіус Кельвіна пори r_K – це радіус, у якому конденсація проходить при відносному тиску P/P_0. В зв’язку з тим, що значення r_K не буде фактичним радіусом пори (до конденсації частина пари уже була адсорбована на стінках і навпаки, коли відбувається випаровування, при десорбції на стінках залишається адсорбований шар), його можна знайти за формулою.:

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

де t – товщина шару адсорбції. Статистичний параметр tможна виразити у вигляді 3,54 (V_{ads}/V_m), де 3,54 Å – товщина одномолекулярного шару азоту, а V_{ads}/V_m – відношення об’єму азоту, що адсорбувався при певному відносному тиску, до об’єму, що адсорбувався під час заповнення моношару для непористого тіла із таким же складом, що й пористий зразок. Де Бур запропонував зручніший метод знаходження t (2.3.7):

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

Метод Барретта, Джойнера й Галенди (BJH)

Припустимо, що початковий відносний тиск (P/P_0) є близьким до одиниці, всі пори будуть заповнені рідиною. Найбільша пора з радіусом r_{p1} має адсорбований шар молекул азоту з товщиною t_1, всередині якої знаходиться внутрішній капіляр радіуса r_K, із якого відбувається випаровування при спаді P/P_0. Відношення між об'ємом пор V_{p1} і об'ємом внутрішнього капіляра V_K:

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

При зниженні відносного тиску від $(P/P_0)_1$ до $(P/P_0)_2$, об'єм V_1 буде десорбуватись з поверхні. Об'єм рідини V_1 є конденсатом із найбільшої пори і зменшенням товщини адсорбованого шару цього конденсату на Δt_1. Середня зміна товщини - $\Delta t_1/2$, тому об'єм пор можна виразити [178]:

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

При подальшому зниженні тиску до $(P/P_0)_3$, об'єм десорбованої рідини містить не тільки конденсат із пор великих розмірів, а також об'єм від другого фізично адсорбованого шару, який залишився в порах найбільшого розміру. Об'єм V_{p2}, що десорбований із пори меншого розміру виражається:

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

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

де A_{C1} – площа пор, з яких відбувається десорбція фізично адсорбованого газу. Врахувавши подальші кроки рівняння (2.3.11) набуде вигляду:

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

Сумування у рівнянні (2.3.11) – це сума середніх площ незаповнених пор без урахування пор, з яких рідина десорбувалась. Підставивши загальну

величину для $V_{\Delta t_2}$ в рівняння (2.3.11), отримаємо вираз, що дозволяє обчислити об'єм пор для різних відносних тисків.

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

Потрібно врахувати, що площа (A_C) для порожньої пори не є сталою і змінюється з кожним P/P_0. Площа кожної пори A_P є сталою і, врахувавши циліндричну форму пори, її можна обчислити:

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

Для кожного декремента P/P_0 можна обчислити $\sum A_{Cj}$ від A_P - метод BJH [178].

Вважають, що усі пори, що не містять конденсату при зменшенні відносного тиску, володіють середнім радіусом $\overline{r_P}$, обчисленим з рівняння Кельвіна (2.3.5) на верхньому й нижньому значеннях P/P_0 на етапі десорбції. Середній радіус капіляра можна знайти:

$$\overline{r_c} = \overline{r_P} - \overline{t_r} \qquad (2.3.14)$$

$\overline{t_r}$ – товщина адсорбованого шару при зменшенні поточного тиску та середньому радіусі.

Терм «*c*»:

$$c = \frac{\overline{r_c}}{\overline{r_p}} = \frac{\overline{r_p} - \overline{t_r}}{\overline{r_p}} \qquad (2.3.15)$$

Рівняння (2.3.13) і (2.3.15) використовують для обчислення розподілу пор за розмірами.

Процес сорбування газу

Перед здійсненням експериментів із сорбції газу, тверді поверхні повинні очищають від забруднюючих речовин, таких як, наприклад, вода та масло. Для того, щоб очистити поверхню зразка твердої речовини, його розміщують у

скляній комірці та нагрівають її у вакуумі або потоці газу. На рис 2.3.4,а зображено вигляд твердих частинок з порами різного розміру і форми після попередньої обробки [179].

Після того, як поверхню очистили, зразок за допомогою зовнішньої ванни витримується до сталої температури. Після цього малу кількість газу (адсорбату) поетапно впускають в камеру з евакуацією. Молекули газу, що осідають на поверхню твердого тіла (адсорбент), адсорбуються нею і мають тенденцію до утворення тонкого шару, який осягає всю поверхню адсорбента (рис.2.3.4,б). Якщо кількість адсорбованих молекул N_m помножити на площу поперечного перерізу молекули адсорбату, то отримаємо площу поверхні зразка.

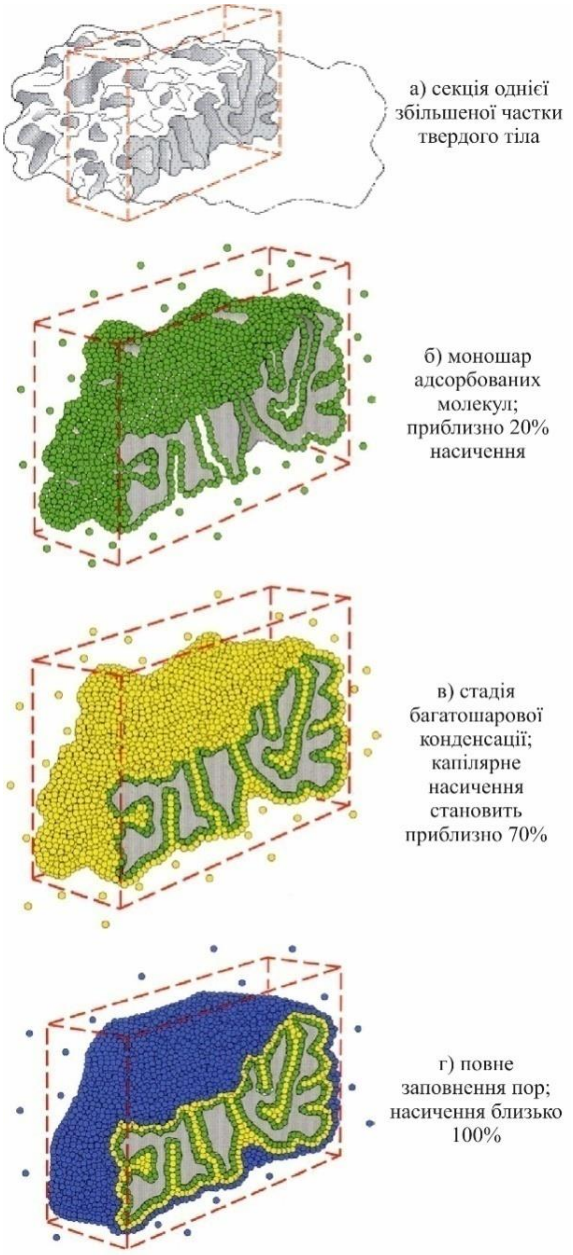


Рис. 2.3.4.Процес сорбування газу.

Знаючи значення густини адсорбату, можна обчислити об'єм, який він заповнює, і, отже, загальний обсяг пор зразкаматеріалу.

Подальше «накопичення» молекул адсорбата за межами моношару спричиняє поступове укладання декількох шарів. Формування адсорбованих шарів відбувається одночасно із капілярною конденсацією (рис. 2.3.4,в). Процес капілярної конденсації можна описати рівнянням Кельвіна, за допомогою якого можна кількісно визначити

пропорційність між залишковим тиском газу та розмірами капілярів, які здатні конденсувати газ.

За допомогою методу BJH чи точнішої моделі теорії функціонала густини (DFT) можна обчислити значення розмірів пор від рівноважного газу. Експериментально отримані ізотерми залежності об'єму адсорбованого газу від відносного тиску (при рівновазі) трансформуються у кумулятивні чи диференціальні розподіли пор.

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

2.4. Метод імпедансної спектроскопії гібридних електрохімічних систем

Метод імпедансної спектроскопії грунтується на класичному методі передаткових функцій, що є видозміненими відповідно до специфіки об’єктів досліджень, у даному випадку - електрохімічних систем. Його суть полягає у тому, що систему збуджують сигналом синусоїдального типу і водночас вимірюють сигнал відклику, що є викликаний ним на виході.



Рис. 2.4.1. Схеми електрохімічного імпедансу: еквівалентна (а) та розподілена схеми постійного типу (б).

Для лінійної системи сигнал на виході має таку ж саму частоту, що й на вході, проте відрізняється за амплітудою і фазою. Відношення між вхідним та

вихідним сигналами є ключовим у визначенні комплексного коефіцієнта передачі системи для певної частоти [180].

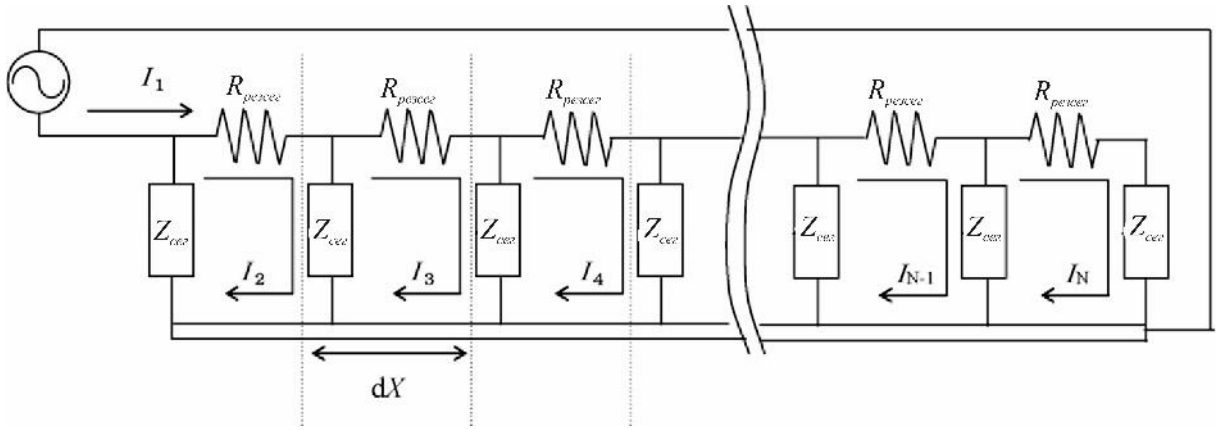


Рис. 2.4.2. Розподілена схема постійного типу.

Схеми блокування імпедансу, який виключає фарадеївський процес, представлено на рис. 2.4.1. Схему еквівалентного типу можна виразити як серію опорів і ємностей (рис. 2.4.2). Імпеданс еквівалентної схеми (а) можна описати кривою, що паралельна до уявної осі комплексної площини. Опір $R_{рез}$ є реальною частиною, а уявна частина зі збільшенням частоти прямує до нуля.

Імпеданс розподіленої схеми постійного типу (б) має форму, схожу до форми еквівалентної схеми (а) у діапазоні низьких частот й описується траєкторією під кутом 45° до реальної осі у діапазоні високих. Причиною цього є неоднорідність струму розподілу на електроді у діа-

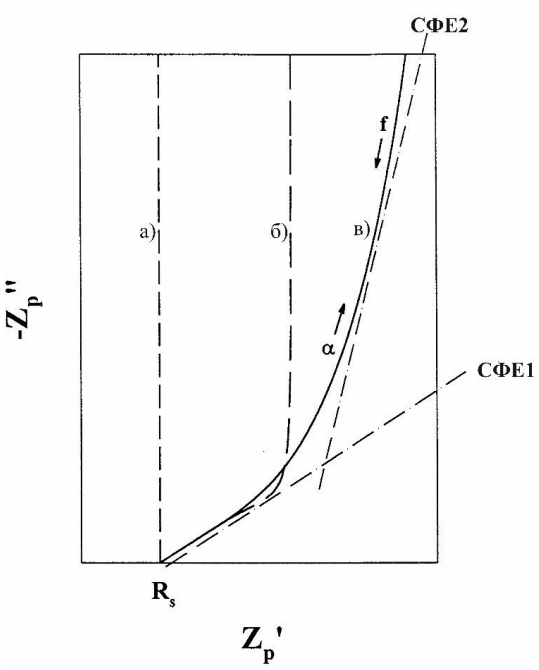


Рис. 2.4.3.Імпеданси Найквіста із врахуванням різних дисперсій частоти: для ідеальної ємнісної поведінки звичайних електродів (а), для розсіювання в порах одного розміру (б), для розсіювання в порах різного розміру (в) [184].

пазоні високих частот [181].

При заданому потенціалі на межі електроду та електроліту утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ). При відсутності процесів Фарадея поверхням притаманна ідеальна ємнісна поведінка:

$$Z(\omega) = 1/(j\omega C_d) \qquad (2.4.1)$$

Тут ємність ПЕШ C_d не є залежною від частоти. Ідеальну поведінку продемонстрували, як вертикальну лінію імпедансу Найквіста (рис. 2.4.3, крива а). Проте це є справедливим лише для рідкого електроду із ртуті, а щодо імпедансу більшості твердих електродів – існує відхилення від чистої ємнісної поведінки [182].

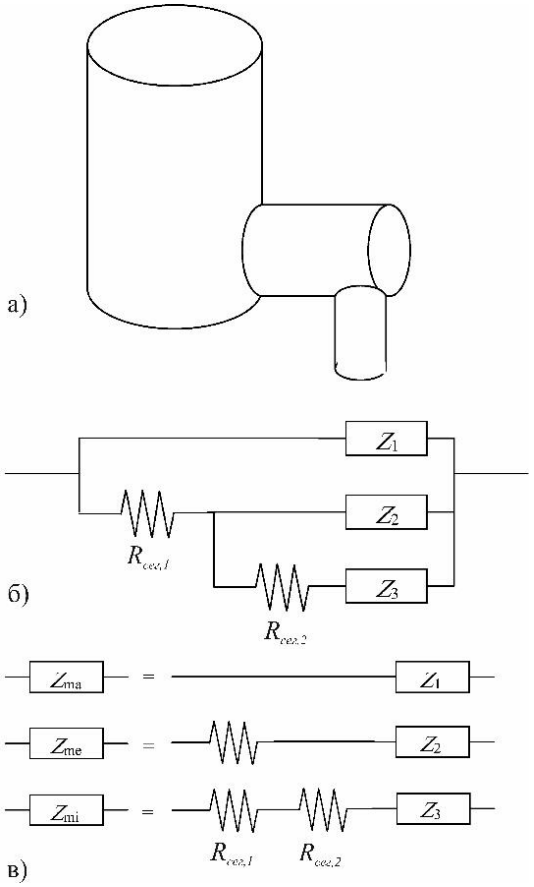


Рис. 2.4.4.Концептуальна модель для електроду (а), еквівалентна схема для електроду (б) і спрощена еквівалентна схема електроду з повторюваною пористою структурою (в).

Для опису неідеальності або дисперсії частоти використовують емпірично розподілений сталий фазовий елемент (СФЕ), що визначається за формулою:

$$Z(\omega) = M_0(j\omega)^{-\varphi} \qquad (2.4.2)$$

в якій експонента СФЕ φ асоціюється зі ступенем неідеальності. При $\varphi = 1$ і $M_0 = 1/C_d$, рівняння (2.4.1) показує ідеальну ємнісну поведінку. Дисперсна частота спричиняє нахил лінії. Фазовий кут цієї лінії до імпедансу Найквіста становить $-(\pi/2)\varphi$. Елемент СФЕ - результат різних видів частотної дисперсії, геометричних факторів, дифузії у дифузійно-обмеженій системі [183,184], дуже повільних процесів, наприклад, реконструкція поверхні чи адсорбція аніонів

[185], кристалографічна неоднорідність [186, 187]. На рис. 2.4.3 крива *б* описана на високих частотах СФЕ1 та має на низьких частотахідеальну ємність, тоді як криву *с* можна на високих частотах апроксимувати СФЕ1 і на низьких частотах збігається із СФЕ2.

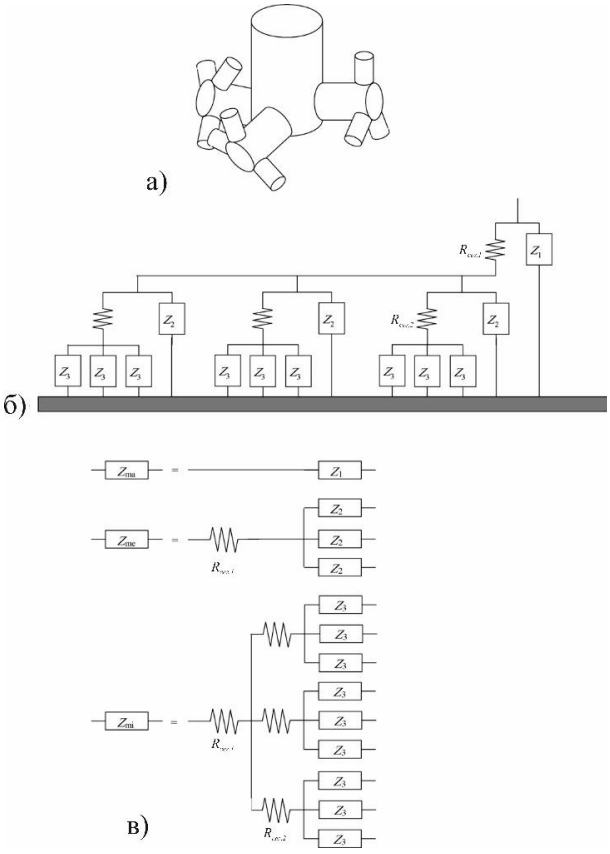


Рис. 2.4.5. концептуальна модель (а) таеквівалентна схема для електрода (б), а також спрощена еквівалентна схема електродаіз повторюваною гілкуватою пористою структурою (в)

Можна запропонувати наступну модель електрода з повторюваною структурою для того, щоб виразити фрактальну структуру пористого матеріалу. Одну пору імітують циліндричною структурою, а фрактальну виражають моделлю електродів із повторюваною структурою, як показано на рис.2.4.4,а. Друга пора розміщена у нижній частині першої пори, а третя – розміщена знизу:

$$R_{\text{сег},m} = \sum_{n=1}^{N} R_{\text{резсег},m} \qquad (2.4.3)$$

$R_{\text{резсег},m}$ виражає опірність розчину на один сегмент m-ої пори. Сумарний імпеданс пористого електрода із повторюваною структурою $Z_{\text{сум}}$ виражають як:

$$\frac{1}{Z_{\text{сум}}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{R_{\text{сег},1} + 1/\Big((1/Z_2) + \big(1/R_{\text{сег},2} + Z_3\big)\Big)} \qquad (2.4.4)$$

Еквівалентні схеми трьох пор представлено на рис. 2.4.4,в. Імпеданс макропори Z_{ma} ідентичний імпедансу Z_1 первинної пори.

$$Z_{ma} = Z_1 \qquad (2.4.5)$$

Імпедансом мезопори Z_{me} є сума $R_{\text{сег},1}$ і Z_2.

$$Z_{me} = Z_2 + R_{\text{сег},1} \quad (2.4.6)$$

Окрім того, імпеданс мікропори Z_{mi} є сумою $R_{\text{сег},1}$, $R_{\text{сег},2}$ і Z_3.

$$Z_{mi} = Z_3 + R_{\text{сег},1} + R_{\text{сег},2} \quad (2.4.7)$$

Порядковий номер мезопори відносно макропор позначають b_1, а мікропор відносно мезопори – b_2. Якщо b_1 або b_2 більший, ніж одиниця, $Z_{\text{сум}}$ виражають рівнянням:

$$\frac{1}{Z_{\text{сум}}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{R_{\text{сег},1} + 1/\Big(b_1/\Big((1/Z_2) + \big(1/\big(R_{\text{сег},2} + b_2 Z_3\big)\big)\Big)\Big)} \quad (2.4.8)$$

I

$$Z_{ma} = Z_1 \quad (2.4.9)$$

$$Z_{me} = R_{\text{сег},1} + \frac{Z_2}{b_1} \quad (2.4.10)$$

$$Z_{mi} = R_{\text{сег},1} + \frac{R_{\text{сег},2} + Z_3/b_2}{b_1} \quad (2.4.11)$$

На рис. 2.4.5,а,б. схематично зображено електродну модель пористої розгалуженої структури з $b = 3$ й її еквівалентної схеми. Цій моделі притаманна структура, у якій три мікропори розміщені на поверхні однієї макропори, а, відповідно, три макропори розташовані на поверхні однієї мезопори. На рисунку 2.4.5,в представлено еквівалентні схеми усіх трьох видів пор.

2.5. Окисно-відновні реакції, що відбуваються на границі розділу електроліт / приповерхневий шар матеріалу

Для розробки електрохімічних фотоелектричних елементів першочерговим є розуміння зв'язку між електролітом та рівнем енергії напівпровідника. На рисунку 2.5.1 представлено діаграму енергетичного рівня для напівпровідника *n*-типу та окисно-відновної пари у розчині електроліту. Напівпровіднику притаманні валентна (*VB)* та провідникова (*CB)* зони, енергетична зона (E_G) та

рівень Фермі (E_F), що характеризує енергію, при якій імовірність зайнятості електронного стану рівна 0,5. Ці зони залежать від напівпровідникового потенціалу, φ, який змінюється як $e\varphi$, де e – заряд електрона.

Завдяки донорам (Red) та акцепторам (Ox) у розчині виникають енергетичні рівні для речовин, що беруть участь у редокс реакціях:

$$Ox + e^- \leftrightarrow Red \qquad (2.5.1)$$

Зайнятість (Red) та вакантність (Ox) станів впливають на їх енергію. Позаяк під час окисно-відновних реакцій процес обміну молекулами розчинника між об'ємним електролітом та координаційною сферою є динамічним, це сприяє розмиванню діапазону енергій. Густину окисно-відновних станів можна описати у межах окремих розподілів Гауса (рис. 2.5.1,а).

При контакті напівпровідника n-типу та окисно-відновної пари за умови, що E_F має вищу енергію, порівняно з $E_{F(redox)}$, рівноваги можна досягнути передачею електронів від напівпровідника до Ox таким чином, що рівні Фермі обох етапів є рівними (рис 2.5.1,б). Це має позитивний вплив на заряд напівпровідника. Область просторового заряду (дифузійний заряд в напівпровіднику) вирівнюється із зарядом в електроліті через те, що густина носіїв у напівпровіднику є набагато нижчою, ніж у розчині. При використанні потенціостату штучна зміна напруги напівпровідника, сприяє розділенню рівнів напівпровідникової й окисно-відновної пари Фермі. Це зумовлює зміну рівня вигину смуги залежно від прикладеної напруги, як наслідок виснаження електронів у напівпровіднику. За умови, що значення прикладеної напруги є таким, при якому не спостерігається вигин смуги чи відбувається виснаження заряду (рис. 2.5.1,в), напівпровідник перебуває у потенціалі плоскої зони V_{fb}.

При виконанні умов, що показані на рис. 2.5.1,а, де $E_F > E_{F(redox)}$, для знаходження потенціалу плоскої зони напівпровідника використовують

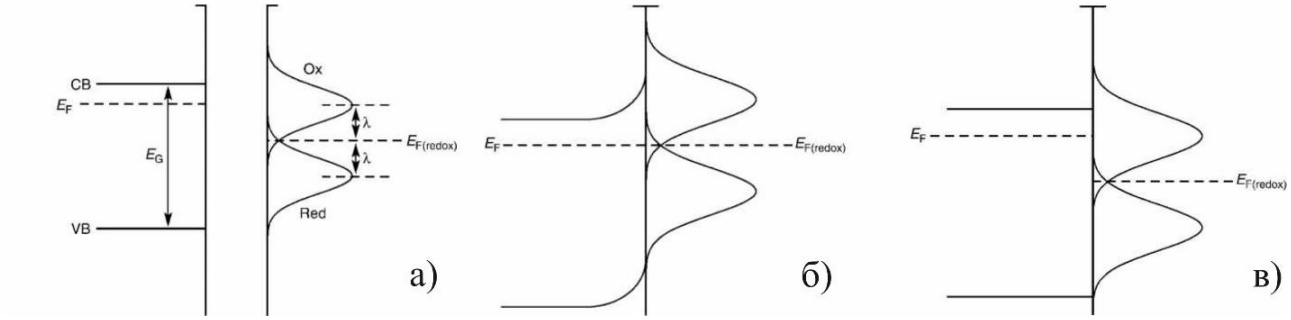


Рис. 2.5.1.Схема напівпровідника *n*-типу (а). Вона показує СВ і VB, енергію між ними (E_G), рівень Фермі (E_F) й окисно-відновні стани у розчині (*Ox* та *Red*), з відповідним значенням рівня Фермі ($E_{F(redox)}$) та енергії реорганізації розчинника (λ). електронний баланс між окисно-відновними та напівпровідниковими парами *n*-типу у розчині (б). Стан, при якому напівпровідник є на потенціалі плоскої зони V_{fb} (в).

рівняння Мотта-Шотткі. Щоб отримати це рівняння використовують одновимірне рівняння Пуассона, яке описує зв'язок між різницею фазових потенціалів φ та густиною заряду,

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \qquad (2.5.2)$$

Тут ρ - густина заряду у точці, що знаходиться від поверхні напівпровідника на відстані x, ε_0 – діелектрична сталата ε – діелектрична проникність напівпровідника. Рівняння Пуассона перетворюють у рівняння Мотта-Шотткі:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D}\left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e}\right) \qquad (2.5.3)$$

за допомогою закону Гауса для електричного поля, що зосереджене на межі заряду, який знаходиться у цій області й розподілу Больцмана, що стосується опису електронного розподілу у області просторового заряду. У цьому рівнянні C та A - міжфазна ємність і площа, відповідно, N_D - кількість донорів, V – значення прикладеної напруги, k_B –константа Больцмана, T – абсолютна

температура, *e* – значення заряду електрона. Тож графік з координатними осями $1/C^2$ та *V* має мати вигляд прямої лінії, за допомогою якої V_{fb} визначають з перетину цією прямою осі *V*. Кількість донорів N_D знаходять з нахилу, знаючи значення ε та *A*.

Автори [188] описали, як визначити ділянку Мотта-Шотткі для структури ZnO, який поміщено в електроліт $7 \times 10^{-4} MK_3[Fe(CN)_6]$ (*1M KCl*). Характерний результат електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIC) представлено на рис 2.5.2.

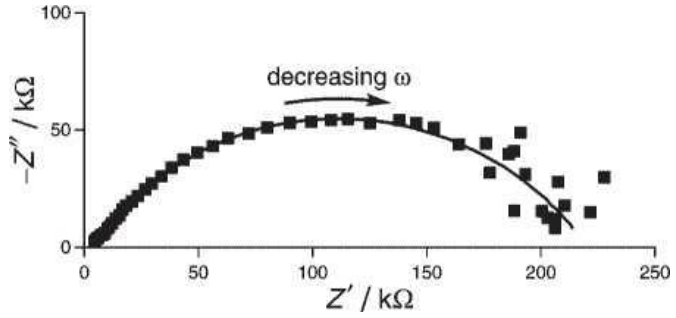


Рис. 2.5.2. Характерне представлення структури ZnO, який поміщено в електроліт $7 \times 10^{-4} MK_3[Fe(CN)_6]$ (*1M KCl*) (прикладена напруга +0,8 В).

Перша помітна особливість - це напівкругла поведінка зі зміною частоти. Інтерпретація отриманих даних EIC проводилася із врахуванням імовірних фарадеївських та нефарадеївьких процесів, що можуть протікати на поверхні *ZnO*, із прив'язкою до схеми Рендлса (рис. 2.5.3).

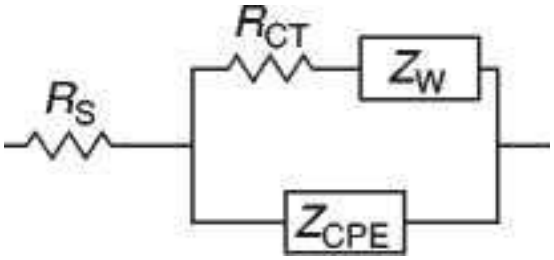


Рис. 2.5.3. Модифікована схема Рендлса, яку використовують для моделювання поверхні розділу електродів *ZnO*.

Для елемента сталої фази CPE у колі змінного струму імпеданс Z_{CPE} рівний

$$Z_{CPE} = \sigma\omega^{-m}\left[cos\left(\frac{m\pi}{2}\right) - jsin\left(\frac{m\pi}{2}\right)\right] \qquad (2.5.4)$$

де σ – електрична провідність CPE, ω – кутова частота ($\omega = 2\pi$а), m – показник CPE, значення якого знаходиться у межах $0 \leq m \leq 1$, а $j = \sqrt{-1}$. При $m = 1$ Z_{CPE} є ідеальним конденсатором, а Z_C, R_{CT} та Z_{CPE} розташовані паралельно один до одного, бо вони є альтернативними шляхами розташування заряду на поверхні електрода. До R_{CT} враховано також імпеданс Варбурга Z_W, що включає дифузію електричноактивних частинок до електрода, що, у свою чергу, робить найбільший внесок при низьких частотах. Значення імпедансу Варбурга Z_W таке ж, як і Z_{CPE}, але зі значенням $m = 0{,}5$ у рівнянні 2.5.4. Останньою компонентою є опір R_S, який призводить до падіння напруги в електроліті через внаслідок протікання струму між поверхнею електрода з матеріалу *ZnO* та порівняльного електрода. Отримані дані EIC, що зібрані у цій роботі, моделювали методом складної нелінійної регресії найменших квадратів [189,190] з використанням загального імпедансу модифікованої схеми Рендлса (рис. 2.5.3). Значення міжфазової ємності обчислювали із отриманих параметрів.

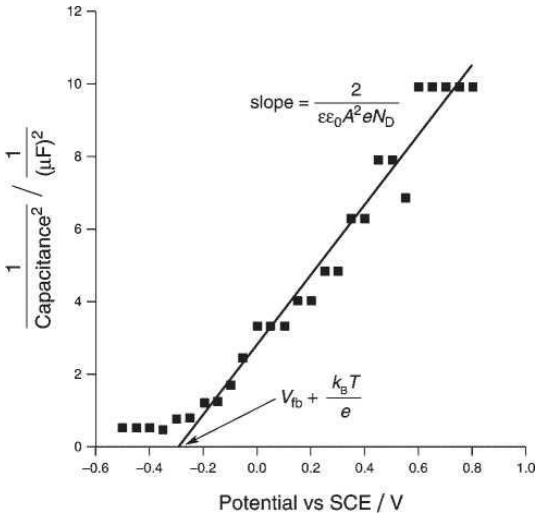


Рис. 2.5.4. Графік Мотта-Шотткі для ZnO в $7 \times 10^{-4} M K_3[Fe(CN)_6]$ (*1M KCl*).

Щоб встановити ділянку Мотта-Шотткі значення міжфазової ємності C визначають безпосередньо зі значення електричної провідності σ (рівняння 2.5.4) при $m = 1$. Проте m є значно меншим від одиниці у всьому діапазоні напруг, який, імовірно, є спричиненим поверхневою неоднорідністю. Тим не менше, m був сталим і мав середнє значення $0{,}57 \pm 0{,}02$ у всьому діапазоні напруг. Для визначення N_D із формули Мотта-Шотткі (нахил на рис. 2.5.4), Моррісон [191] використовував значення діелектричної проникності 8,5 для цієї системи. Тоді із нахилу ділянки Мотта-Шотткі отримується, що $N_D = 2{\times}10^{24}$ м$^{-3}$.

Це можна порівняти із раніше повідомленими значеннями (6×10^{24} м$^{-3}$ [191]). Є імовірним, що відхилення, яке пов'язане із дією поверхневих станів в полікристалічному електроді при захопленні носіїв і позбавленні їх рухливості.

Вимірювання величини ємності електродів залежно від прикладеного потенціалу з подальшим аналізом Мотта-Шотткі дозволяє проводити дослідження електронних властивостей отриманих матеріалів.

2.6. Формування електродів та гібридних електрохімічних систем

Найпоширеніша конфігурація для функціонування динамічних електрохімічних систем – використання трьох електродів (3Е): робочого (досліджуваного) електрода, допоміжного чи опорного електрода (анода) та порівняльного (еталонного) електрода. Всі 3Е з'єднані з потенціастатом, що в свою чергу дає можливість контролю різниці потенціалів між допоміжним та робочим електродом. Струм, який проходить через порівняльний електрод, стає мінімальним, причому поляризація опорного електроду відсутня, що спричиняє стабільність потенціалу між опорним та робочим електродами.

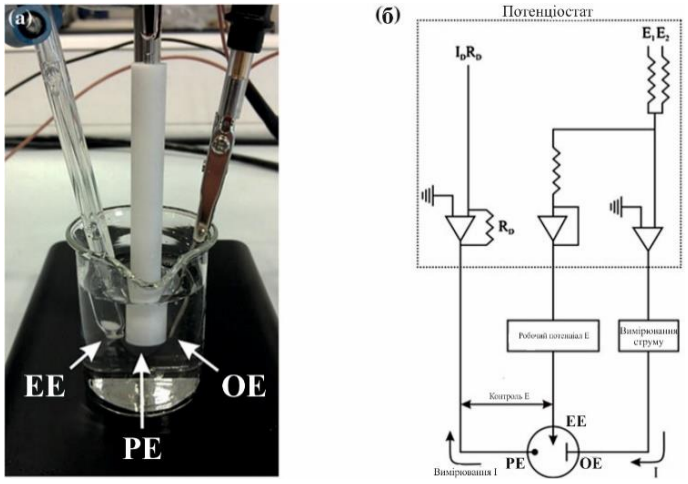


Рис. 2.6.1. Експериментальна схема 3Е комірки (а): порівняльний (еталонний) електрод (ЕЕ, насичений каломельний електрод), робочий електрод (РЕ) й анод (опорний електрод) (ОЕ, платинова дротина), поміщений в електроліт; електронна схема, еквівалентна електрохімічній комірці (б).

Типова експериментальна установка, у якій використовують три електроди, представлена на рис. 2.6.1. *Ag/AgCl* використовують у якості еталонного електрода. Щодо анода, то він має бути нереакційним із високим значенням питомої площі поверхні, наприклад, як у платини, а щодо робочого, то він повинен характеризуватися великою кількістю конфігурацій та композицій [192].

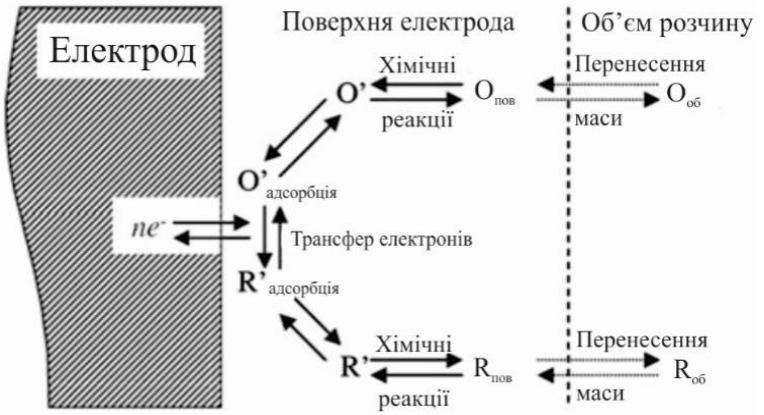


Рис. 2.6.2.Схема електрохімічної реакції.

Електрохімічна реакція, яка відбувається на РЕ представлена на рисунку 2.6.2. Цей процес доводить факт залежності спостережуваного електродного струму від переносу маси, адсорбції/десорбції, хімічних реакцій і гетерогенної сталої швидкості переносу електронів. Досліджуваний електрод занурюють в електроліт, який містить досліджувані електрично активні речовини та електролітну сіль, що сприяє досягненню необхідного значення провідності.

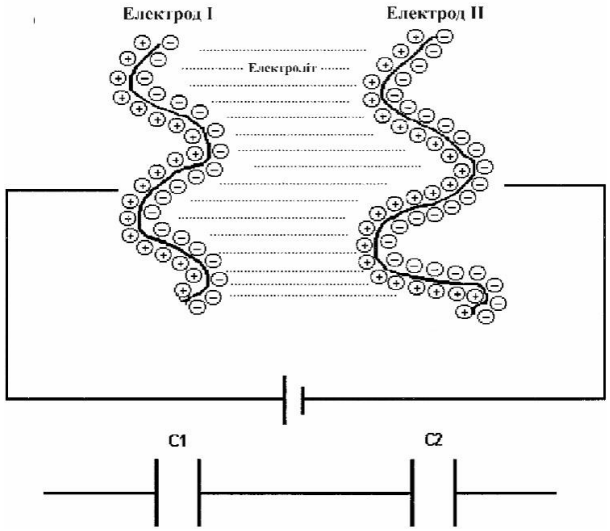


Рис. 2.6.3. Двоелектродна електрохімічна система і її еквівалентна схема.

На рис. 2.6.3 представлено подвійний шар електродів, який використовують у двоелектродній системі (2E), яка є двошаровим суперконденсаторним пристроєм, і його еквівалентну схему [193].

Нехай маса кожного окремого електрода m:

$$C_1 = C_2 = C \qquad (2.6.1)$$

Значення ємності двоелектродної системи шукають за формулою:

$$C_{2E} = \frac{1}{2}C \qquad (2.6.2)$$

Питому ємність можна виразити:

$$C_{\text{пит}-2E} = \frac{C_{2E}}{2m} = \frac{1}{4}\left(\frac{C}{m}\right) \qquad (2.6.3)$$

Проте для триелектродної системи вимірювана ємність

$$C_{3E} = C \qquad (2.6.4),$$

а також питома ємність

$$C_{\text{пит}-2E} = \frac{C_{2E}}{m} = \frac{C}{m} \qquad (2.6.5)$$

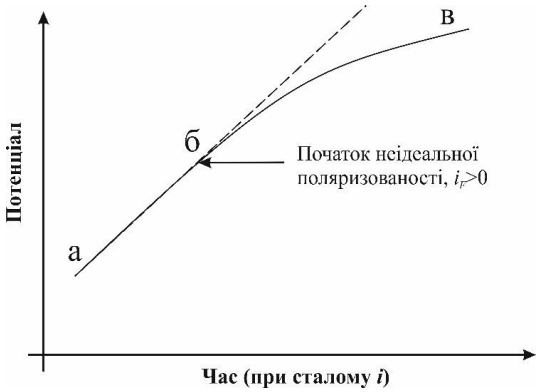


Рис. 2.6.4. Криві ЦВА для оборотного (а), квазіоборотного (б) та необоротного процесів переносу електронів (в).

Гальваностатичний метод передбачає побудову залежності зміни потенціалу з часом. У процесі заряджання при сталому значенні густини струму i різниця потенціалів ΔV на конденсаторних пластинах, змінюється з часом за лінійним законом, оскільки заряд, накопичується на поверхні:

$$C = \Delta q/\Delta V \qquad (2.6.6)$$

$$\Delta q = \int i dt \qquad (2.6.7)$$

$$C = \int i dt/\Delta V = i\,\Delta t/\Delta V \qquad (2.6.8)$$

за час Δt. Ця залежність виконується доти, поки поверхня електрода не стане повністю ідеально поляризованою. ΔV часто відхиляється від лінійної часової залежності при постійному струмі, позаяк крім чистого заряду ПЕШ виникає також фарадеївський. Типова схема зображена на рис. 2.6.4 [194]. На ділянці (а, б) струм накопичується у ПЕШ, однак на ділянці (б, в) у дію вступають процеси

Фарадея. Внаслідок цього ЕК продовжує накопичувати заряд і струм розділяється на дві компоненти:

$$i = C(dV/dt) + i_{\Phi} \qquad (2.6.9)$$

де $i_{\text{ПЕШ}} = C(dV/dt)$ і i_{Φ} – струм Фарадея.

Також для дослідження електродних процесів використовують методи: циклічної вольтамперометрії або потенціодинамічний [195]. У даному методі псевдоємність суперконденсатора, яка є величиною диференціальною і залежною від вольтаїчної швидкості сканування *v*, можна описати за допомогою електричного заряду.

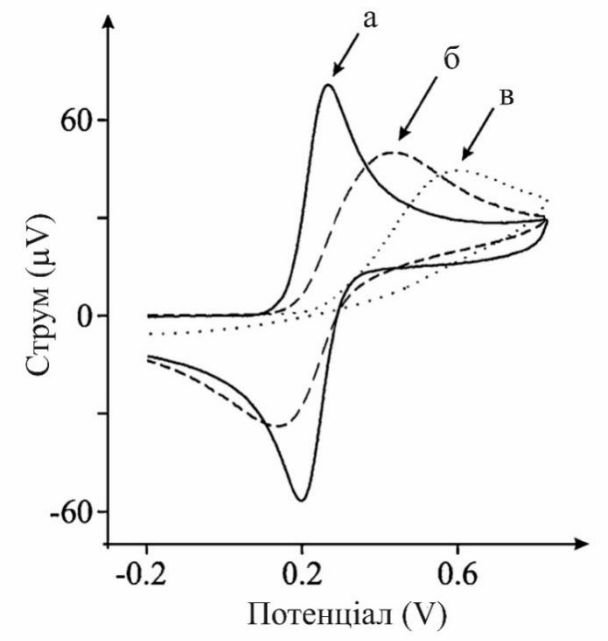


Рис. 2.6.5. Заряд / розрядна крива ЕК.

Електричний заряд ЕК можна представити у вигляді:

$$Q = \int_0^{\Delta t} I(t)dt = \frac{1}{v}\int_0^{\Delta U} I(U)dU \text{ і } v = \frac{dU}{dt} \qquad (2.6.10)$$

Інтегральна ємність - середня диференціальна ємність:

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta U} = \frac{1}{\Delta U}\int_0^{\Delta U} C(U)dU = C(U_0/2) \qquad (2.6.11)$$

Диференціальна ємність при сталій *v*:

$$C(U) = \frac{dQ}{dU} = \frac{I(U)}{v} \text{ і } I = \frac{dQ}{dt} = C\frac{dU}{dt} = Cv \qquad (2.6.12)$$

Якщо значення *C* є сталим, тоді енергія рівна $W = \frac{1}{2}\mathrm{C}(U_2^2 - U_1^2)$.

Перевагою цього методу є можливість знаходження констант формування і швидкості процесів, коефіцієнтів дифузії, механізмів реакцій і кількості перенесених електронів при окисно-відновних процесах.

Для оптимального функціонування електродів електрохімічних конденсаторів до них ставляться певні вимоги:

1. Поведінка електроду на основі вуглецю, робота якого базується на утворенні ПЕШ повинна бути максимально близькою до чисто ємнісної. Це означає те, що форма ЦВА-кривої повинна бути прямокутною, а крива гальваностатики на етапах заряд-розряду повинна носити лінійний характер.

2. Швидкість протікання окисно-відновних реакцій на електроді Фарадея є максимальною.

4. Значення провідності обох електродів повинне бути максимально високим.

5. Тривалість життєвого циклу (насамперед фарадеївського електроду) повинна бути максимальною.

6. Діапазон робочих напруг, який визначається типом окисно-відновного процесу і типом електроліту, повинен бути максимально широким.

7. У різних електролітах повинна бути електрохімічна стабільність.

8. Екологічна безпека.

9. Прийнятні значення технологічної вартості.

Під час розробки електродів гібридних суперконденсаторів потрібно враховувати водночас два параметри, які один одному суперечать: збільшення активної площі електродів, що посилює окисно-відновні реакції та підвищення електричної провідності для збільшення значення питомої потужності. Але ріст одного параметра істотно погіршує ріст іншого. З цієї причини перспективним є дослідження можливості використання нанокомпозитних матеріалів для електрода. Для компонент цих матеріалів характерним є набір необхідних властивостей (електрична провідність електрична активність, стабільність).

Отже, застосування методу аналізу дифракції Х-променів у комплексі із дослідженнями скануючої електронної дає змогу дослідити кристалічну структуру і характеристики морфології отриманих матеріалів. Також ці методи дозволяють простежити фазові перетворення у процесі синтезу, а також перетворенння при використанні термічної та ультразвукової модифікацій матеріалів.

Методика адсорбції / десорбції азоту у мікро- та мезопори (низькотемпературна порометрія) дає можливість дослідження пористої структури отриманих матеріалів, а також обчислення їх питомої площі поверхні.

Методи гальваностатичного заряд/розрядного циклювання та циклічної вольтамперометрії дають найбільш вичерпну інформацію про ємнісні й енергетичні характеристики та питомий опір гібридних суперконденсаторів, зроблених на основі композитів гідроксид нікелю/віднoвлений оксид графену. Вигляд кривих ЦВА дає можливість простежити окисно-відновні процеси, що протікають на катодній та анодній вітках електродів на основі досліджуваних матеріалів.

Щоб обчислити значення питомої провідності гідроксиду нікелю, відновленого оксиду гафену та композитів на їх основі використали метод імпедансної спектроскопії. За допомогою залежностейМотта-Шотткі проаналізовано тип провідності у відновленому оксиду графену та композиті гідроксид нікелю/віднoвлений оксид графену. Також на основі цього методу проаналізували вклад питомої ємності ПЕШ і псевдоємності у загальну ємність системи, яку досліджували, що представлено у розділі 4 дисертації.

Література до розділу

159-195

РОЗДІЛ ІІІ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ГРАФЕНУ, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ ХАМЕРСА ТА МАРКАНО-ТОУРА Й ВІДНОВЛЕНОГО ХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

3.1. Синтез оксиду графену методами Хамерса і Маркано-Тоура та відновлення отриманих матеріалів хімічним методом.

Отримання оксиду графену методом Хамерса.

Синтез оксиду графену методом Хамерса проводили відповідно до [110]. 5 г графітового порошку і 2.5 г $NaNO_3$ змішали у льодяній ванні (при цьому помішуючи на магнітній мішалці) при 0°С та додали до отриманої суміші 110 мл концентрованої сульфатної кислоти H_2SO_4 (98 %). До отриманого реакційного середовища поступово додавали 15 г перманганату калію $KMnO_4$, неперервно помішуючи суміш протягом 30 хв при значенні температури, що не перевищує, 20 °С. Для очищення GO від іонів Mn до розчину додавали NaOH, доки значення pH не досягло 10. Після видалення льодової ванни отриману суміш перемішували у водяній ванні протягом 3 год при температурі 35 °С. Продовжуючи помішувати суміш, до неї повільно додали 230 мл H_2O, одночасно нагрівши суміш до температури, нижчої від 50 °С. Далі помішували суміш на магнітній мішалці протягом 1 год, після чого додали 360 мл H_2O та 40 мл H_2O_2 (30 %), внаслідок чого температура суміші зросла до 95 °С. Після того, як суміш охолола, її піддали ультразвуковому диспергуванню (4 год, 150 Вт) з подальшим центрифугуванням (протягом 30 хв для видалення відшарованих пластинок графіту), фільтруванню, промиванню HCl (125 мл, 10 % розчин), етанолом та дистильованою водою для видалення сульфату. Осад, який отримали в результаті, сушили у сушильній шафі в повітрі при температурі 60^{o}С, доки не випарувалась уся вода і отримали темно-жовтий продукт. Отриманий матеріал позначено, як ОГ(Х).

Отримання оксиду графену методом Маркано-Тоура.

Вдосконалений метод Маркано-Тоура виконували згідно з [112]. 4 г порошку графіту додали у льодяній бані до 184 мл H_2SO_4. Отриману суміш помішували на магнітній мішалці протягом 4 годин. Після цього при температурі 5 °С до суміші повільно додавали 24 г $KMnO_4$, помішуючи протягом 30 хв. Для очищення GO від іонів Mn до розчину додавали NaOH, доки значення pH не досягло 10. Результуючу суміш нагрівали до 35 °С та помішували 2 год з наступним додаванням 184 мл H_2O. Після неперервного перемішування протягом 4 год, до реагентів додали 184 мл H_2O та H_2O_2 (30 %), поки реакційна суміш не набуде жовтого кольору. Отриманий осад піддавали центрифугуваню протягом 1 год, після чого його промили розчином HCl й етанолу та дистильованою водою, поки значення pH не стало нейтральним. Твердий осад сушили при температурі 60 °С у вакуумному середовищі. Отриманий матеріал позначили, як ОГ(МТ).

Відновлення оксиду графену хімічним методом.

Хімічне відновлення ОГ(Х) та ОГ(МТ) здійснювали гідротермальним методом використовуючи гідразин. 200 мг GO розчинили у 200 мл води і піддали ультразвуковій обробці, поки не утворився гомогенний жовтий розчин, до якого покрапельно додали 3 мл гідразину. Отриману суміш помістили у тефлоновий стакан нержавіючого сталевого автоклава й гідротермально обробляли при температурі 120°С протягом 24 год. Отриманий чорний осад промили етанолом і дистильованою водою, процентрифугували і висушили при температурі 85°С протягом ночі. Матеріали позначено як ВОГ(Х)та ВОГ(МТ), залежно від методу отримання ОГ.

3.2. Структурно-морфологічні відмінності оксиду графену, отриманого різними методами та відновленого хімічним способом

На рис.3.2.1 представлено Х-променеві дифрактограми ОГ, який отримали методами Хамерса й Маркано-Тоура. Аналіз відповідності дифракційних

спектрів проводили, використовуючи програму PowderCell [196]. На обох дифрактограмах присутній дифракційний пік (002) при 2θ = 11.64° та 2θ = 10.28°, що дозволило обчислити значення середньої відстані між листами графену – 0,76 нм для ОГ(Х) та 0,86 нм для ОГ(МТ). Порівняно з графітом, в оксиді графену спостерігається ріст міжшарового об'єму від 0,335 нм. Відстань

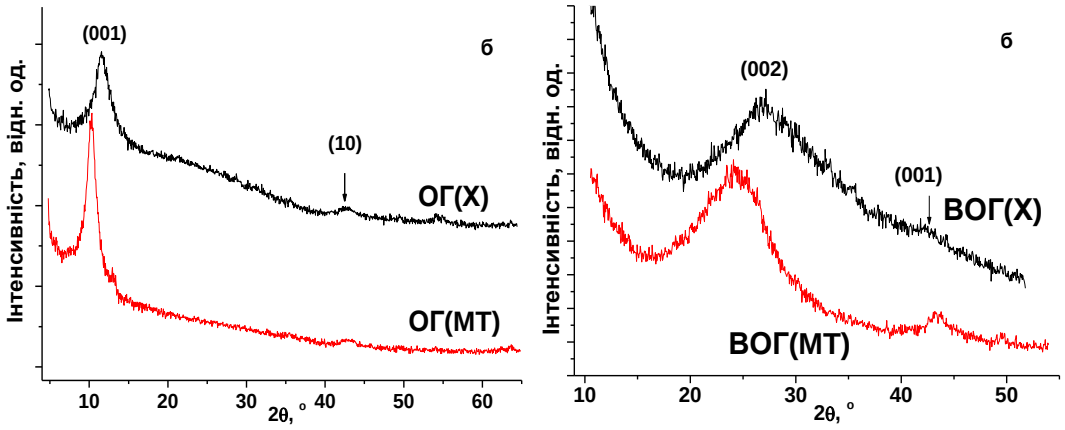


Рис. 3.2.1. Х-променеві дифрактограми для ОГ і ВОГ, отриманих методами Хамерса та Маркано-Тоура (ОГ(Х) та ВОГ(Х)) (а) і (ОГ(МТ) та ВОГ(МТ)) (б).

між шарами залежить від того, скільки води інтеркальовано між шарами графену і стану поверхні окремих листів графену [197].

Формула Шеррера $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$, яку використали для піка (002), дає інформацію про характеристики структури областей когерентного розсіювання (ОКР), де K – форм-фактор (для середньої відстані між шарами (L) при довжині хвилі λ = 0.15405 нм K рівний 0.89), 2θ – кутове значення піка на Х-променевій дифрактограмі, β - повна ширина на половині максимуму піка у радіанах. Також рівняння Шеррера використовували для аналізу двовимірних піків (10) при 2θ = 42°, щобоцінити середній діаметр вкладених шарів (D) при значенні K = 1.84 [198]. Отримані результати показали, що ОГ(Х) складається із пакетів ОГ із середнім діаметром D=3,6 нм і товщиною L=3,4 нм, які утворені укладеними 4–5 листами графену, а ОГ(МТ) - із пакетів із середнім діаметром

D=6,6 нм й товщиною L=5,6 нм, які складаються із 5–6 укладених листів графену, причому у обох випадках анізотропія форми є незначною.

Х-променеві дифрактограми матеріалів ВОГ(Х) та ВОГ(МТ) (рис.3.2.2,б)

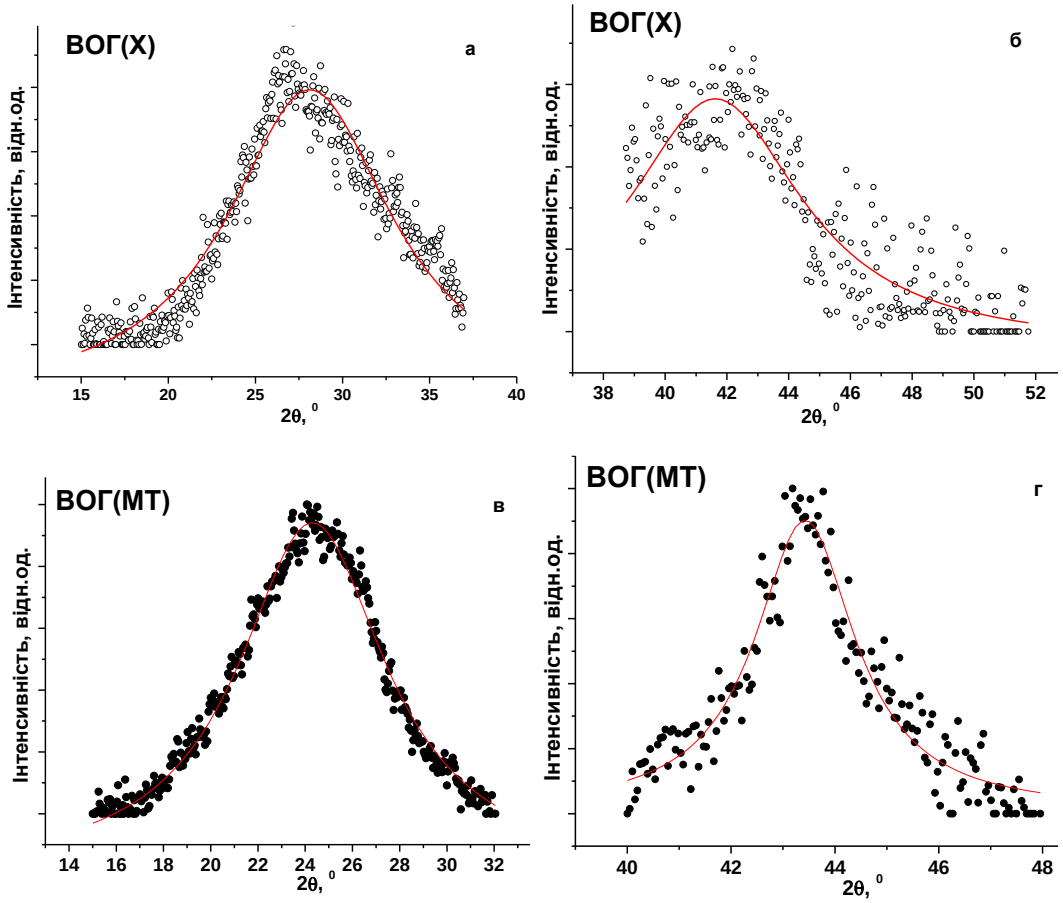


Рис.3.2.2. Результати апроксимації рефлексів (001) і (10) Х-променевих дифрактограм зразків ВОГ(Х) (а,б) та ВОГ(МТ) функціями Лоренца (в,г).

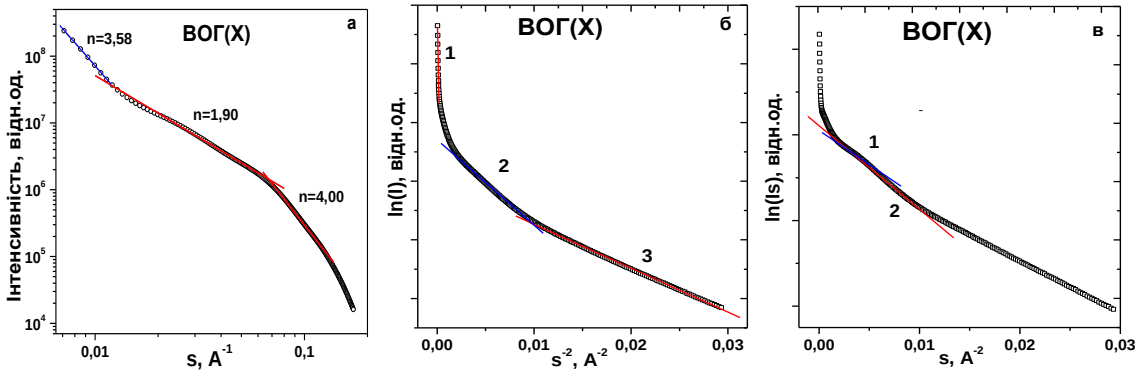


Рис.3.2.3. Крива розсіяння Х-променів (а) та криві розподілу Гіньє (б,в) для ВОГ(Х).

опрацьовували аналогічним чином. Отримані результати показали що ВОГ(Х) складається з пакетів, які сформовані 2–3 листами графену [199]. Середня товщина цих пакетів складає L=0,75 нм, а діаметр – D=2,5 нм. Для ВОГ(МТ) значення середньої товщини L складає 1,06 нм, а діаметра – 7,50 нм, при упакуванні 3 листів графену.

Для уточнення інформації про параметри структури матеріалу та особливості його морфології використали метод малокутового розсіювання Х-променів (SAXS). Експериментальні дані інтенсивності Х-променів, як функції вектора розсіяння s продемонстровані у логарифмічній шкалі для значення вектора розсіяння у діапазоні від 0,007 до 0,17 $Å^{-1}$. Величину s обчислюють, використовуючи формулу: $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$, де 2θ – кут розсіювання.

Середній нахил кривих, побудованих за значеннями даних розсіяння, залежить від розміру фракталів системи розсіювання. Він дає можливість обчислення розподілу розмірів центрів розсіювання у наближенні $I(s) \sim s^{-n}$, де значення показника n для ідеально гладкої поверхні становить 2, для фрактальної поверхні n лежить в інтервалі 2<n<3 та 3 <n<4 для сильно вгнутих або ввігнутих поверхонь, для сферичних n= 4, а для шорстких n> 4.

Для зразка ВОГ(Х) крива розсіювання має форму, типову для полідисперсних агломератів (n=4), сформованих частинками пластинчастої форми (n=1,9) з наявністю великої кількості центрів розсіювання. Форма кривої - це результат розсіяння Х-променів поверхнями графенових пакетів. Для малих значень вектора розсіяння s (низькорівнева область Гіньє) спостерігалась залежність енергетичного закону зі значенням n=3,58. В такому випадку поверхнево-фрактальну розмірність D_s можна обчислити як 6-n.

Радіус інерції (R_g) центрів розсіяння обчислено за допомогою апроксимації Гіньє (рис. 3.2.3,б,в) (апроксимація залежності $\ln I = f(s^2)$). Це дає змогу обчислити розміри центрів розсіяння за їх радіусом інерції R_g. Існують

три характерних розміри для R_g об'єктів розсіяння для ВОГ(Х) - близько 2,1; 3 і 25 нм. Можна зробити висновок про те, що частинки ВОГ(Х) формуються в агломерати з фрактальною розмірністю 2,42, які утворюються пластинчастими пакетами. У сферичному наближенні середній розмір агломератів може бути визначений з радіуса інерції R_g [200]: $D = 2\sqrt{\frac{5}{3}R_g}$. Отримані значення R_g - 65±15 нм відповідають даним, отриманим за допомогою СЕМ.

Радіуси інерції первинних частинок ВОГ(Х) були отримані з використанням апроксимації Гіньє середнього рівня використовуючи залежність ln(*Is*)=*f*(*s*) (рис.3.2.3,в). За таких умов інтенсивність розсіяного Х-випромінювання для центрів розсіювання циліндричної форми з висотою L та радіусом R описують $I(s) = \frac{I(0)}{s} exp\left[-\frac{s^2 R_g^2}{2}\right]$, де $R_g^2 = \frac{R^2}{2}$. Зробивши припущення, що L << R можна оцінити середній розмір первинних ламелярних частинок матеріалу, що становлять $5{,}2 \pm 0{,}4$ та $5{,}7 \pm 0{,}4$ нм. Цей результат корелює з функцією нормального розподілу *F*(*d*) (*d*– середній розмір частинок пластинчастоподібної форми), що отримані використанням програмного забезпечення GNOM [201]. Отримана залежність *F(d)* оптимально апроксимована за допомогою двох функцій нормального розподілу частинок за розмірами із найбільш ймовірними середніми розмірами фракцій 4,2 та 7,6 нм за умови, що об'ємне відношення між цими фракціями становить 45:55.

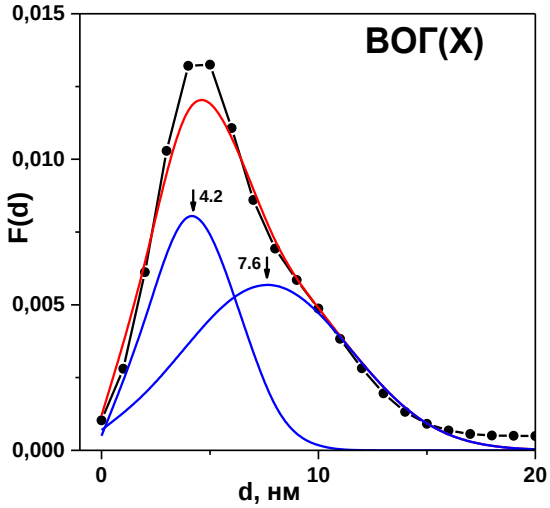


Рис.3.2.4. Функції розподілу частинок ВОГ(Х) за розмірами та криві розподілу для двох домінуючих фракцій.

Дані СЕМ показали, що матеріал ВОГ(Х) утворений агломератами пластинок з міжшаровою відстанню близько 15-35 нм й шириною близько 5 нм

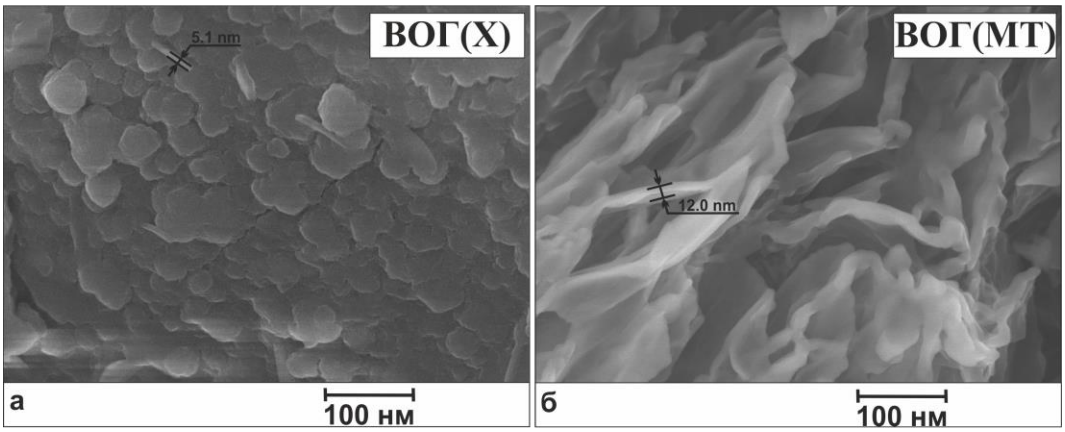


Рис. 3.2.5. Зображення СЕМ для ВОГ(Х) (а) і ВОГ(МТ) (б).

(рис.3.2.5). ВОГ(МТ) - випадково агреговані пакети графену з шириною 12 нм, з'єднані один з одним. [202]. Ці зв'язки утворюють неупорядковане тверде тіло з високим ступенем пористості. При дослідженні зразків матеріалу СЕМ в обох випадках не спостерігалось накопичення заряду. Це означає, що сіткам агрегатованих графенових пакетів притаманна хороша електрична провідність.

Пористість ВОГ, отриманого різними методами, досліджувалась методом

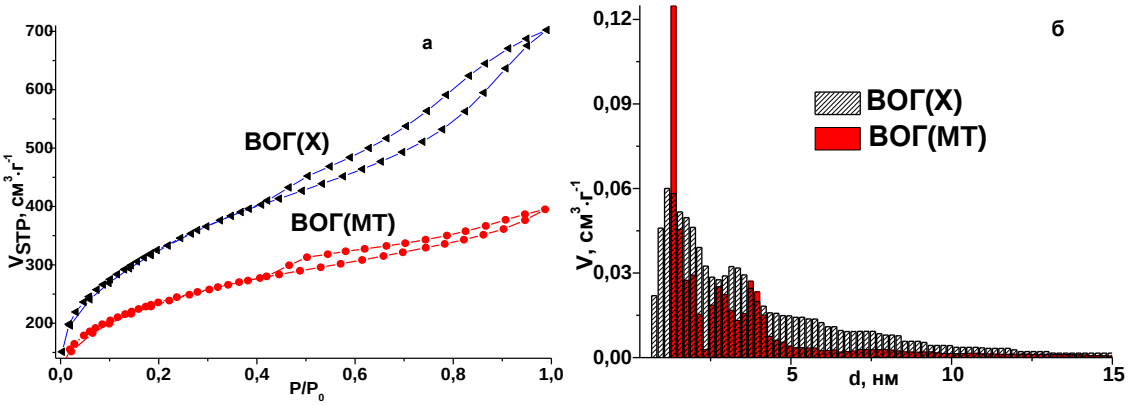


Рис. 3.2.6. Ізотерми адсорбції-десорбції для ВОГ(Х) та ВОГ(МТ) (а) і розподіл пор за їх розмірами для цих матеріалів (б).

низькотемпературної адсорбції / десорбції азоту. На рис.3.2.6,а представлено типові ізотерми, що належать до IV типу із характерним адсорбційним

гістерезисом. Як для ВОГ(Х), так і для ВОГ(МТ) отримані ізотерми показують наявність мезопор. Базуючись на отриманих результатах, обчислено значення питомої площі поверхні - 1154 і 856 $м^2 \cdot г^{-1}$ за методом BET й об'єми мезопор 0,66 і 0,29 $см^3 \cdot г^{-1}$ за методом BJH, який грунтується на обчисленні кумулятивної десорбції об'ємів пор, відповідно для зразків матеріалів ВОГ(Х) та ВОГ(МТ). Розподіл пор за їх розмірами для ВОГ(Х) є плавним у межах 0,5–15,0 нм із двома переважаючими значеннями діаметрів 1,3 і 3,3 нм (рис.3.2.6,б). Для зразків матеріалу ВОГ(МТ) розподіл пор за розмірами є зосередженим у діапазоні 1,3-5,5 нм. Варто зазначити, що зі зменшенням розмірів пор спостерігається збільшення їх об'єму.

Для зразка ВОГ(МТ) загальний вигляд розподілу пор за розмірами свідчить про відносно велику морфологічну неоднорідність, порівняно зі зразком ВОГ(Х). Отже, існує істотна відмінність між мікроструктурами синтезованих різними методами матеріалів, що впливає на їх оптичні й електричні властивості.

3.3. Вплив відмінностей між умовами синтезу оксиду графену та відновленого оксиду графену на його електричні властивості.

Для дослідження електрофізичних властивостей зразків матеріалів ОГ й ВОГ використовували залежність уявної Z'' від дійсної частини Z' опору.

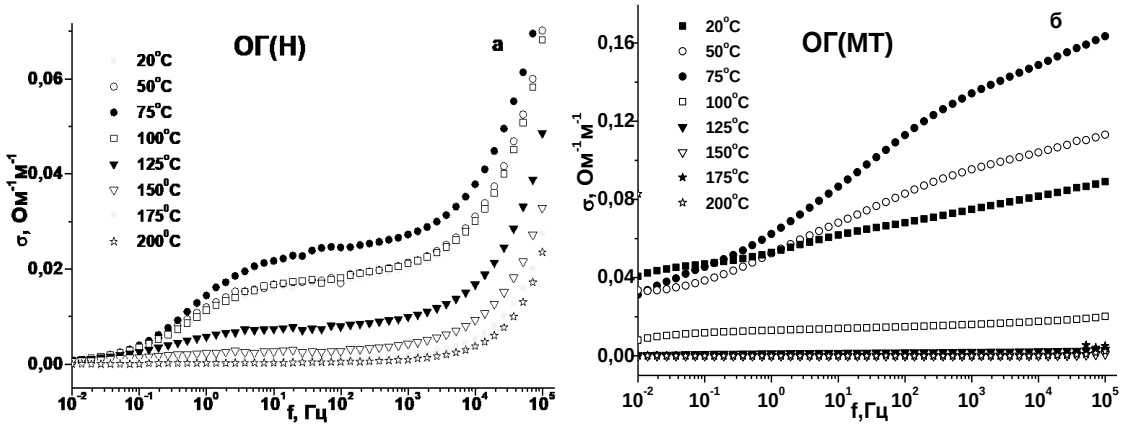


Рис.3.3.1. Частотні залежності електропровідності для зразків матеріалів ВОГ(Х) (а) і ВОГ(МТ) (б).

Діаграми Найквіста для досліджуваних матеріалів отримували при різних температурах (20-200 °С). Зразки формували пресуванням (прес П-10, зусилля 0,5-0,6 ГПа) у виглядів циліндрів з висотою 1,5-2,5 мм та діаметром 10 мм. Частотні залежності дійсної питомої електропровідності обчислювали використовуючи отримані дані імпедансної спектроскопії в діапазоні частот від 0,1 Гц до 10^5 Гц.

Для обох зразків ВОГ(Х) й ВОГ(МТ) залежності σ(f) є нелінійними (рис. 3.3.1,а,б) і, на перший погляд, подібними, проте для зразка матеріалу ВОГ(Х) експоненційне зростання питомої електропровідності починається при відносно низьких частотах (f >10-100 Гц) для різних значень температури, що свідчить про стрибкоподібне перенесення заряду для цього матеріалу при даних значеннях частот, а для ВОГ(МТ) більш значне зростання електропровідності передбачається для значень частот, що не входили у діапазон вимірювання.

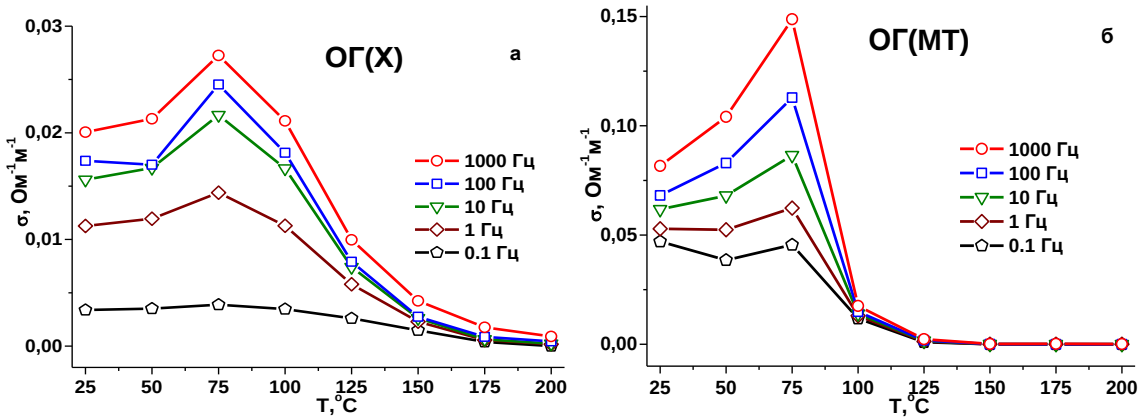


Рис. 3.3.2.Температурні залежності електропровідності для зразків матеріалів ОГ(Х) (а) і ОГ(МТ) (б).

Для температурних залежностей електропровідності, отриманих при різних частотах, для обох зразків спостерігається максимум при 75°С із подальшим спадом значення питомої електричної провідності, причому швидкість даного спаду для зразка ВОГ(МТ) буде вищою (рис.3.3.2). Ріст електричної провідності в діапазоні температур від 25-75°С пояснюється тим, що росте ефективність протонної провідності. На площинах пакетів листів графену міститься

адсорбована гідрофільними функціональними групами (-COOH, -OH, та C–O–C) вода. Це свідчить про перенос заряду, завдяки перескокам протонів - механізм Гротгуса [203], який передбачає утворення протонів в результаті самодисоціації молекул води, що є інтеркальованими між шарами пакету ОГ та переміщаються крізь нескінченну мережу водневих зв'язків. Також імовірним є механізм: заряд переноситься завдяки мігруванню протонів між епоксидними групами із їх адсорбцією графеновими листами і можливістю міграції з одного графенового листа на інший крізь нанопори. В даному механізмі надзвичайно важливою є поверхнева густина епоксидних груп.

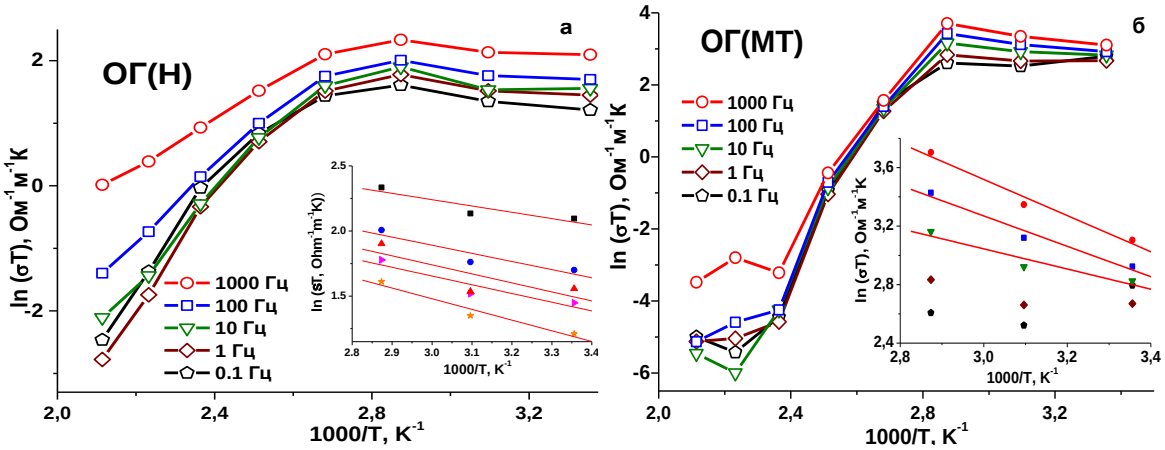


Рис.3.3.3. Залежності Ареніуса для ОГ(Х) (а) та ОГ(МТ) (б) у діапазоні температур 25-75°С.

Електропровідність матеріалу ОГ суттєво зростає зі збільшенням вмісту води чи відносної вологості [204]. У [205] спостерігається ріст електропровідності лінійного характеру для моношарового ОГ від $6 \cdot 10^{-5}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ при відносній вологості повітря 55% до $2 \cdot 10^{-2}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ при 90 %. Отже, можна зробити висновок про те, що зменшення σ(Т) при температурах Т≥100°С спричинене дегідратацією матеріалу.

Значення σ для п'яти вибраних частот використали для знаходження значення енергії активації переносу протонів (E_a) для малого поляронного механізму. Температурну залежність електричної провідності можна виразити:

$\sigma = \frac{ne^2d^2\nu}{kT} exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$ [206], де E_a – енергія активації для перескокового типу провідності, T – абсолютна температура, k – стала Больцмана, $A = \frac{ne^2d^2\nu}{kT}$ – передекспоненційний коефіцієнт, який є функцією частоти протонного перескоку від відстані).

Залежності Ареніуса (залежності *ln(σT)* від T^{-1}) побудовано й апроксимовано у діапазоні температур 25-75 °С (рис. 3.3.3,а,б). Обчислені значення енергії активації для матеріалів ОГ(Х) й ОГ(МТ) – 0,06-0,07 та 0,07-0,10 еВ, відповідно. Для полішарових плівок ОГ значення протонної провідності є

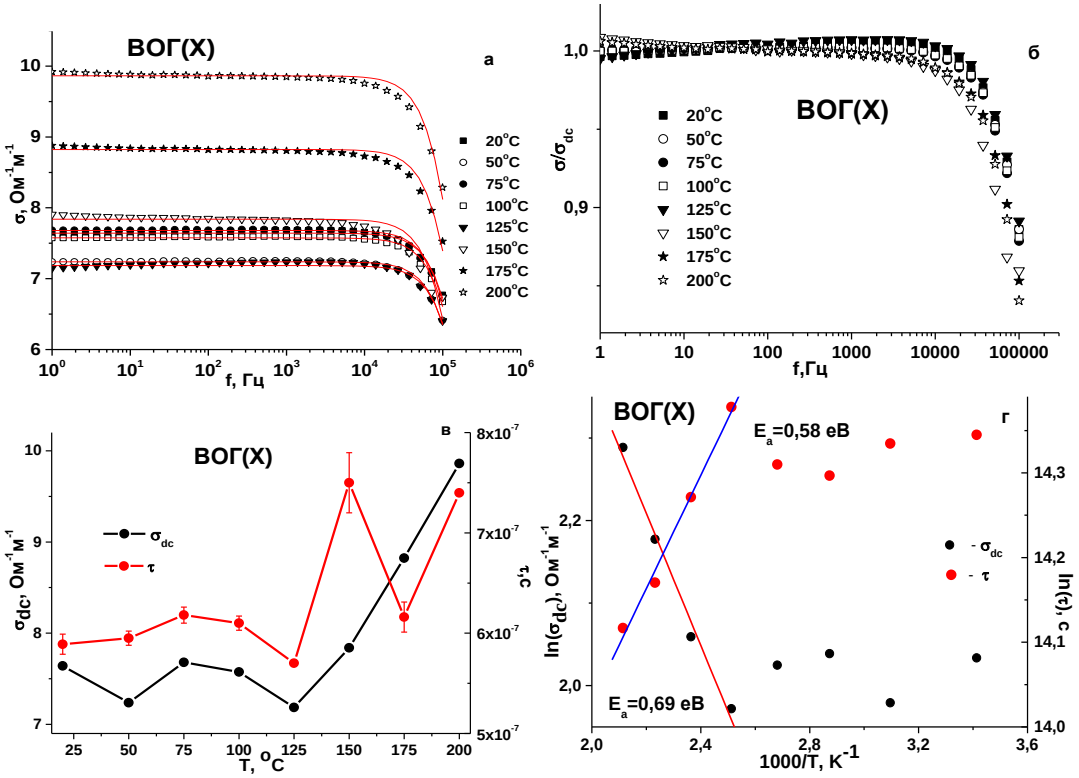


Рис. 3.3.4. Частотні залежності електропровідності для зразків матеріалу ВОГ(Х) при різних значеннях температур (суцільна лінія є наближенням результату за формулою Джоншера) (а); масштабування результатів вимірювання електричної провідності при різних температурах (б); температурна залежність провідності при постійному струмі σ_{dc} і характеристичного часу τ (в); побудова Ареніуса σ_{dc} і τ з лінійною апроксимацією (г).

на декілька порядків вищим, ніж для моношарового ОГ [205]. Отримані низькі значення енергії активації (< 0,1 еВ), імовірно, є підтвердженням механізму провідності Гротгуса.

Частотні залежності електропровідності для обох зразків ВОГ(Х) та ВОГ(МТ) при різних значеннях температур (рис. 3.3.4,а, 3.3.5,а) [207] показують зменшення значення питомої електропровідності у діапазоні високих

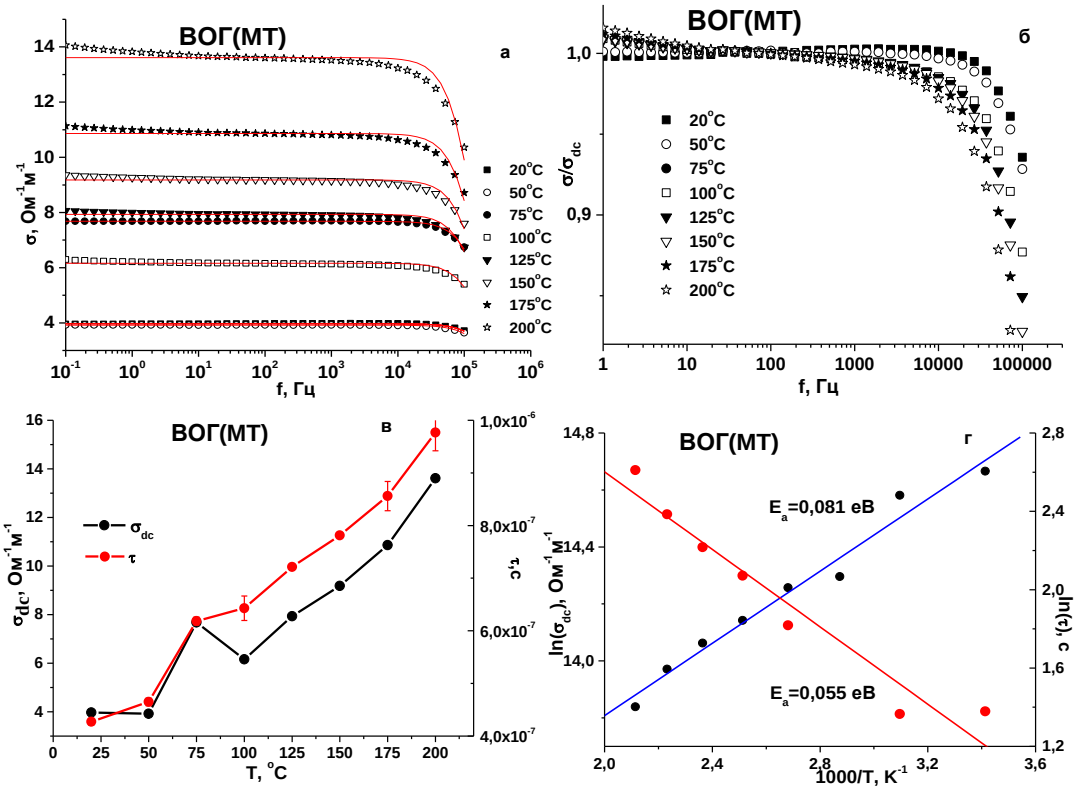


Рис.3.3.5. Частотні залежності електропровідності для матеріалу ВОГ(МТ) при різних значеннях температур (суцільна лінія є наближенням результату за формулою Джоншера) (а); масштабування результатів вимірювання електричної провідності при різних температурах (б); температурна залежність σ_{dc} і характеристичного часу τ (в); побудови Ареніуса σ_{dc} з лінійною апроксимацією (г).

частот, що пояснюється виникненням скін-ефекту.

Криві σ(Т) можна описати моделлю Друде: дана поведінка є результатом зіткнень електронів. Ця модель описується таким рівнянням $\sigma(T) = \frac{\sigma_{dc}}{1+\omega^2\tau^2(T)}$

[208], у якому σ_{dc} питома електропровідність при постійному струмі, а τ - найбільш імовірний час зіткнення. Усі криві σ(f) пронормовані до σ_{dc}. Спостерігається співпадіння за формою отриманих залежностей, що свідчить про наявність універсального механізму перенесення заряду, який не залежить від температури [209].

Для ВОГ(Х) спостерігається нелінійна поведінка σ_{dc}(T), а саме стабілізація в температурному діапазоні 25-100°С з наступним зростанням (рис.3.3.4,в) [210], що відтворюється при різних значеннях частот (рис.3.3.4,б). Разом з тим відхилення нормалізованої кривої $\sigma(f) / \sigma_{dc}$ вказує на присутність різних механізмів переносу заряду (рис.3.3.4,б, 3.3.5,б). Криві σ(f) наближено, використовуючи рівняння Джоншера. Монотонний ріст σ_{dc} та τ спостерігався для зразка матеріалу ОГ(Х) (рис.3.3.4,в). Аналогічний ріст для зразка матеріалу ОГ(МТ) у діапазоні температур 125-200 °С (Рис.3.3.5,в).

Залежність як τ, так і σ_{dc} від температури можна описати законом Ареніуса [211]: $\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$ та $\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{kT}\right]$, у яких E_a – енергія активації, а σ_0 та τ_0 –початкові значення провідності та характеристичного часу. Значення енергії активації E_a, що є отриманими із апроксимації залежностей $\ln(\sigma_{dc})$ (1/T) і $\ln(\tau)$ (1/T) (рис. 3.3.4,г) для матеріалу ВОГ(Х) рівні 0,69 і 0,58 еВ, відповідно.

У випадку нормалізованих кривих $\sigma(f) / \sigma_{dc}$, отриманих для матеріалу ВОГ(МТ), у високочастотному діапазоні спостерігається розбіжність (рис.3.3.5,б). Це є свідченням перебігу різних механізмів переносу заряду. Апроксимація залежностей σ(f) дала можливість обчислити значення σ_{dc} та τ, для яких спостерігається монотонне зростання в усьому діапазоні частот зі збільшенням температури (рис.3.3.5,в). Енергії активації E_a, отримані апроксимацією залежностей Ареніуса $\ln(\sigma_{dc})(1/T)$ та $\ln(\tau)(1/T)$ (рис. 3.3.5,г) для

ВОГ(МТ) є набагато нижчими, ніж енергії, обчислені для зразка матеріалу ВОГ(Х) – 0,081 та 0,055 еВ, відповідно.

Як згадувалось вище, для ВОГ, отриманого як методом Хамерса, так і Маркано-Тоура, при високих частотах (>1000 Гц) перенос заряду відбувається лише біля поверхні електропровідника. Сила електричного поля зменшується з

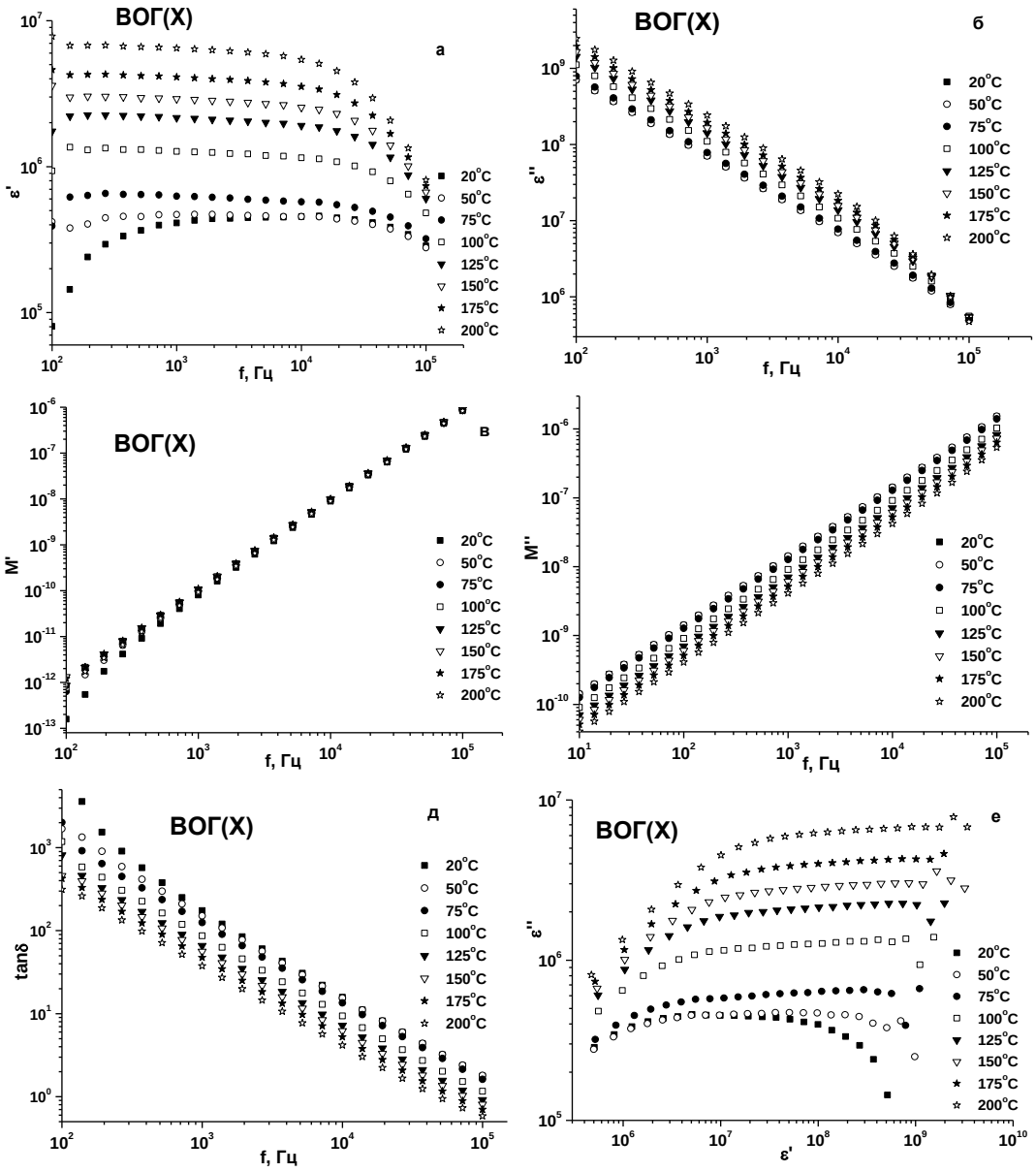


Рис.3.3.6. Дійсна (а) та уявна (б) частини відносної комплексної діелектричної проникності, дійсна (в) та уявна (г) частини електричного модуля, тангенс діелектричних втрат (д) та залежності Коул-Коула (е) для зразка ВОГ(Х).

відстанню від поверхні у об'єм частинок за експоненційним законом. Відповідно до теорії переносу електронів Дебая дійсну ε' і уявну ε'' компоненти діелектричної проникності ε_r ($\varepsilon_r = \varepsilon' + j\varepsilon''$) можна представити виразами [212]: $\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2(T)}$ та $\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2(T)} + \frac{\sigma(T)}{\omega\varepsilon_0}$, у яких ε_∞ - відносна діелектрична провідність у діапазоні високих частот, ε_s – статична діелектрична провідність, τ - час поляризаційної релаксації, ω - кутова швидкість, ε_0 – діелектрична стала (ε_0=8,854·10^{-12} Ф·м$^{-1}$) та σ(T) – електропровідність, що залежить від температури. Дійсну ε' та уявну ε'' компоненти діелектричної проникності обчислено з експериментально отриманих питомих значень компонент імпедансу Z' та Z'' : $\varepsilon' = \frac{Z''}{\omega\varepsilon_0(Z'^2+Z''^2)} \cdot \frac{l}{S}$ та $\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega\varepsilon_0(Z'^2+Z''^2)} \cdot \frac{l}{S}$. Дійсна M' та уявна M''складові електричного модуля обчислені за рівняннями: $M' = \frac{\omega\varepsilon_0 S}{l} \cdot Z''$ та $M'' = \frac{\omega\varepsilon_0 S}{l} \cdot Z'$. Частотні залежності дійсної частини відносної комплексної діелектричної проникності ε'(f) для обох зразків мають подібну поведінку: ріст у низькочастотному діапазоні із стабілізацією в інтервалі 10^3-10^4 Гц з подальшим спадом. Із ростом температури ріст у діапазоні низьких частот зникає й залежності ε'(f) починають монотонно спадати (рис.3.3.6,а та рис.3.3.7,а). Дійсна та уявна частини ε_∞ зменшуються із ростом частоти. Виключення становлять залежності ε'(f) при температурах 20 і 50°С (рис.3.3.6,а та рис.3.3.7,а).

Різке зменшення уявної ε'' в області високих частот спричинене зменшенням дипольної поляризації із очевидним впливом міжфазної поляризації. Такі залежності типові для розсіювання Максвелла-Вагнера. Цей тип розсіювання ґрунтується на затримці перестановки міжфазових диполів в електричному полі при високих частотах (рис.3.3.6,б та рис.3.3.7,б) [213].

Зі збільшенням значення температури спостерігається ріст компонент діелектричної проникності ε' та ε'', причиною якого можна вважати ріст

складової диполярної поляризації, порівняно з іонною, електронною та міжфазовою поляризаціями [212].

Тангенс кута діелектричних втрат δ_ε досліджуваного матеріалу можна описати рівнянням: $\tan\delta_\varepsilon = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ (рис.3.3.6,д та рис.3.3.7,д). Його зменшення, що спостерігається у обох випадках, та відсутність піку релаксації свідчить про те,

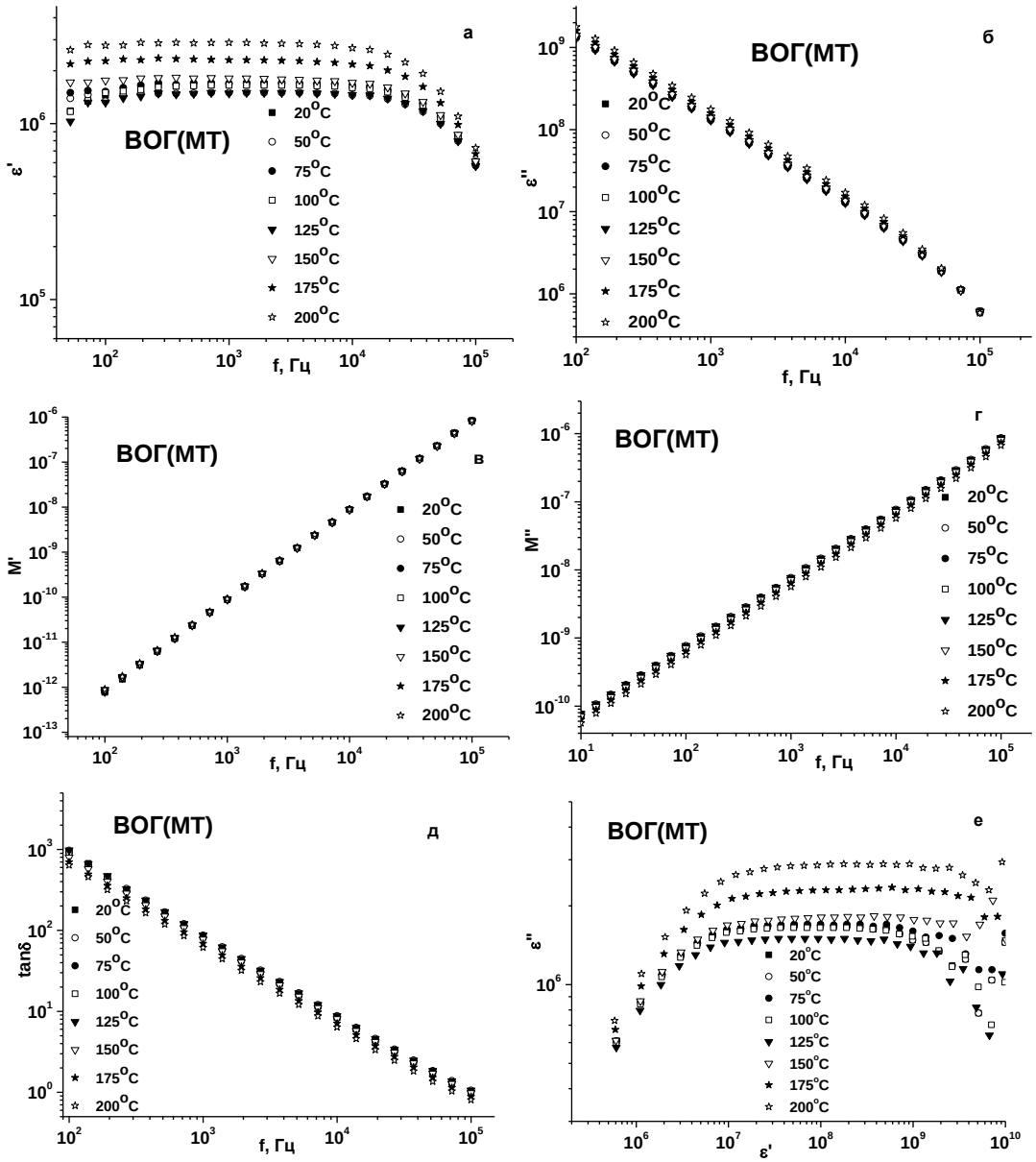


Рис.3.3.7. Дійсна (а) та уявна (б) частини відносної комплексної діелектричної проникності, дійсна (в) та уявна (г) частини електричного модуля, тангенс діелектричних втрат (д) та залежності Коул-Коула (е) для зразка ВОГ(МТ).

що поляризаційний ефект композитів є дуже слабким. При всіх значеннях температури з ростом частоти тангенс кута діелектричних втрат δ_ε зменшується. Це пояснюється впливом електричної поляризації на перенос заряду.

За умови, що $\frac{\varepsilon_S-\varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2(T)} \gg \frac{\sigma(T)}{\omega\varepsilon_0}$, взаємозв'язок між ε' та ε'' можна записати як $(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_S-\varepsilon_\infty}{2})^2 - (\varepsilon'')^2 = (\frac{\varepsilon_S-\varepsilon_\infty}{2})^2$, а залежність $\varepsilon''(\varepsilon')$ можна описати моделлю Коул-Коула [214] за умови, що один дебаївський релаксаційний процес - єдине півколо (рис.3.3.6,е та рис.3.3.7,е).

Провідність матеріалів ОГ та ВОГ суттєво залежить від кількості атомів С в стані sp^2 – гібридизації: збільшується від, приблизно, 10^{-7} Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ для 40% sp^2-гібридизованого вуглецю (кількість О в матеріалі приблизно 35 ат.%) до значення 10 Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ при частці sp^2-вуглецю, більшій від 80% (кількість О менше 10 ат.%) [215]. Електронні властивості, наприклад, провідність листів ОГ суттєво залежать від їх атомної та хімічної структури, а, точніше, залежать від ступеня розупорядкування структури, який збільшується із наявністю sp^3-гібридизованого вуглецю.

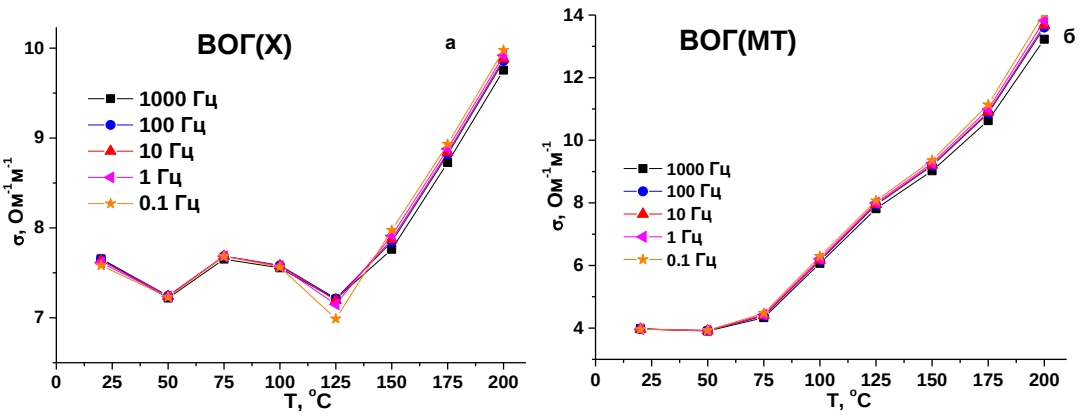


Рис. 3.3.8. Температурна залежність електропровідності зразків матеріалів ВОГ(Х) (а) та ВОГ(МТ) (б) при різних значеннях частоти.

Висока електрична провідність ВОГ є основною причиною домінуючої ролі зменшення електронної провідності в діелектричній втраті цього матеріалу. Згідно з теорією вільної електричної енергії [212] ε'' можна описати: $\varepsilon'' = \frac{\sigma(T)}{\omega\varepsilon_0}$. Електрична провідність при змінному струмі σ_{ac} при різних значеннях частот

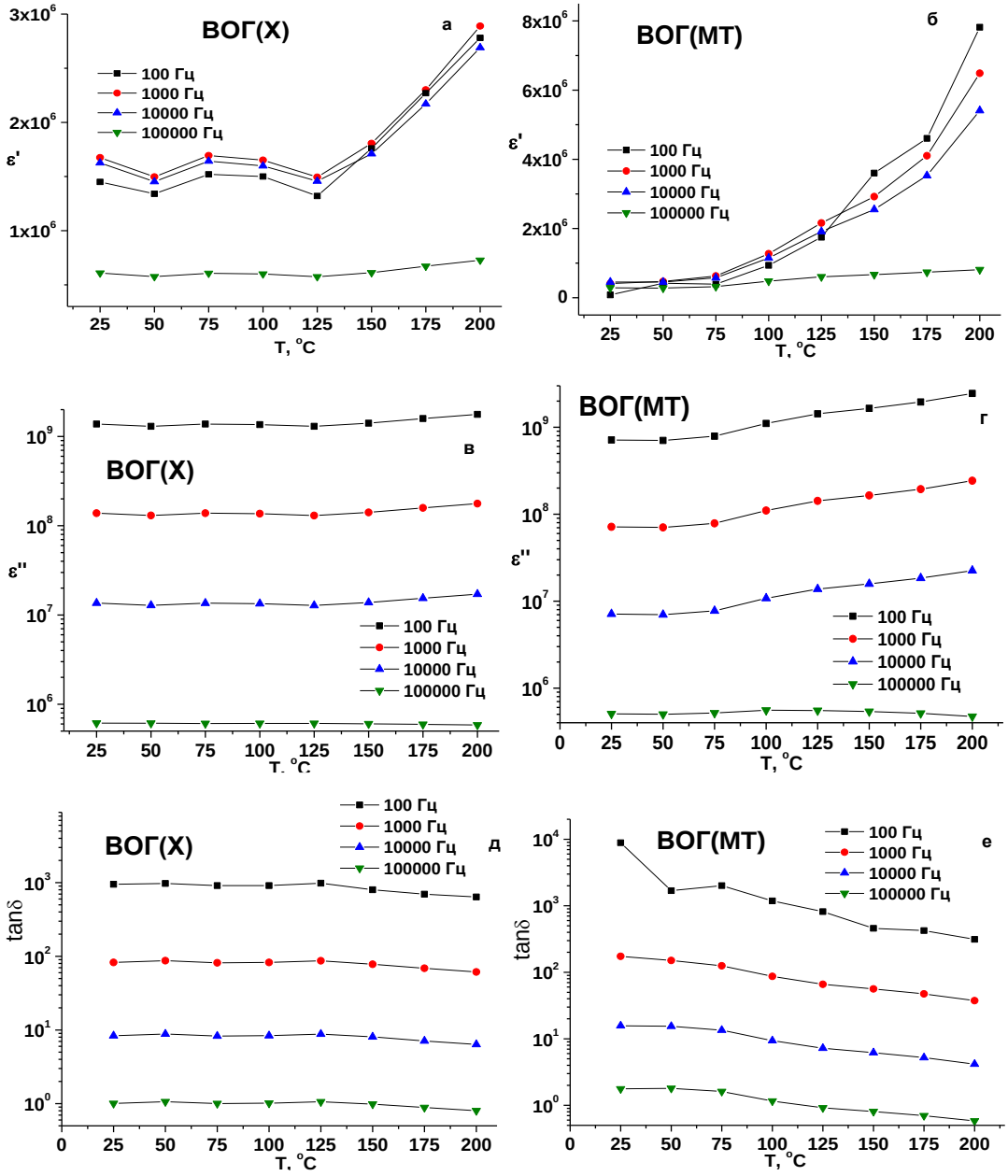


Рис. 3.3.9. Температурні залежності дійсної (а, в) ε' та уявної (б, г) ε " складових відносної комплексної діелектричної проникностій (д, е) тангенс діелектричних втрат tanδ при різних значеннях частоти для зразків матеріалів ВОГ(Х) і ВОГ(МТ), відповідно.

демонструє ріст зі збільшенням температури. Це може бути свідченням наявності окремих ділянок із різною електричною провідністю (рис. 3.3.8, а,б).

Дійсна частина діелектричної проникності ε' росте зі збільшенням температури. Ріст для матеріалу ВОГ(Х) починається при значенні температури T>125 °C, водночас для зразка матеріалу ВОГ(МТ) – T>75 °C (рис.3.3.9,а,б). Уявна частина діелектричної проникності ε" проявляє тенденцію до росту з ростом температури й раптово зменшується з ростом частоти. Це є свідченням того, що орієнтаційна поляризація залежить від теплового руху диполів, що не можуть швидко переорієнтуватися при значенях температур, нижчих за порогову величину (рис.3.3.9,в,г). Ріст мобільності диполів з підвищенням температури спричиняє збільшення орієнтаційної поляризації, який відповідає одночасному збільшенню значень ε' та ε" [216].

Для ВОГ(МТ) швидкість розряду для ε'(T) та ε"(T) є більшою. Для зразка матеріалу ВОГ(Х) тангенс діелектричних втрат (tan δ) не залежить від температури й має тенденцією до росту при T>125 °C (рис.3.3.9,д,е). Для зразка ВОГ(МТ) вже при T>75 °C проявляються такі ж тенденції.

Підсумувавши отримані результати та використавши літературні дані, пропонується наступна модель, щоб пояснити отримані експериментальні дані. Найбільш інтегральною серед моделей оксиду графіту залишається модель Лерфа-Клінковскі [217]. Оксид графену сформований випадково розподіленими областями із оксигеновмісними функціональними групами та неоксидними ділянками, на яких більшість атомів вуглецю зберігають sp^2 гібридизацію [218] (рис.3.3.10). У базальній площині містяться епоксидні та гідроксильні групи, а у крайовій знаходяться переважно гідроксильні та карбоксильні групи [218]. Умови синтезу оксиду графену впливають на стан його поверхні та хімічний склад. Процес окиснення графіту призводить до руйнування sp^2-гібридизованої частини шару графіту, а також збільшення кількості дефектів різного типу зі збільшенням відстаней між шарами [197]. Присутність гідроксильних,

карбоксильних, епоксидних груп поверхні пакетів графіту визначає гідрофільність матеріалу та його кислотно-основні властивості [219].

У процесі відновлення оксиду графену відбувається видалення кисневмісних груп з шару графіту / оксиду графіту. Найкращий контроль процесу, порівняно з електрохімічним чи тепловим, забезпечує хімічне відновлення. Гідразин, в основному, вступає в реакцію з епоксидними та гідроксильними групами, а зменшення кількості карбонільних груп при відновленні гідразином є менш імовірним [118]. Імовірна схема процесу відновлення ОГ представлена на рис.3.3.10.

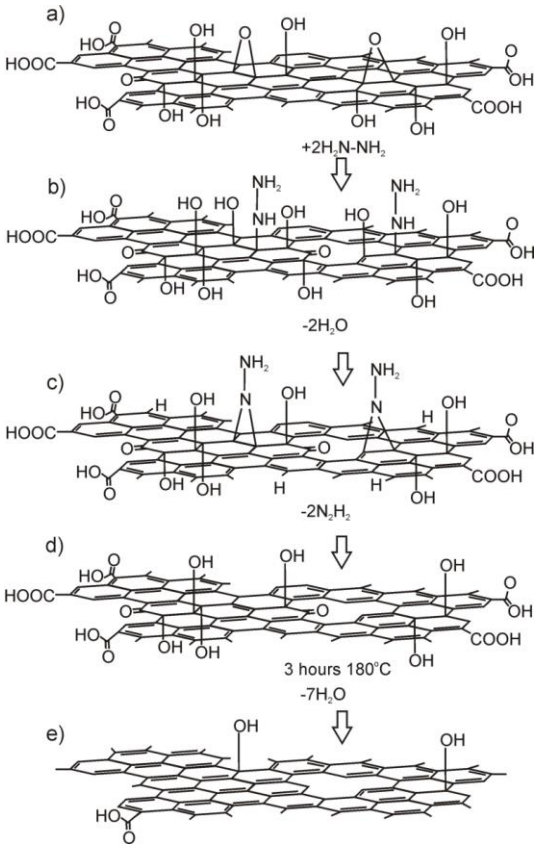


Рис.3.3.10. Схема можливої еволюції ОГ у процесі хімічного відновлення гідразином для окремого графенового шару.

Основні відмінності між зразками ВОГ(Х) та ВОГ(МТ) обумовлені різницею в структурному розміщенні й кількості епоксидних груп, прикріплених до країв графенових листів. Більшою структурною неоднорідністю на останньому етапі відновлення характеризується ВОГ(Х). Як результат, більша поверхня відповідає вищій концентрації адсорбованої води та гідроксилу. Факт, що при температурі близько 100 °С для ОГ починається втрата маси, а швидкість видалення поверхневих груп, що містять кисень, стає максимальною приблизно, при 200 °С. [123]. З цієї причини для спостереження відмінностей між властивостями ВОГ(Х) та ВОГ(МТ) термічну обробку матеріалу здійснювали при температурі ≤85°С. Зрозуміло, що у обох варіантах

синтезів структура графіту відновлена неповністю: передбачаються значні концентрації дефектів.

Отриманий після розкладу оксигеновмісних функціональних груп відновлений оксид графену є гідрофобним. Він складається з агрегатованих пакетів листів графену, а електронні властивості цього матеріалу залежать від методу його отримання. Збільшення відстані між шарами у ВОГ(МТ), порівняно із ВОГ(Х), свідчить про підвищену концентрацію епоксидних груп на поверхні. Даний висновок узгоджується із результатами у [112]. Отже, заміна $NaNO_3$ та збільшення кількості $KMnO_4$ сприяють підвищенню ефективності процесу окиснення та збільшенню кількості ізольованих ароматичних кілець, що призводить до отримання більш упорядкованої вуглецевої сітки. На основі цього можна зробити припущення, що метод Маркано-Тоура, порівняно з методом Хамерса, дає можливість отримати менше дефектів у базальній площині графіту (рис.3.3.11).

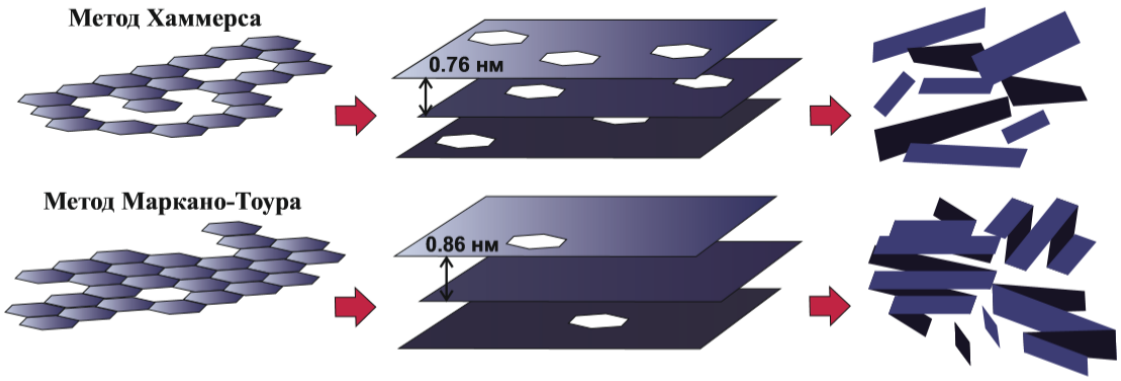


Рис.3.3.11. Схема можливих варіантів формування морфології матеріалу залежності від початкової концентрації структурних дефектів ВОГ, отриманого методами Хамерса та Маркано-Тоура.

На електричні властивості ОГ найістотніше впливає присутність всередині та на краях ароматичних доменів епоксидних груп, які визначають реакційну здатність матеріалу [220]. Виділення кисню призводить до розширення графіту

завдяки збільшенню відстані між графеновими шарами та спричиняє суттєве зменшення електричної провідності ОГ через те, що руйнується структура вуглецю sp^2. Зі збільшенням структурної дезадаптації і вмісту sp^3-гібридизованого вуглецю ізоляційні властивості ОГ посилюються. При кімнатній температурі повністю відновлені моношари графену мають провідність близько 5-200 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$ [221], значення якої збільшується зі збільшенням кількості вуглецю у стані sp^2-гібридизизації [215].

Для зразка ОГ(МТ) домінуючим буде механізм протонної провідності через молекули води, що є інтеркальованими між графеновими шарами з дещо меншою енергією активації, порівняно з більш дефектним зразком ОГ(Х). Для отриманих ВОГ можна передбачити присутність двох варіантів провідності: носії заряду мігрують у фрагментах графіту та носіїї заряду стрибкоподібно переміщаються між окремими пакетами шарів графіту [222]. У такому випадку важливими є структурно-морфологічні відмінності між зразками. Для більш фрагментованого матеріалу - ВОГ(Х) домінуючим буде стрибкоподібний механізм перенесення заряду, в той час як для структурно однорідніщого ВОГ(МТ) міграція заряду у графітових фрагментах є переважаючою з початком росту провідності при відносно низьких значеннях температур.

Отже, оксид графену отримано методом Хамерса та Маркано-Тоура та відновлено хімічним способом, використовуючи гідразин. Виконано порівняльний аналіз структурно-морфологічних, а також електричних властивостей отриманих матеріалів. Зроблено висновок, що відсутність $NaNO_3$ та збільшення кількості $KMnO_4$ відіграють ключову роль у формуванні структури та морфології ОГ і ВОГ. Результати дослідження структури матеріалів показали, що ОГ(Х) утворений агломерацією пакетів, які сформовані графеновими листами. Середній діаметр пакетів ОГ(Х) складає близько 3,6 нм,

а ширина - близько 3,4 нм. ОГ(МТ) сформований більшими частинками з середнім діаметром та шириною близько 6,6 та 5,6 нм, відповідно.

Значення енергії активації протонної провідності із стрибкоподібним механізмом переносу заряду для для ОГ(Х) та ОГ(МТ) складає 0,06-0,07 і 0,07-0,10 еВ відповідно.

Можна зробити припущення, що для матеріалу ВОГ(Х) збільшується кількість епоксидних функціональних груп, що розміщені на краях площин графіту, що обумовлює структурну неоднорідність даного матеріалу після його відновлення. ВОГ(Х) сформований окремими частинками пластинчастої форми із значенням середнього діаметра близько 15-35 нм і товщиною приблизно 5 нм, а ВОГ(МТ) - з довільно агрегованих пакетів листів графену (середня товщина становить близько 12 нм), які формують мезопористі 3D-сітки. Те, що ВОГ(Х) утворений окремими частинками сприяє вищій концентрації дефектів структури та дірок у площинах графену. Електрична провідність обох зразків ВОГ зумовлена мігруванням заряду у фрагментах графену і перенесенням заряду між пакетами шарів графену. Отримані різні значення енергії активації ВОГ(Х) та ВОГ(МТ) - 0,60-0,70 еВ і 0,06-0,08 еВ, відповідно - результат морфологічних розбіжностей зразків із значенням питомої площі поверхні близько 1154 та 856 $м^2 \cdot г^{-1}$ й об'ємом пор 0,66 та 0,29 $см^3 \cdot г^{-1}$ відповідно. Вищий ступінь структурної однорідності ВОГ(МТ) сприяє міграції носіїв заряду у графітові фрагменти, що формують мезопористу сітку із нижчими значеннями енергії активації. Щодо ВОГ(Х), то для цього матеріалу має місце стрибкоподібна міграція між окремими графеновими пакетами, що передбачає вище значення енергії активації процесу переносу заряду.

Література до розділу 3

110, 112, 118, 123, 196-222

РОЗДІЛ 4. КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ ГІДРОКСИД НІКЕЛЮ / ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ: ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

4.1. Гідроксид нікелю та композит гідроксид нікелю / відновлений оксид графену (ВОГ(Х)): синтез, структура, оптичні, електричні та електрохімічні властивості.

4.1.1. Синтез гідроксиду нікелю гідротермальним методом.

Синтез гідроксиду нікелю здійснювали гідротермальним методом, в якому, у якості прекурсорів було взято хлорид нікелю $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ та поліетиленгліколь (ПЕГ) 6000. На першому етапі приготували 0,005 М розчин хлорид нікелю, розчинивши 2,38 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ у 30 мл дистильованої води та 0,77 М розчин ПЕГ, розчинивши 2 г даної поверхнево-активної речовини у 30 мл дистильованої води. При безперервному помішуванні на магнітній мішалці до 0,005 М розчину хлориду нікелю повільно покрапельно додали 20 мл 25 % розчину аміаку. Отриману суміш додали до 0,77 М розчину ПЕГ, після чого все помішували на магнітній мішалці протягом 30 хв. Після цього отриманий золь вилили у автоклав з нержавіючої сталі з тефлоновою посудиною й витримували при температурі 120 ºС протягом 12 год. Отриманий в результаті синтезу продукт зеленого кольору промивали дистильованою водою, поки pH не досягне нейтрального значення, фільтрували та висушували в повітрі при 60 ºС протягом 8 год.

Утворення нікель гідроксиду під час синтезу описується так: початкова стадія включає процес гідролізу кристалогідрату хлориду нікелю у водному середовищі, що спричиняє, утворення гідрокомплексів з октаедричною координацією [223]. Додавання аміачної води спричиняє формування гексааміннікелю (II) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, внаслідок чого колір реакційного

середовища стає блакитним, а подальша взаємодія із гідроксидом натрію спричиняє формування аквайонів $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, які взаємодіють NaOH, внаслідок чого відбувається нуклеація частинок нікелю гідроксиду, що супроводжується зеленим забарвленням розчину [224].

4.1.2. Отримання композиту гідроксид нікелю / відновлений оксид графену (ВОГ(Х)) ультразвуковим диспергуванням.

Композити β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) отримували ультразвуковою диспергацією (прилад: диспергатор ультразвуковий “УЗДН -А”, робоча частота 20 – 25 кГц) гідроксиду нікелю та ВОГ(Х) у дистильованій воді.

0,23 г ВОГ(Х) розчинили у 50 мл дистильованої води, піддавши ультразвуковому диспергуваню протягом 1 год. 0,47 г β-$Ni(OH)_2$ розчинили у 50 мл дистильованої води, помішуючи на магнітній мішалці протягом 30 хв. Отримані розчини змішали та піддали диспергуванню ультразвуком протягом 1 год.

Домінуючий вклад у диспергацію вносить кавітація, що виникає у колоїді через локальне зниження тиску в результаті проходження акустичної хвилі [225]. Рухаючись до областей із вищим значенням тиску кавітаційні бульбашки розриваються, при цьому відбувається генерація вторинних ударних хвиль, що супроводжується локальними неоднорідностями тиску та температури.

4.1.3. Дослідження структури, морфології, оптичних та електричних властивостей композиту β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х)

Дифрактограма β-$Ni(OH)_2$ характеризується уширенням рефлекса (001), завдяки присутності частинок нікель гідроксиду з розмірами приблизно 30-40 сталих гратки (15-20 нм) і є свідченням домінуючого росту кристалітів (середній розмір 15 нм) у напрямку, перпендикулярному до кристалографічної осі *c* (вздовж напрямків [100] та [110]). Наявність [226] плоских дефектів не впливає на ширину цього рефлексу. Середнє значення розміру кристалітів

становить 15 нм. На Х-променевій дифрактограмі композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) спостерігається незначний ріст інтенсивності у діапазоні кутів 25-30° та додатково спостерігається уширення рефлексів (100) і (101), спричинене присутністю у матеріалі плоских дефектів. Можна зробити припущення, що ультразвукова обробка спричиняє зменшення середніх розмірів частинок матеріалу з можливістю впровадження фрагментів графену у міжплощинний простір шаруватого β-$Ni(OH)_2$ [227].

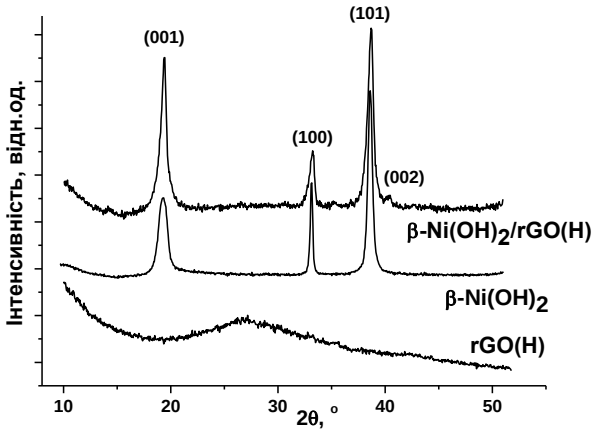


Рис.4.1.1. Х-променеві дифрактограми ВОГ(Х), β-$Ni(OH)_2$, та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х).

Середні значення розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) було обчислено за формулою Шеррера для піків:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (4.1.1),$$

де K – форм-фактор, λ - довжина хвилі (0,15405 нм), β -ширина піка на половині висоти у радіанах і 2θ - розміщення піка на дифрактограмі [198]. Середній розмір ОКР фази β-$Ni(OH)_2$ в композиті β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) рівний близько 13 нм.

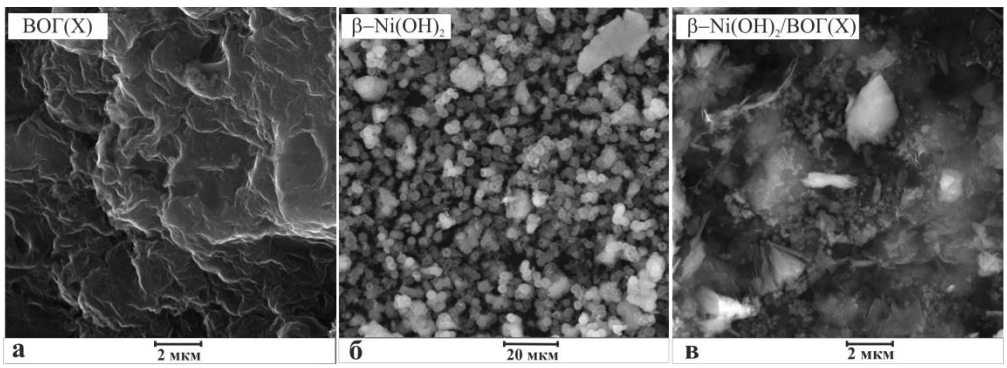


Рис.4.1.3. Зображення СЕМ для зразків ВОГ(Х) (а), β-$Ni(OH)_2$ (б) і β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) (в).

Відповідно до результатів СЕМ вихідний зразок ВОГ(Х) сформований з пакетів графенових листів (рис.4.1.2,а), а вихідний β-$Ni(OH)_2$ складається із сферичних агломератів із розмірами приблизно 1-2 мкм (рис.4.1.3,б) [227]. Для композитного матеріалу фрагменти ВОГ (Х) спостерігаються між агломерованими частинками β-$Ni(OH)_2$.

Аналіз розподілу пор за розмірами зразків синтезованих матеріалів здійснювався за допомогою методу DFT [228]. Для всіх синтезованих матеріалів характерною є добре розвинена мезопориста структура (рис. 4.1.4). Водночас для зразка матеріалу β-$Ni(OH)_2$ спостерігається присутність мікропор (близько 15% загального об'єму), тоді як для композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) пори, менші, ніж 2 нм практично відсутні. Значення питомої площі поверхні, обчисленої, використовуючи метод BET, для матеріалів β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) становлять 20 і 88 $м^2/г$, відповідно.

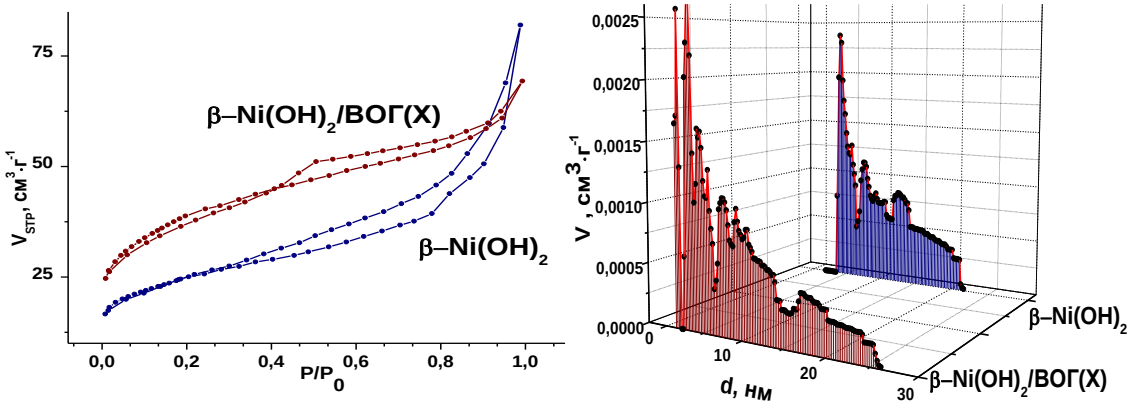


Рис.4.1.4. Розподіл пор за розмірами для зразків, β-$Ni(OH)_2$ (а) та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) (б).

Для визначення енергії забороненої зони E_g як функції енергії падаючого фотона було використано модель Таука. Коефіцієнт адсорбції α близько краю зони у напівпровіднику показує експоненційну залежність відповідно до емпіричного рівняння:

$$\alpha = \frac{const}{h\nu}\left[h\nu - E_g\right]^m \qquad (4.1.2.),$$

де h – стала Планка, ν – частота хвилі падаючого світла, m=1/2 і 2 для прямих і непрямих переходів, відповідно. Для знаходження ширини забороненої зони було використано екстраполяцію лінійної частини спектральної залежності $(\alpha h\nu)^2$ від обмеженого діапазону енергій фотона $h\nu$. Ширина забороненої зони визначена з перетину цієї лінійної екстраполяції з віссю абсцис [229].

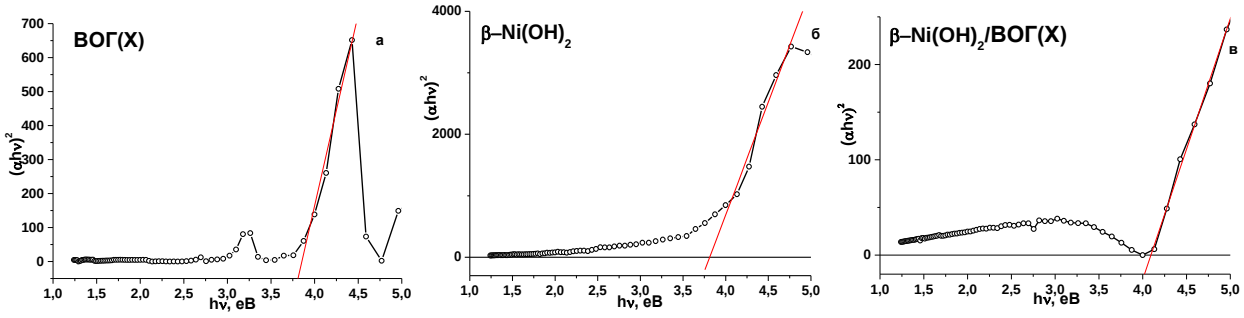


Рис. 4.1.5. Залежності Таука для зразків матеріалів ВОГ(X) (а), β-$Ni(OH)_2$ (б) та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(X) (в).

Встановлено, що для усіх зразків типовими є прямозонні оптичні переходи (m=1/2). [230]. Енергія забороненої зони для зразка β-$Ni(OH)_2$ рівна 3,80±0,15 еВ, що відповідає даним [231], отриманим для нанокристалічного гідроксиду нікелю з середніми розмірами частинок 22 нм. Для мікрокристалічного β-$Ni(OH)_2$, наприклад, значення енергії забороненої зони змінюється в інтервалі 3,0-3,5 еВ [232], тобто можна зробити висновок, що при зменшенні розмірів частинок матеріалу збільшується значення енергії забороненої зони для даного матеріалу, що може бути пов'язаним з ефектами квантового обмеження [233]. Обчислене значення енергії забороненої зони для ВОГ(X) становить 3,85±0,12 еВ, що відповідає даним у роботі [234], де оксид графену відновлювали хімічним способом з використанням гідразину. Енергія забороненої зони для ВОГ [235] залежить від співвідношення O / C і зростає із збільшенням оксигену. Інтегральне значення енергії забороненої зони для композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(X) становить 4,09±0,10 еВ, що є

більшим, порівняно зі значеннями для двох вихідних матеріалів для композиту. Спостережувані зміни можна пояснити особливостями формування композиту.

Це підтверджує припущення про те, що ультразвукове диспергування призводить до заповнення пор зразка β-$Ni(OH)_2$ фрагментами графену. Базуючись на цьому припущенні, можна очікувати збільшення співвідношення O / C для композитного матеріалу, що відповідає тенденції росту енергії забороненої зони для компоненти ВОГ(Х). Використання водного середовища під час приготування матеріалу є додатковим фактором, що спричиняє збільшення співвідношення O / C.

4.1.4. Електрохімічні властивості композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х)

Електрохімічні дослідження β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) проводили в триелектродній комірці, що складалась з робочого електрода (електродної композиції на нікелевій підкладці), порівняльного електрода (Ag / AgCl) та протиелектрода (металічна платина). Електродну композицію формували із 90 мас.% активного матеріалу, 5 мас.% полівініліденфториду у N-метилпіролідоні та 5 мас.% ацетиленової сажі. Компоненти робочого електрода змішували з ацетоном й сушили отриману суміш протягом 3 год при температурі 80°C. В ролі електроліту використовували 6М водний розчин КОН. Гальваностатичне тестування проводили при значеннях питомого струму 0,08; 0,16; 0,24; 0,32; 0,40 $А \cdot г^{-1}$. Вимірювання циклічної вольтаперометрії проводились при значеннях швидкості сканування 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 $мВ \cdot с^{-1}$. Імпедансні дослідження здійснювали в діапазоні частот 0,01 Гц -100 кГц.

Криві, отримані з результатів циклічної вольтамперометрії для зразків матеріалів ВОГ(Х), β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) представлено на рис. 4.1.6. Електрод, сформований на основі ВОГ(Х) при всіх застосовуваних значеннях швидкості сканування має близьку до прямокутника форму, що є свідченням

накопичення заряду за механізмом утворення ПЕШ. Незначну еліптичну деформацію циклів можна пояснити присутністю псевдоємнісної компоненти, завдяки взаємодії оксигеновмісних функціональних груп та йонів H^+. Саме карбоксильні та гідроксильні функціональні групи чинять псевдоємнісний ефект [236]. Базуючись на даних вимірювань ЦВА та відповідно до [237,238], питому ємність *C* матеріалів обчислили, використовуючи рівняння:

$$C = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU/2ms(U_2 - U_1) \qquad (4.1.3)$$

де U_1 та U_2- потенціали зсуву у ЦВА, $I(U)$ - струм, m - маса зразка, s - швидкість сканування.

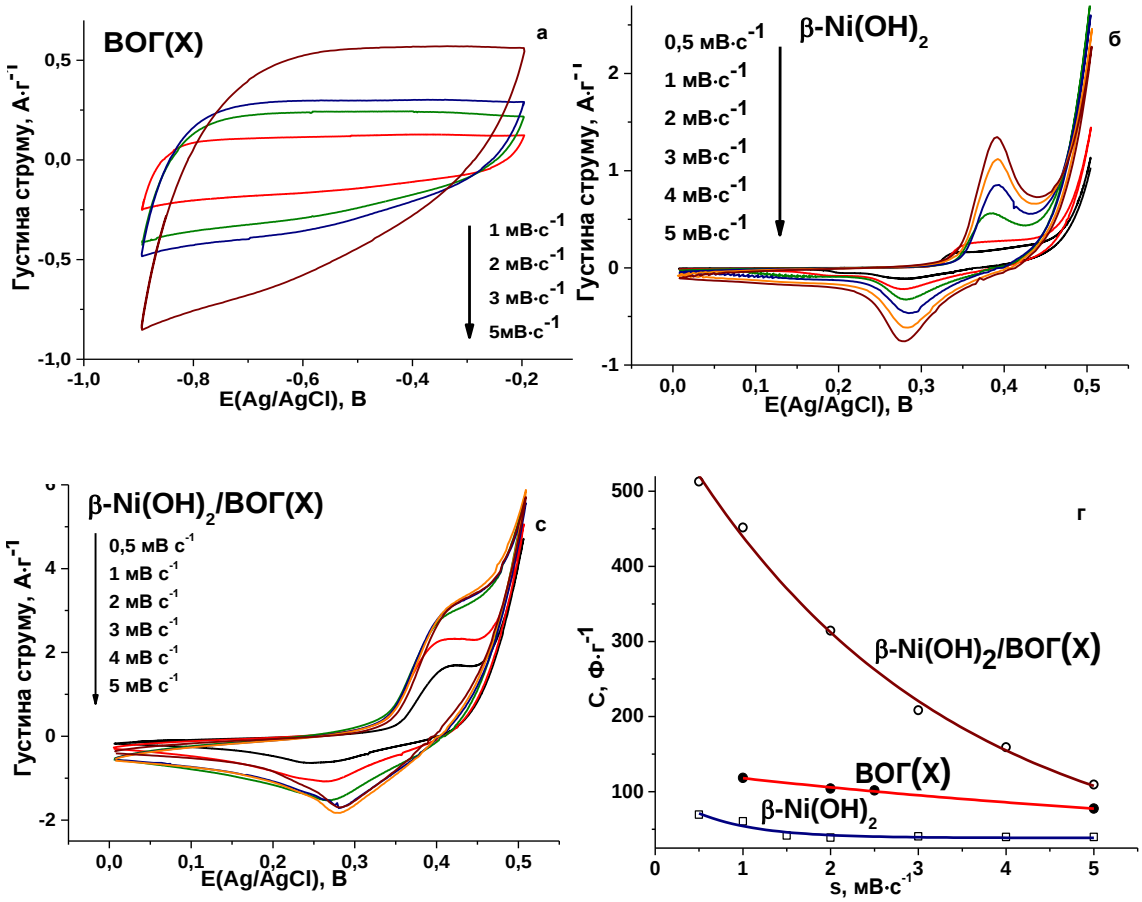


Рис.4.1.6. Криві ЦВА при різних швидкостях сканування для зразків електродів ВОГ(X) (а), β-$Ni(OH)_2$ (б) та β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(X) (в) та залежність питомої ємності від швидкості сканування (г).

На відміну від ВОГ(Х), який слабо виявляє окисно-відновний відгук, зразки матеріалів β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) демонструють окисно-відновні властивості у потенціальному діапазоні 0,0-0,5 В, відносно порівняльного електрода Ag / AgCl, що є результатом перебігу фарадеївських реакцій на поверхні електрода (рис. 4.1.6, а).

Крива ЦВА композитного електрода демонструє окисно-відновні піки у тому ж потенціальному діапазоні, що й β-$Ni(OH)_2$ (рис.4.1.6, б,в). Перебіг окисно-відновних процесів у лужних електролітах спричинені переходами водного нікелю:

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

Виходячи з цього є можливість побудувати модель протікання процесів на межі розділу електрод-електроліт. Добре розвинута поверхня й особливості синтезу матеріалу гідротермальним методом обумовлюють присутність інтеркальованих молекул води між упакованими шарами гідроксиду нікелю (рис.4.1.7.). У випадку нанорозмірних частинок β-$Ni(OH)_2$, особливо, коли вони контактують з пакетами ВОГ, для яких властивим є електронний тип провідності й за умови, що структура містить дефекти, стає можливим перенесення електронів, яке можна описати схемою $Ni(OH)_2$-e^-=$Ni(OH)_2^+$, а також утворення центрів $Ni(OH)_2^+$. Значення питомої електропровідності зразка ВОГ(Х), який використали для отримання композиту при 298 К, складає близько 27 $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$, в той час як дійсна частина електропровідності зразків матеріалів β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) становить $9{,}0\cdot10^{-7}$ й $9{,}7\cdot10^{-5}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$, відповідно. Енергія «відриву» протонів зменшується відповідно до реакції $Ni(OH)_2^+$ - H^+=NiOOH за рахунок поляризаційного впливу молекул води. За цих умов внаслідок взаємодії вільного протона та міжкристалічних молекул води утворюється іон гідроксонію (H_3O^+), який є нестабільним у лужному середовищі, що спричиняє «відрив» протона (депротонізацію) з подальшою його міграцією у міжшаровий простір через проміжні молекули H_2O та протонні

дефекти. Отже, процеси заряд / розряду електродів, сформованих на основі гідроксиду нікелю, зумовлюють твердотільну дифузію протонів. Цей механізм, детально описаний у [239], передбачає важливість домішок з електронною провідністю, що дозволяє зберігати ефективність переносу протонів і забезпечити мінімізацію впливу ефектів пасивації, які присутні на границі розділу електрод / електроліт, на процес заряд / розряду.

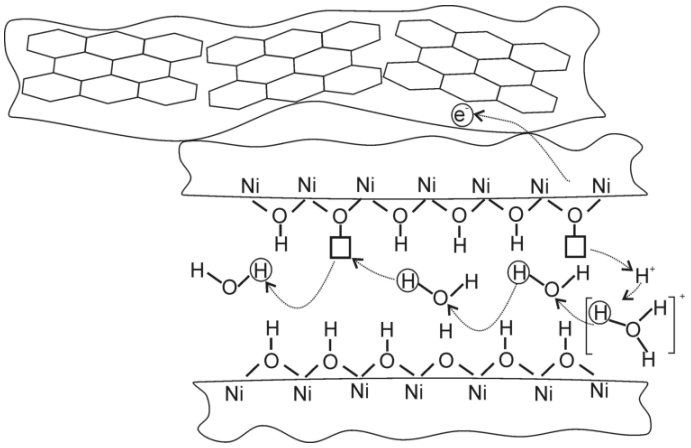


Рис.4.1.7. Схематичне зображення міграції протонів у β-$Ni(OH)_2$

Окисно-відновні піки для електродного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) є ушир ними і володіють вищим значенням питомого струму, порівняно із чистим β-$Ni(OH)_2$. Потенціал анодного піка для β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) зміщується в сторону додатніх значень, порівняно з потенціалом анодного піка для матеріалу β-$Ni(OH)_2$, що зумовлено присутністю у композитному матеріалі відновленого оксиду графену. Цей ефект можна пояснити збільшенням для β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) внутрішнього опору з ростом швидкості сканування потенціалу [81].

Під час процесу розряду протони дифундують з межі розділу частинка гідроксиду нікелю / електроліт, причому компенсація заряду - це результат трансферу електронів із нікелевого струмознімача до активного електродного матеріалу. При процесі заряду протони переносяться через границю розділу

частинка гідроксиду нікелю / електроліт і взаємодіють із гідроксильними функціональними групами з утворенням молекул води.

Порівняно з електродами на основі β-$Ni(OH)_2$ й ВОГ(Х) композитний матеріал характеризується кращою електрохімічною активністю, що є наслідком синергетичного ефекту (рис.4.1.6,г). Отримане з результатів потенціодинамічного циклювання значення питомої ємності для електрода з композитним матеріалом становить 513 $Ф \cdot г^{-1}$ при значенні швидкості сканування 0,5 $мВ \cdot с^{-1}$ [240]. Імовірними причинами росту значення питомої ємності для електрода на основі композиту є збільшення рухливості заряду та площі контакту частинка β-$Ni(OH)_2$ / електроліт за умови контакту з ВОГ(Х), який, як згадувалось вище, характеризується електронним типом провідності, що й дає можливість формування активних центрів $Ni(OH)_2^+$.

Оскільки ємність електрода на основі композиту складається з ємності подвійного електричного шару та дифузійно-контрольованої компоненти (внаслідок редокс реакцій), важливим є розділення внесків ПЕШ і окисно-відновної компоненти у загальну ємність електродного матеріалу. Це можна здійснити, використавши різні кінетичні залежності кожного типу ємності від швидкості сканування (s) [240]:

$$Q = Q_{s=\infty} + \alpha s^{-1/2} \tag{4.1.4}$$

$$Q^{-1} = Q_{s=0}^{-1} + \alpha s^{1/2} \tag{4.1.5}$$

де Q- загальний заряд при різних швидкостях сканування ($Q = Cm\Delta U = A/2s$), A- загальна площа ЦВА кривих), $Q_{s=\infty}$- заряд подвійного шару і $Q_{s=0}$ - максимальний загальний заряд, який можна отримати та a і b- сталі.

Експериментальні залежності $Q(s^{-1/2})$ та $Q^{-1}(s^{1/2})$ для β-$Ni(OH)_2$ (рис.4.1.8,а, б) та композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) (рис.4.1.8,в, г) було апроксимовано лінійними моделями при різних значеннях швидкості

сканування потенціалу, що дозволяє обчислити внесок окисно-відновної ємності. Отримано, що вклад псевдоємності становить приблизно 77-80% для електродного матеріалу β-Ni(OH)$_2$ та 91 % для β-Ni(OH)$_2$ / ВОГ(Х).

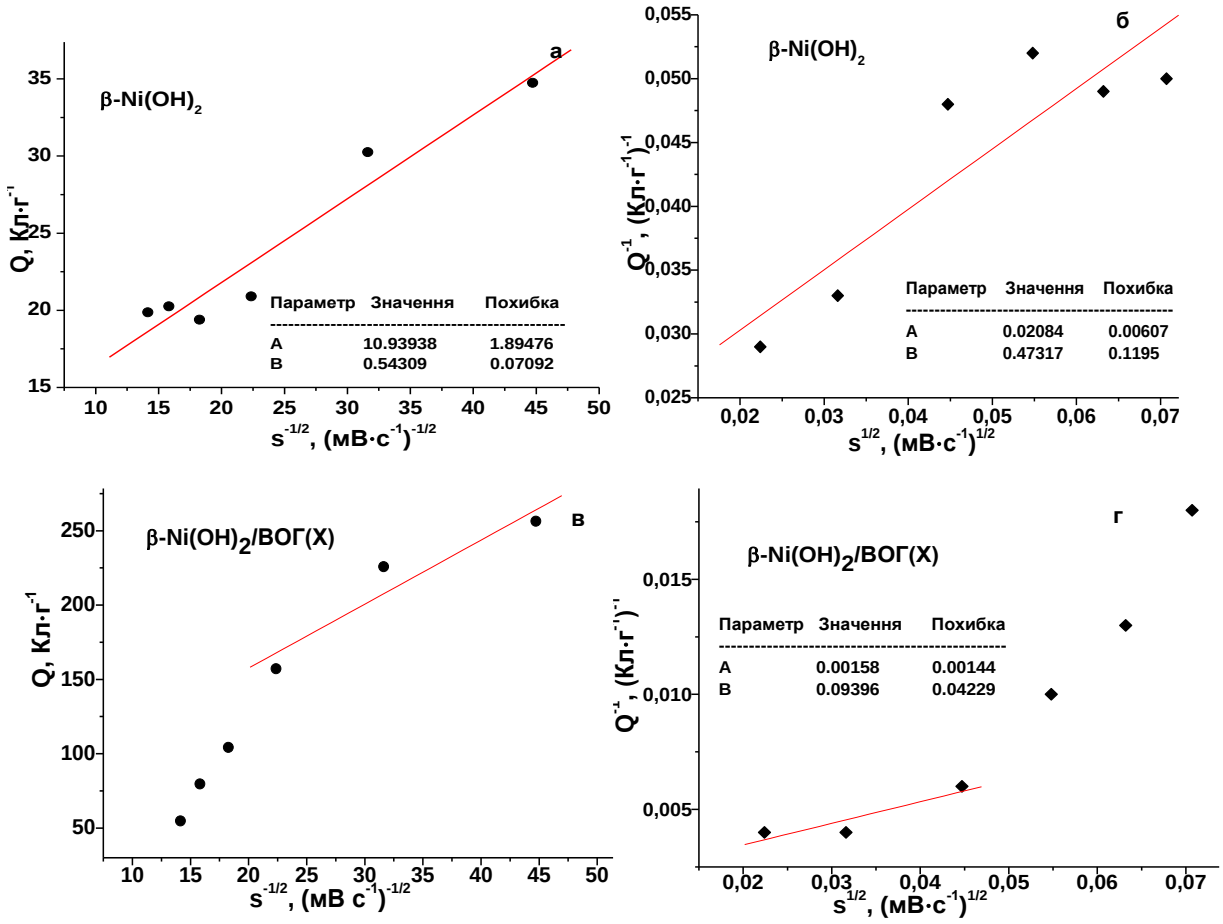


Рис.4.1.8. Відношення зарядів (а, в) Q до $s^{-1/2}$ та (б, г) Q^{-1} до $s^{1/2}$ для (а, б) β-Ni(OH)$_2$ та (в, г) β-Ni(OH)$_2$/ВОГ(Х).

Лінійні залежності катодного й анодного пікових струмів від $s^{1|2}$ (рис. 6) є результатом «виснаження» ємності електрода для дифузійно-обмежених окисно-відновних поверхневих процесів. Саме лінійний вигляд цих залежностей вказує на те, що електрохімічна реакція є квазіоборотною [241]. Неідеальна електрохімічна поведінка є обумовленою відносно малим значенням швидкості сканування потенціалу та повільним процесом заряд / розряду, що регулюється міграцією протонів.

Базуючись на вище згаданому та на результатах СЕМ запропоновано наступну модель перебігу редокс-реакцій на поверхні електрода на основі композитного матеріалу. β-$Ni(OH)_2$ складається із агломератів сферичної форми. Ці агломерати сформовані із частинок гідроксиду нікелю (за даними аналізу дифракції Х-променів їх розмір складає 13 нм), які контактують одна з одною, а також із об'ємною стінкою, яка сформувалась внаслідок випадково орієнтованих графенових пакетів. Значення середнього розміру для агломерату гідроксиду нікелю для композитного електрода, порівняно із β-$Ni(OH)_2$, спадає з 1 мкм до 250 нм, що спричинено ультразвуковим диспергуванням. Електронний перенос відбувається через мостики графену, які формуються між окремими частинками гідроксиду нікелю. Значення дифузійної довжини транспорту іонів у даному випадку можна вважати близьким до значення середнього розміру частинок (зміни концентрації електроліту не беремо до уваги). Окисно-відновні процеси «протікатимуть» у ділянках біля поверхні частинок електродного матеріалу. Ці частинки контактуватимуть з електролітом, причому електрони переноситимуться між частинками β-$Ni(OH)_2$ і ВОГ.

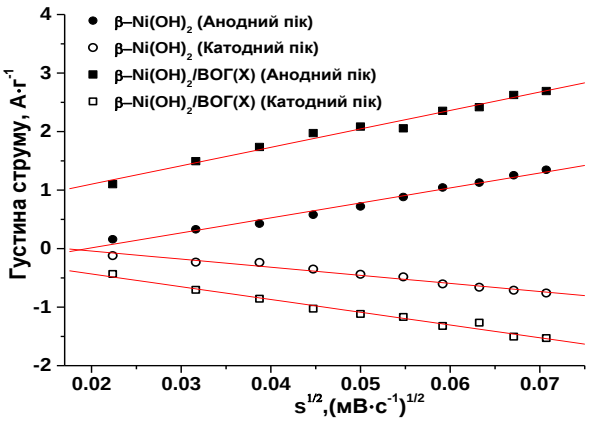


Рис.4.1.9. Залежності пікового струму від квадратного кореня швидкості сканування для електродних матеріалів β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х).

У цьому випадку фарадеївські реакції є квазіоборотними та можуть бути описані рівнянням Рендлса-Шевчика [242]:

$$i = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A \Delta C D^{1/2} s^{1/2} \text{ (при } 25^{\circ}\text{ C)} \qquad (4.1.6),$$

де i є піковим струмом,n є кількістю електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі (для β-$Ni(OH)_2$ $n = 1$), A є площею поверхні робочого електрода ($см^2$), D – коефіцієнт протонної дифузії ($см \cdot с^{-1}$), C – концентрація частинок, які дифундують в об'ємі електроліту ($моль \cdot см^{-3}$), s - швидкість сканування потенціалу ($В \cdot с^{-1}$). Значення площі поверхні А можна обчислити за даними низькотемпературної адсорбції азоту. Середнє значення кількості частинок у електроді можна обчислити, використовуючи значення маси матеріалу активного електрода та середню густину β-$Ni(OH)_2$ (4.10 $г \cdot см^{-3}$).

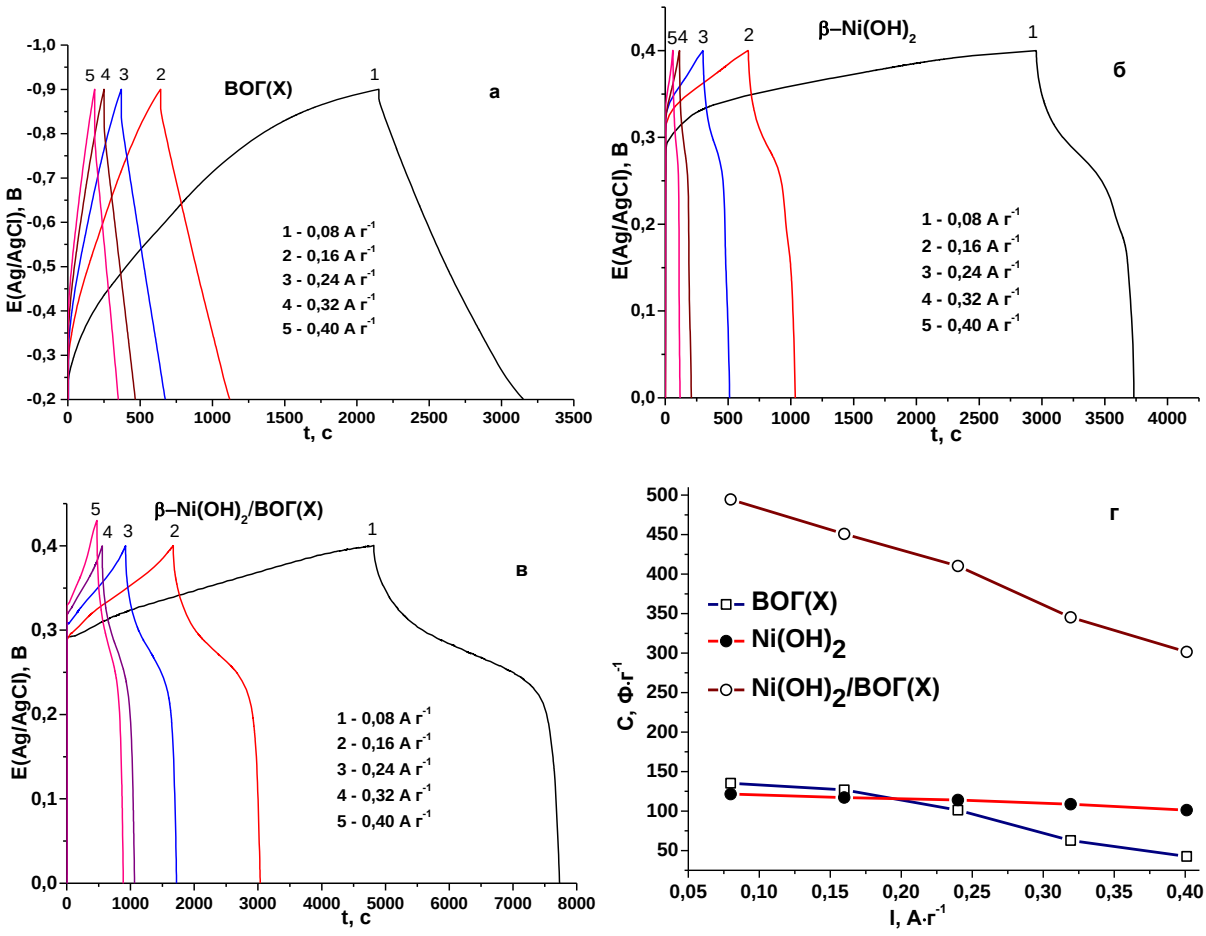


Рис. 4.1.10. Заряд / розрядні криві для ВОГ(X) (а), β-$Ni(OH)_2$ (б) та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(X) (в) при різних значеннях густин струму та залежність питомої ємності від густини струму (г).

Концентрацію протонів в електроді обчислюють, використовуючи значення загального заряду, що передається через електрод під час циклу при різних значеннях *s*. Використовуючи цю модель обчислено інтегральні коефіцієнти дифузії *D* для β-$Ni(OH)_2$ і β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х): $1{,}5\times10^{-11}$ та $2{,}6\times10^{-11}$ $см^2$ $с^{-1}$, відповідно - у випадку анодного процесу та дещо менші – $4{,}5\times10^{-12}$ та $2{,}1\times10^{-11}$ $см^2$ $с^{-1}$, відповідно– для катодного, що узгоджується із результатами в [243]. Значення коефіцієнта дифузії для протонів, що рухаються в ґратці мікрокристалічного гідратованого β-$Ni(OH)_2$, визначене циклічним скануванням, відповідно до [244], є дещо вищими – біля $3{,}1\cdot10^{-10}$ $см^2$ $с^{-1}$ і $4{,}6\cdot10^{-11}$ $см^2$ $с^{-1}$ для процесів заряджання та розряджання, відповідно. Зменшення коефіцієнта дифузії на стадії відновлення для β-$Ni(OH)_2$ (приблизно в 7 разів) є значнішим, ніж у випадку композиту β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) (приблизно в 1,3 рази).

Процес дифузії протонів у ґратці гідроксиду нікелю можна описати стрибковим механізмом в шарі гідроксиду з поверхні у об’єм первинних частинок, що є об’єднаними в агрегати [245]. Під час заряду (анодний процес) протони переходять із ОН положень. Зменшення середнього розміру частинок β-$Ni(OH)_2$ для електродного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) спричиняє ріст коефіцієнта протонної дифузії під час заряд / розрядних процесів. У результаті, електрод з β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) характеризується кращими ємнісними характеристиками, порівняно з електродами на основі β-$Ni(OH)_2$ і ВОГ(Х).

Гальваностатичні вимірювання проводили в потенціальному вікні від 0 до 0,4 В при застосованих питомих струмах від 0,08 А $г^{-1}$ до 0,40 А $г^{-1}$ (рис.4.1.10). Плато на розрядних кривих в потенціальному діапазоні 0,25-0,32 В - це результат псевдоємнісного відгуку даного електрода та відповідає процесу відновлення, визначеному методом ЦВА. При тих самих значеннях струмів розряду ємність розряду є вищою для β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х), порівняно з «чистим» β-$Ni(OH)_2$. Питома ємність синтезованих матеріалів обчислюється з кривих

заряд / розряду (отриманих у конфігурації трьох електродів), використовуючи наступне рівняння :

$$C_{spec} = \frac{I\Delta t}{mU} \quad (4.1.7)$$

де I– постійний струм розряду та Δt– час розряду, m– маса активних матеріалів (г), ΔU– потенціальне вікно розряду.

Електрод з β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) володіє вищими значеннями питомої ємності при всіх швидкостях сканування, порівняно з електродами з ВОГ(Х) та $Ni(OH)_2$. Питома ємність композитного матеріалу становить 494 $Ф \cdot г^{-1}$ при густині струму 0,08 $А \cdot г^{-1}$, порівняно з 121 та 133 $Ф \cdot г^{-1}$ для ВОГ(Х) та β-$Ni(OH)_2$, відповідно [246]. Отримані значення C_{spec} (рис.4.1.10,г) узгоджуються з даними, отриманими методом ЦВА (рис.4.1.8,г), проте, у загальному випадку, очікується лише кореляція у загальних тенденціях залежності даної характеристики від типу матеріалу для електрода. Для всіх зразків досліджуваних матеріалів зі збільшенням густини струму питома ємність зменшується, але швидкість спаду є максимальною для електрода на основі β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х). Питома ємність електродів ВОГ(Х) та β-$Ni(OH)_2$ менше залежить від густини прикладеного струму.

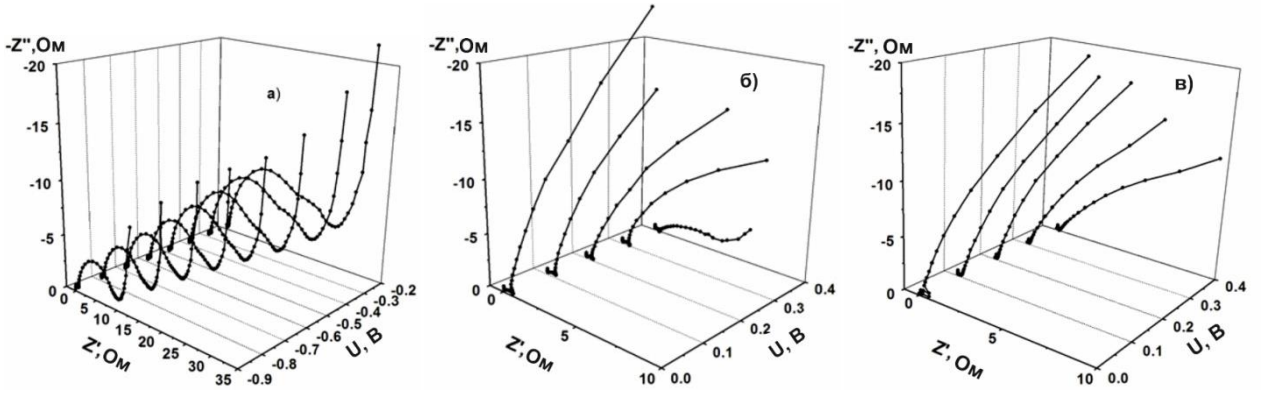


Рис.4.1.11. Діаграми Найквіста для електродів ВОГ(Х) (а), β-$Ni(OH)_2$ (б) та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) (в) в діапазоні частот від 100 кГц до 0,01 Гц при різних прикладених потенціалах.

Окисно-відновні процеси, що відбувались на міжфазовій поверхні електрод / електроліт досліджувались методом імпедансної спектроскопії. Імпедансні вимірювання виконувались при різних напругах зміщення, відповідних потенціальним вікнам, які використали, щоб отримати додаткову інформацію щодо кінетичних процесів, які відбуваються на електродах.

На залежностях Найквіста для електродного матеріалу ВОГ(Х) спостерігається присутність широкого півкола у області середніх та високих частот. Це є результатом процесу переносу заряду на межі розділу електрод / електроліт. Також, окрім півкіл, у низькочастотному діапазоні на діаграмах Найквіста присутня пряма лінія, що вказує на дифузійний перенос електроактивних частинок. Внутрішній опір електрода визначає початкова точка півкола. Збільшуючи від'ємний потенціал на електроді з ВОГ(Х) під час вимірювань ЕІС, спостерігається зменшення півкола у високочастотній області. Діаграми Найквіста для електродів як β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х), так і β-$Ni(OH)_2$ характеризуються малим стиснутим півколом у області високих частот та є близькими до лінійних в низькочастотному діапазоні. Швидкість протонної дифузії визначає кінетику електрохімічних систем. Для області дуже низьких частот лінійна залежність порушена. Кут ділянки Варбурга більший для електрода з β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х). Це означає, що цей електрод характеризується порівняно нижчим опором перенесення заряду і вищою дифузією на границі розділу електрод / електроліт.

Внутрішній опір електродів з β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) є меншим, ніж 0,1 Ом. Різна форма ділянок діаграм Найквіста, що спостерігається при низьких частотах є результатом нерівноважного характеру міграції електроактивних частинок зі збільшенням частоти. В низькочастотному діапазоні величину імпедансного відгуку описують напівскінченною дифузією. [247]:

$$|Z| = \frac{l}{C_l (D\omega)^{1/2}} \tag{4.1.8}$$

де ω - частота, l є середньою довжиною шляху дифузії, C_l є граничною ємністю та D є коефіцієнтом дифузії переносу зарядів. Граничну ємність C_l визначають за формулою:

$$\frac{1}{C_l} = \frac{-dZ_i}{d(\omega^{-1})} \tag{4.1.9}$$

де Z_i є уявною частиною імпедансу.

Отримані значення коефіцієнтів електростимульованої дифузії протонів для β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) при потенціалі нульового зміщення є дуже близькими - $1{,}54 \cdot 10^{-12}$ та $1{,}69 \cdot 10^{-12}$ $см^2$ $с^{-1}$, відповідно. Такий результат означає те, що для обох матеріалів домінантним є вклад псевдоємності. Завдяки тому, що збільшується площа контакту електрод / електроліт, для електродів з β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) збільшується імовірність утвореннння окисно-відновних активних центрів для об'ємних та поверхневих редокс-реакцій.

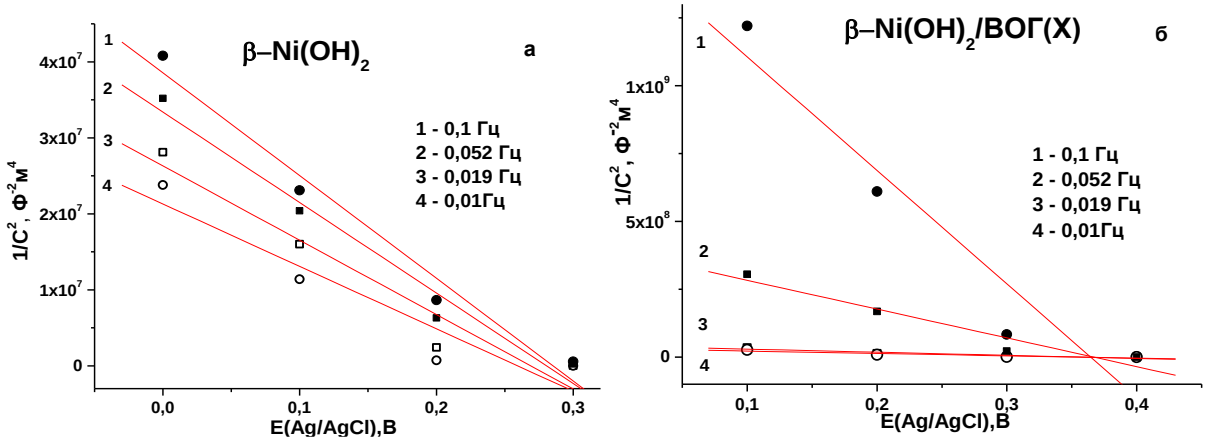


Рис.4.1.12. Побудови Мотта-Шотткі для електродів з β-$Ni(OH)_2$ (а) і β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) (б).

Аналіз отриманих результатів побудов Мотта-Шотткі (рис.4.1.12) показав, що і для β-$Ni(OH)_2$, і для композиту β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) у формуванні заряду

домінуючими є позитивні носії заряду. В той же час, для композиту можна спостерігати зсув потенціалу плоских зон в бік позитивних значень (від 2,8-2,9 В для електрода з β-$Ni(OH)_2$ до 0,36 В для композиту β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х)). Для електродів з β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) концентрація носіїв заряду складає $1{,}38 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$ і $2{,}03 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$, відповідно.

Ключовими характеристиками, які визначають практичне застосування суперконденсаторів є питомі енергія і потужність. Відповідно до ЦВА та гальваностатичних досліджень обчислено зв'язок між питомою енергією і середньою питомою потужністю:

$$E_{\text{пит}} = C_{\text{пит}} U^2 / 2 \qquad (4.1.10)$$

$$W_{\text{пит}} = E_{\text{пит}} / t \qquad (4.1.11)$$

де C – середнє значення ємності, обчислене із даних заряд / розрядного тестування, U – робоча напруга, а t – час розряджання.

Найвищим значенням питомої енергії при значенні питомої потужності 20 $Вт \cdot кг^{-1}$ характеризується електрод з β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) - 17 $Вт \cdot год \cdot кг^{-1}$ (рис.4.1.13), для якого домінуючим є внесок псевдоємності з високим значенням питомої потужності, завдяки високій електричній провідності 3D-мережі ВОГ(Х), яка забезпечує оптимальні шляхи перенесення електронів. Електрод ВОГ(Х) характеризується значенням питомої потужності близько 150 $Вт \cdot кг^{-1}$, залежним від питомої енергії. Електрод з чистим β-$Ni(OH)_2$ характеризується найнижчою електрохімічною активністю.

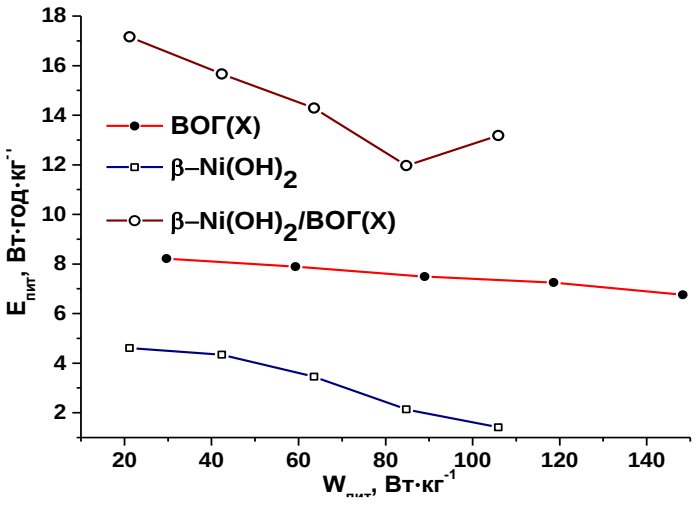


Рис.4.1.13. Діаграми Рагоне для електродів ВОГ(Х), β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х).

4.2. Синтез композитів β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) з різним масовим співвідношенням компонент ультразвуковим диспергуванням.

Для дослідження впливу вмісту компоненти ВОГ на властивості композиту, виконано синтез β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(МТ) при різному масовому співвідношенні складових композиту (2:1, 1:1 та 1:2).

β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(МТ) (1:2):

0,5 г ВОГ(МТ) розчинили у 50 мл дистильованої води, піддавши ультразвуковому диспергуваню протягом 1 год. 0,3 г β-$Ni(OH)_2$ розчинили у 30 мл дистильованої води, помішуючи на магнітній мішалці протягом 30 хв. Отримані розчини змішали та піддали ультразвуковій обробці протягом 2 год.

β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(МТ) (2:1):

0,23 г ВОГ(МТ) розчинили у 50 мл дистильованої води, піддавши ультразвуковому диспергуваню протягом 1 год. 0,47 г β-$Ni(OH)_2$ розчинили у 50 мл дистильованої води, помішуючи на магнітній мішалці протягом 30 хв. Отримані розчини змішали та піддали ультразвуковій обробці протягом 2 год.

β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(МТ) (1:1):

0,1 г ВОГ(МТ) розчинили у 20 мл дистильованої води, піддавши ультразвуковому диспергуваню протягом 1 год. 0,1 г β-$Ni(OH)_2$ розчинили у 20 мл дистильованої води, помішуючи на магнітній мішалці протягом 30 хв. Отримані розчини змішали та піддали ультразвуковій обробці протягом 2 год.

4.2.1. Структурно-морфологічні особливості композитних матеріалів β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (2:1, 1:1, 1:2)

Х-променеві дифрактограми ВОГ(МТ), β-$Ni(OH)_2$, та композитів β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) при різному масовому співвідношенні компонент представлено на рис.4.2.1 [248]. Усі дифрактограми було аналізовано за допомогою програмного забезпечення PowderCell [196]. Відповідно до даних Х-

променевої дифрактометрії всі композитні матеріали утворюють гексагональну фазу β-$Ni(OH)_2$ (JCPDS 38-0715) з шарами HO-Ni-OH, що упорядковані вздовж кристалографічного напрямку ***c*** з октаедричною координацією іонів Ni^{2+}. Для композитних матеріалів β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) при різному масовому співвідношенні компонент спостерігається присутність фрагментів відновленого оксиду графену у міжплощинному просторі шаруватого β-$Ni(OH)_2$.

Переважаючий ступінь орієнтації кристалітів β-$Ni(OH)_2$ для композитних матеріалів з різним вмістом ВОГ(МТ) обчислено аналізом відношення інтенсивності між рефлексами (001) та (101). Зі збільшенням у композитному матеріалі вмісту ВОГ(МТ) спостерігалось збільшення відношення інтенсивності між рефлексами (001) та (101), що відповідає збільшенню переважаючого ступеня орієнтації частинок у напрямку, перпендикулярному до кристалографічної площини ***c***. Цей результат є підтвердженням

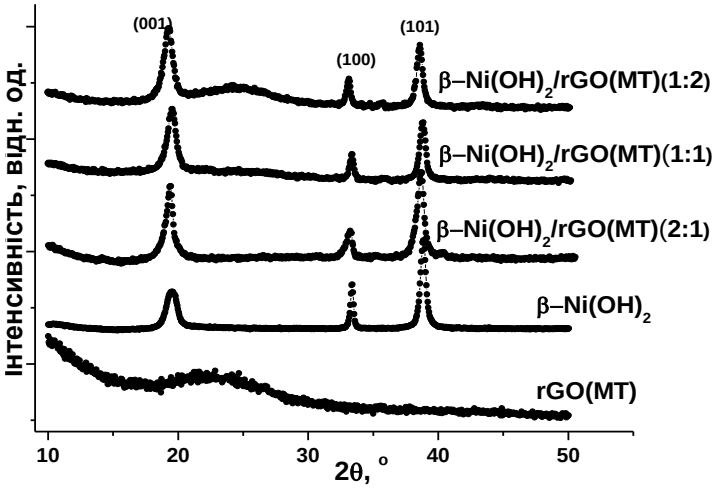


Рис.4.2.1. Х-променеві дифрактограми зразків матеріалів ВОГ(МТ), β-$Ni(OH)_2$, β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (2:1), β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (1:1), β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (1:2).

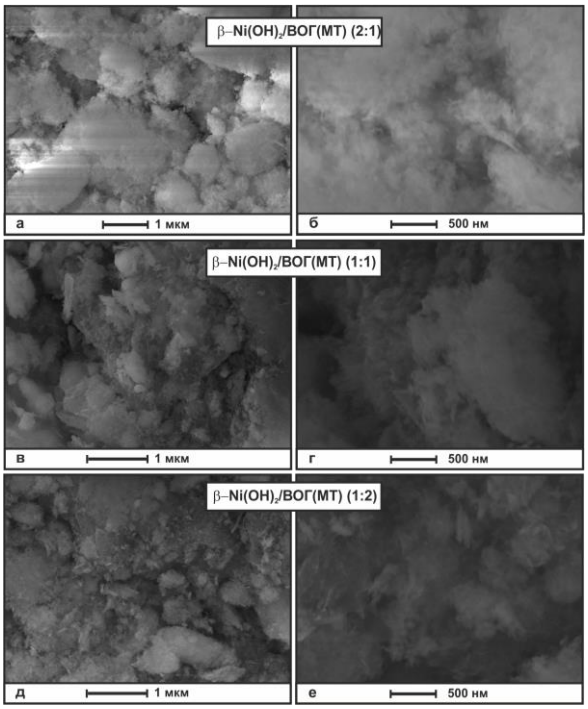


Рис.4.2.2. Зображення СЕМ зразків матеріалів при різному збільшенні β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (2:1) (а,б), β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (1:1) (в,г), β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (1:2) (д,е).

того, що середні розміри частинок матеріалів зменшуються, а фрагменти графену впроваджуються в міжплощинну відстань гідроксиду нікелю під час ультразвукової обробки, що добре узгоджується із результатами СЕМ (рис.4.2.2).

4.2.2. Електричні та електрохімічні властивості композиту β-Ni(OH)$_2$ / ВОГ(МТ) при різному масовому співвідношенні компонент.

Механізми електропровідності для β-Ni(OH)$_2$ і ВОГ(МТ), та композиту β-Ni(OH)$_2$ / ВОГ(МТ) при різному масовому співвідношенні компонент аналізували методом ЕІС в діапазоні температур 25-200^{o}C (рис.4.2.3).

Нелінійні залежності електричної провідності від температури β-Ni(OH)$_2$ при деяких вибраних значеннях частот демонструють максимальне значення електричної провідності при температурі 125 ^{o}C з наступним її зменшенням (рис.4.2.4,а). Спостережуване явище є спричиненим домінуванням у β-Ni(OH)$_2$ протонного типу провідності із стрибковим механізмом перенесення носіїв заряду [239].

Ріст температури призводить до видалення молекул води з простору між площинами β-Ni(OH)$_2$ і зміни механізму електричної провідності. Незначні зміни величини електричної провідності при малих значеннях частоти та її збільшення із зростанням частоти є характерними для даного зразка при значеннях температур 175 та 200 ^{o}C, що є типовим для розупорядкованих напівпровідників.

Для того, щоб інтерпретувати спектральну залежність частоти релаксації електричної провідності було використано рівняння Джоншера:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n \qquad (4.1.12),$$

де σ_{dc} є електропровідністю при постійному струмі, ω – частота, A – коефіцієнт й n є показниковим частотним параметром ($0 < n < 1$), що характеризує відхилення поведінки від дебаївської і є мірою взаємодії між парами іонів [249].

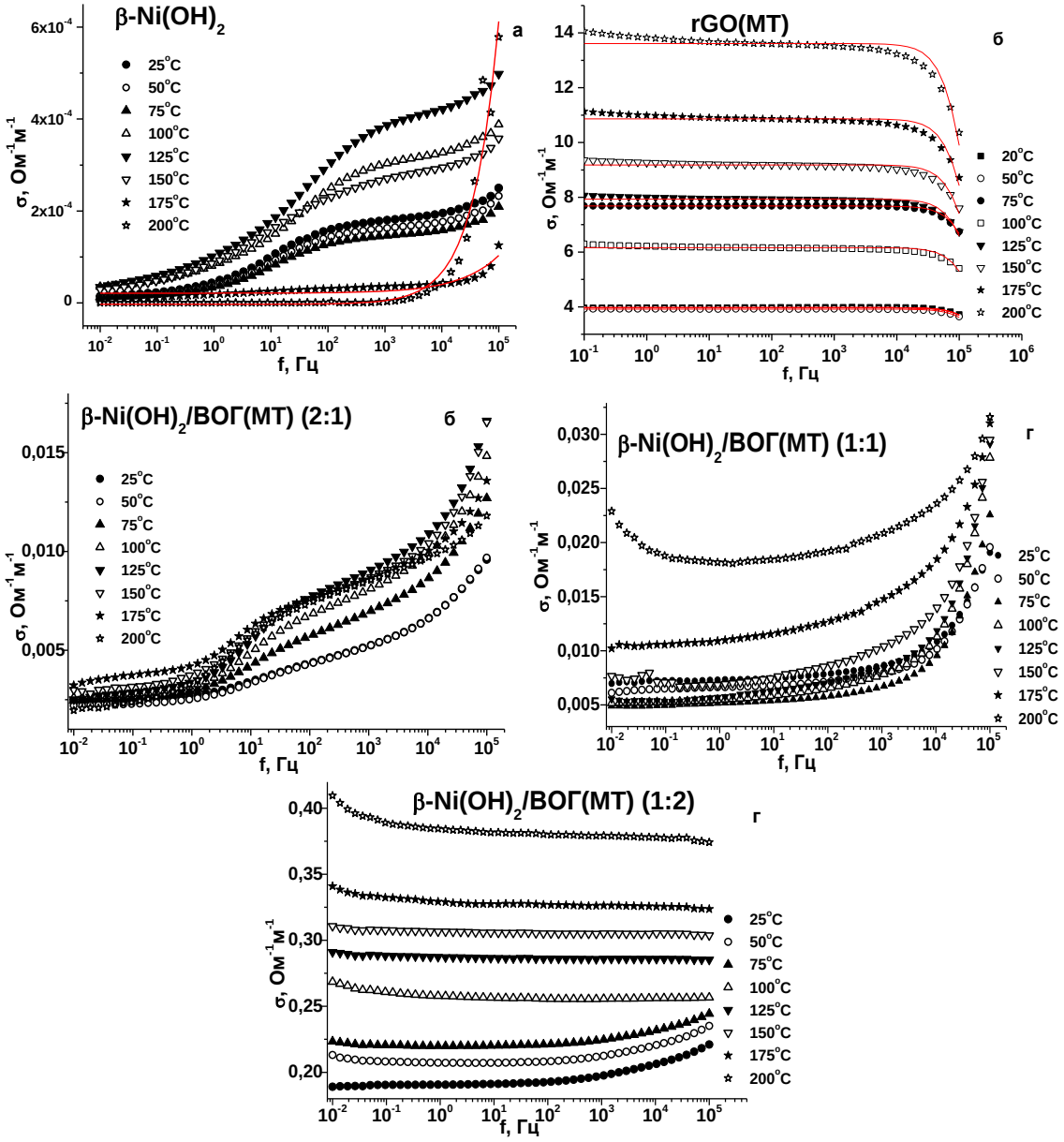


Рис.4.2.3. Частотні залежності електричної провідності для β-$Ni(OH)_2$ (а), ВОГ(МТ) (б) та композитних матеріалів β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (в,г,д), отримані у температурному діапазоні 25-200 °С з кроком 25 °С (суцільні лінії є результатом апроксимації рівнянням Джоншера).

Отримані значення *n* для кривих, отриманих при 175 та 200 °С складають $0{,}41 \pm 0{,}06$ й $0{,}95 \pm 0{,}05$, відповідно. Діапазон значень показника $0 < n < 0{,}4$ є свідченням переносу носіїв заряду крізь систему провідних зерен, які розділені

менш провідними бар’єрами, які ведуть себе, як макроскопічні диполі, які сильно взаємодіють один з одним [250]. Якщо значення *n* лежить у діапазоні $0,4 < n < 0,6$, це означає, що імовірними є переходи носіїв заряду через границі розділу зерен [251]. Такий результат є свідченням переходу від дифузійно-обмеженого характеру стрибків носіїв заряду між квазірівноважними позиціями у кристалічній гратці, розділеними потенціальним бар’єром у корельований бар'єрний стрибковий механізм провідності.

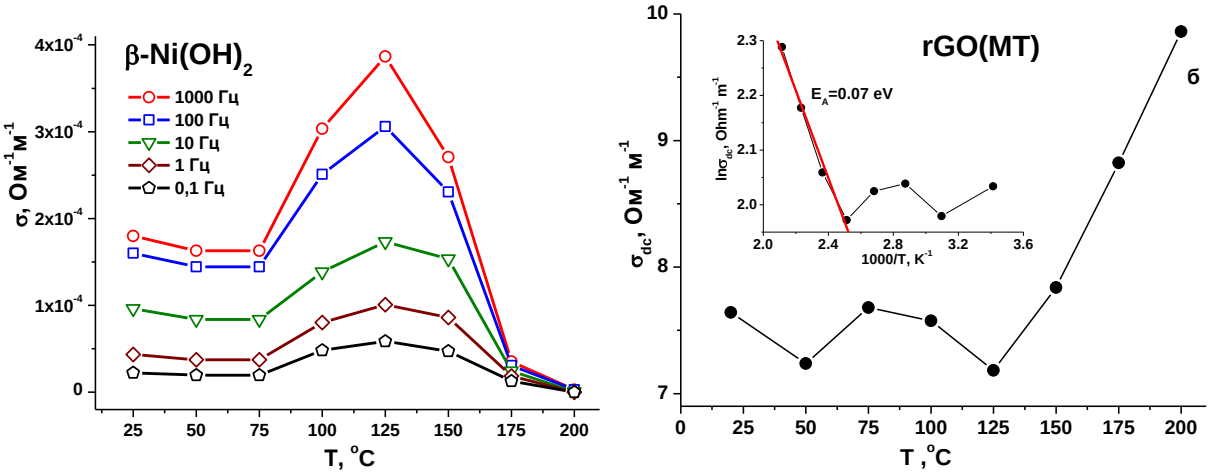


Рис.4.2.4. Температурні залежності питомої провідності для β-$Ni(OH)_2$ при вибраних частотах (а) і σ_{dc} для ВОГ(МТ) при різних температурах із залежністю Ареніуса (б).

Спостережуване зменшення питомої електропровідності для ВОГ(МТ) при частотах > 1000 Гц відповідає зосередженню електричних струмів біля поверхні провідних пакетів графену (скін-ефект) [212]. Тому криві σ (f,T) можна апроксимувати моделлю Друде:

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_{dc}}{1+\omega^2\tau^2(T)} \qquad (4.1.13),$$

де σ_{dc} є провідністю при постійному струмі. Для ВОГ(МТ) мали місце незначні зміни $\sigma_{dc}(T)$ у діапазоні температур 25-100°С з подальшим лінійним ростом при

вищих температурах. Залежність σ_{dc} від температури описують законом Ареніуса:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (4.1.14),$$

де E_a є енергією активації, σ_0 - коефіцієнт [206]. Використовуючи побудову Ареніуса обчислене значення енергії активації становить 0,07 еВ, що узгоджується із результатами, отриманими при дослідженні електричних властивостей ВОГ(МТ).

Збільшення масової частки компоненти ВОГ(МТ) в композитних матеріалах спричиняє систематичну еволюцію спектрів електропровідності.

Також характерні зміни є спостережуваними при рості температури дослідження. Вплив компоненти ВОГ(МТ) для композиту β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (2:1) відповідає додатковому росту електропровідності в частотному діапазоні 10^0-10^2 Гц (рис.4.2.5,а). Для цього зразка також спостерігалась високочутлива поведінка температурних залежностей електричної провідності від частоти, що зумовлено присутністю у композитному матералі двох компонент, що характеризуються різними механізмами провідності, що є домінантними при різних значеннях температури і в різному діапазоні частот.

Можна зробити припущення, що зростання температури чи частоти сигналу спричиняє посилення впливу графенової компоненти. Це припущення підтверджується температурними залежностями електричної провідності для композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (1:1). Незначний ріст електричної провідності у низькочастотному діапазоні спостерігається для всіх значень температури вимірювання, нижчих від 200°С (рис. 4.2.5,б). При цих температурах спостерігалось поступове збільшення електропровідності у діапазоні низьких частот. Такий же ефект спостерігався для зразка матеріалу з найбільшим вмістом ВОГ(МТ) - β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (1:2) при значеннях температур, вищих від 100°С. Температурні залежності електричної провідності

для цього матеріалу стають частотно-незалежними, що дозволяє обчислити значення енергії активації. (рис.4.2.5,в,г). Отримане значення енергії активації становить 0,06 еВ, що відповідає найкращій електропровідності композитних систем.

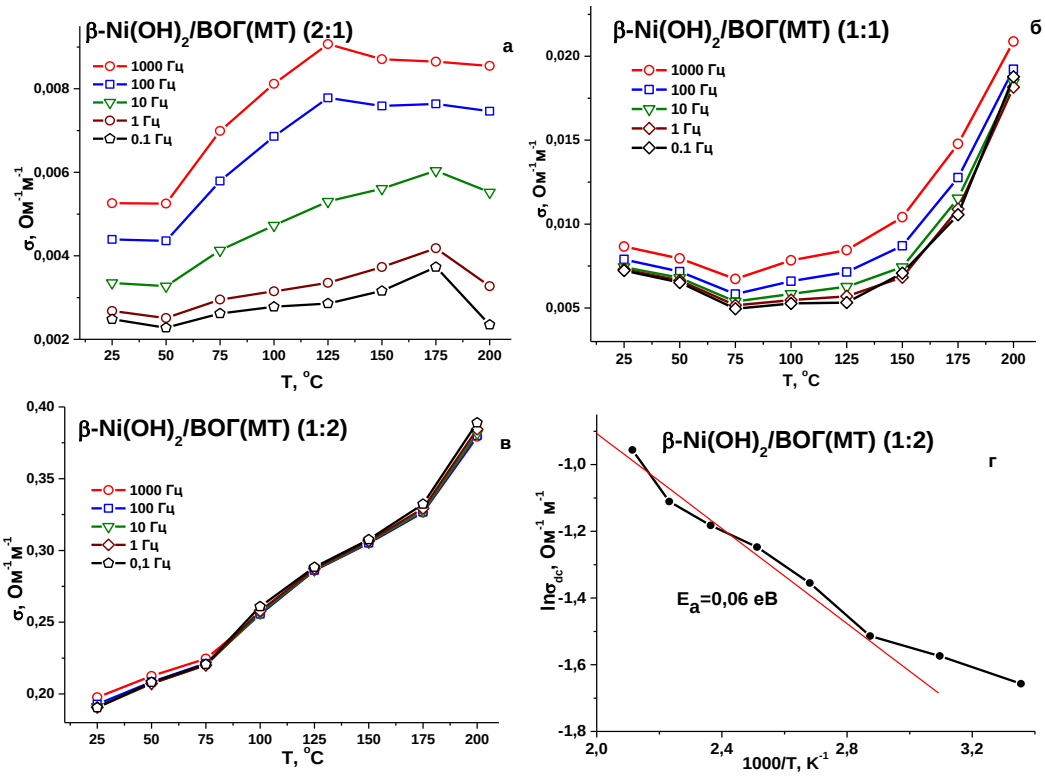


Рис.4.2.5. Залежності σ(T) для композитів β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) з різним вмістом ВОГ(МТ) при різних частотах (а,б,в) та крива Ареніуса для композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (1:2) (г).

Електрохімічні дослідження композитів β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (2:1, 1:1, 1:2) здійснювалися потенціодинамічним циклюванням триелектродної комірки, яка складалась із робочого електрода (електродна композиція, що впресована у нікелеву сітку), порівняльного електрода (Ag/AgCl) і анода (платинова фольга). Електродна композиція містить 90% активного матеріалу, 5% полі-вініліденфториду та 5% ацетиленової сажі. Всі компоненти електродної композиції змішувались в ацетоні і висушувались при температурі 80 °C

впродовж 3 год. Електролітом слугував 6 М водний розчин КОН. Заряд/розрядні процеси відбувались при значеннях питомого струму 0,2, 0,5 та 1 $А \cdot г^{-1}$. ЦВА-тестування проводили при значеннях швидкості сканування 1, 2, 3, 4, 5, 10 $мВ \cdot с^{-1}$.

Криві ЦВА, отримані для електрода на основі ВОГ(МТ), характеризуються близькою до прямокутної формою в діапазоні потенціалів 0-0,5 В. Це є ознакою оборотної ємнісної поведінки накопичення заряду (рис. 4.2.6,а). Трансформація форми кривих ЦВА із ростом швидкості сканування потенціалу свідчить про накопичення заряду в ПЕШ [252].

На ЦВА-кривій для електрода на основі β-$Ni(OH)_2$ спостерігається два чітких піки, які відповідають протіканню фарадеївських реакцій:

$$\beta\text{-}Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-.$$

Симетричність анодного та катодного піків є результатом оборотних процесів та псевдоємнісного накопичення заряду. Криві ЦВА для композитних електродів також свідчать про наявність окисно-відновних процесів, проте редокс-піки є ширшими і зміна форми ЦВА-кривих із збільшенням швидкості сканування потенціалу не є суттєвою, що вказує на складний характер ємності електродів та кращий транспорт носіїв заряду через електродний матеріал (рис.4.2.6,в,г,д).

Використовуючи площу під цими кривими, яка є функцією швидкості сканування потенціалу обчислено значення питомої ємності за формулою (4.1.3).

Для електрода з ВОГ(МТ) спостерігається зміна питомої ємності зі збільшенням швидкості сканування (потенціальний діапазон 0,5-5 $мВ \cdot с^{-1}$) від 65 до 18 $Ф \cdot г^{-1}$. Найвищим значенням ємності характеризується композитний матеріал β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(МТ)(2:1) - 145 $Ф \cdot г^{-1}$ при s=0,5 $мВ \cdot с^{-1}$ з найстрімкішим спадом ємності зі збільшенням швидкості сканування (рис.4.2.6,д) [253,254]. Збільшення вмісту ВОГ(МТ) у композитному матеріалі негативно впливає на його ємнісні властивості. Максимальна питома ємність для композитів

β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) складає 102 і 89 $Ф \cdot г^{-1}$ при масовому співвідношенні компонент 1:1 і 1:2, відповідно [255].

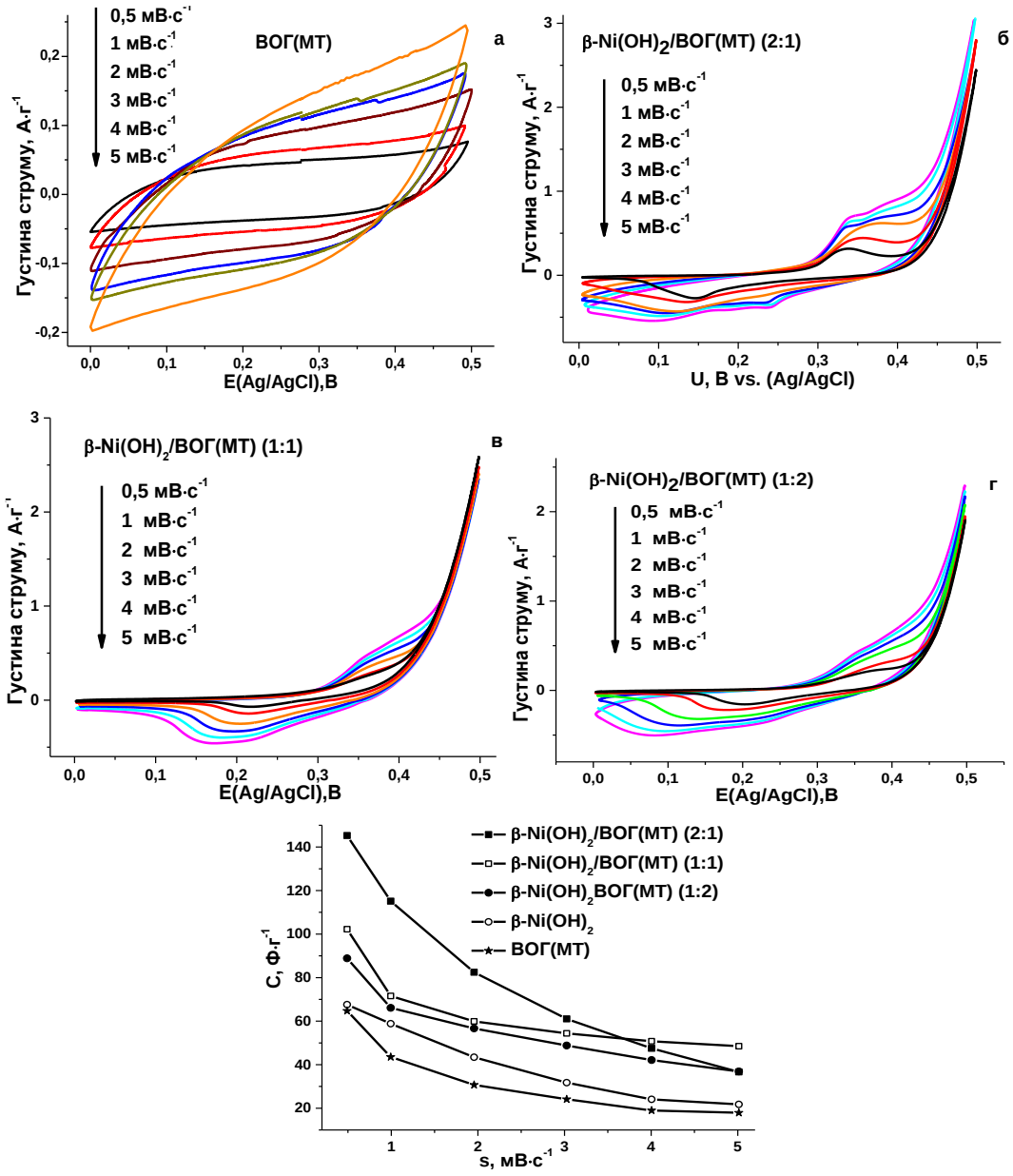


Рис.4.2.6. Криві ЦВА, отримані при різних швидкостях сканування для електродів з ВОГ(МТ) (а), β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (2:1) (б), β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (1:1) (в), β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) (1:2) (г) та залежності питомої ємності від швидкості сканування для ВОГ(МТ) та композитів β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) при різному співвідношенні компонент (д).

Отже, дослідження структури гідроксиду нікелю показали, що матеріал утворений частинками з розмірами близько 15-20 нм. Також для цього матеріалу спостерігається ріст кристалітів у напрямку, перпендикулярному до кристалографічної осі ***c***, що призводить до їх пластинчастоподібної форми, що узгоджується із даними СЕМ. З аналізу дифракції Х-променів для композитного матеріалу β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) отримано, що у матеріалі присутні плоскі дефекти, з чого можна зробити висновок, що ультразвукове диспергування спричиняє зменшення середніх розмірів частинок матеріалу із можливістю для впровадження атомів карбону у простір між шарами гідроксиду нікелю. Середній розмір ОКР фази β-$Ni(OH)_2$ в композиті β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) рівний близько 13 нм.

Дослідження оптичних властивостей показали, що для усіх зразків типовими є прямозонні оптичні переходи. Енергія забороненої зони для зразка β-$Ni(OH)_2$ рівна 3,80±0,15 еВ, що відповідає літературним даним, отриманим для нанокристалічного гідроксиду нікелю з середніми розмірами частинок 22 нм. Обчислене значення енергії забороненої зони для ВОГ(Х) становить 3,85±0,12 еВ, що відповідає літературним даним, де для відновлення оксиду графену використовували гідразин. Спостережувані зміни можна пояснити особливостями формування композиту.

Аналіз структурно-морфологічних властивостей композитних матеріалів β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(МТ) показав, що для усіх композитів з різним масовим співвідношенням компонент спостерігається присутність фрагментів ВОГ між частинками β-$Ni(OH)_2$. Зі збільшенням вмісту ВОГ збільшувався переважаючий ступінь орієнтації частинок матеріалу у кристалографічній площині ***c***, що є підтвердженням того, що середні розміри частинок матеріалів зменшуються, а вуглецеві фрагменти впроваджуються в міжплощинну відстань гідроксиду нікелю під час ультразвукової обробки, що добре узгоджується із результатами СЕМ.

Проаналізовано електричні та електрохімічні властивості відновленого оксиду графену, отриманого методами Хамерса та Маркано-Тоура, гідроксиду нікелю та композитів на їх основі.

З’ясовано, що для нікель гідроксиду домінуючим є протонний тип провідності із стрибковим механізмом носіїв заряду, причому із ростом температури має місце зміна механізму провідності: спостерігається перехід від дифузійно-обмеженого характеру стрибків носіїв заряду між квазірівноважними позиціями у кристалічній гратці, розділеними потенціальним бар’єром у корельований бар'єрний стрибковий механізм провідності.

Результати, отримані з побудови Мотта-Шотткі свідчать про те, що і для β-$Ni(OH)_2$, і для композиту β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) основний вклад у провідність роблять позитивні носії заряду, концентрація яких для електродів на основі β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) становить $1{,}38\cdot10^{18}$ $см^{-3}$ та $2{,}03\cdot10^{18}$ $см^{-3}$, відповідно.

З’ясовано, що механізмом накопичення заряду для електродів на основі відновленого оксиду графену (синтезованого як методом Хамерса, так і методом Маркано-Тоура) для гібридних електрохімічних систем є процеси перезаряджання ПЕШ. Максимальна питома ємність для ВОГ(МТ) при гальваностатичних дослідженнях становить 121 $Ф\cdot г^{-1}$ при густині струму 0,08 $А\cdot г^{-1}$, а для ВОГ(МТ) при ЦВА дослідженнях -65 $Ф\cdot г^{-1}$ при швидкості сканування 0,5 $мВ\cdot с^{-1}$.

Експериментально підтверджено, що для електродів з β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) ємність складається із дифузно-контрольованої компоненти та ємності подвійного шару із вкладом псевдоємності 91%. та значенням коефіцієнта електростимульованої дифузії протонів при потенціалі нульового зміщення для β-$Ni(OH)_2$ / ВОГ(Х) становить $1{,}69\cdot10^{-12}$ $см^2\cdot с^{-1}$. Максимальна отримана ємність з даних гальваностатичних вимірювань становить 494 $Ф\cdot г^{-1}$ при густині струму 0,08 $А\cdot г^{-1}$. Значення густини енергії для β-$Ni(OH)_2$/ВОГ(Х) становить близько

17 Вт·кг$^{-1}$ при питомій потужності близько 20 Вт·кг$^{-1}$.

Проведено аналіз впливу масової частки графенової компоненти ВОГ(МТ) на електричні та електрохімічні властивості композитних матеріалів β-Ni(OH)$_2$ / ВОГ(МТ). Отримано, що для зразка композиту β-Ni(OH)$_2$ /ВОГ(МТ) залежність електричної провідності від частоти є температурно чутливою. Така поведінка зумовлена присутністю в композитному матеріалі двох компонент, що володіють різними механізмами провідності, які є домінантними при різних температурах і діапазонах частот, причому підвищення температури або частоти сприяє збільшенню впливу вуглецевої компоненти. Композит із найбільшою масовою часткою ВОГ(МТ) - β-Ni(OH)$_2$ / ВОГ(МТ) (1:2) виявляє частотно незалежну температурну залежність провідності із значенням енергії активації E_a=0,06 еВ.

Максимальне значення ємності з даних ЦВА для електродів з композитом β-Ni(OH)$_2$ / ВОГ(МТ) спостерігали для композиту зі співвідношенням компонент 2:1 - 145 Ф·г$^{-1}$ при швидкості сканування 0,5 мВ·с$^{-1}$, причому для даного матеріалу спостерігався найшвидший спад ємності із швидкістю сканування. Максимальна питома ємність для композитів β-Ni(OH)$_2$ / ВОГ(МТ) складає 102 і 89 Ф·г$^{-1}$ при масовому співвідношенні компонент 1:1 і 1:2, відповідно, з чого можна зробити висновок про те, що збільшення масової частки компоненти ВОГ(МТ) негативно відображається на електрохімічних властивостях композитного матеріалу.

Література до розділу

81, 196, 198, 206, 212, 223-255

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що для випадку оксиду графену, отриманого методами Хамерса та Маркано-Тоура товщина частинок становить 3,4 та 5,6 нм, причому відстань між графеновими листами в пакеті дорівнює 0,76 і 0,86 нм відповідно.

2. Показано, що величина енергії активації провідності для зразків оксиду графену, отриманого методами Хамерса та Маркано-Тоура становить 0,06-0,07 і 0,07-0,10 еВ за умови протонного механізму переносу заряду. Для відновленого оксиду графену міграція носіїв заряду в межах графенових пакетів відбувається паралельно з перколяцією електронів між окремими пакетами.

3. Для ультрадисперсного β-$Ni(OH)_2$ та його композитів з відновленим оксидом графену характерними є прямозонні оптичні переходи при значенні ширини забороненої зони 3,80±0,15 та 4,09±0,10 еВ, відповідно.

4. Для відновленого оксиду графену, одержаного за протоколом Хамерса (формується пластинчастими частинками розмірами 15-35 нм при товщині 5 нм) та Маркано-Тоура (складається з протяжних агрегованих вуглецевих пакетів з середньою товщиною 12 нм) значення енергії активації провідності становлять 0,60-0,80 та 0,06-0,08 еВ, відповідно, що зумовлюється морфологічними відмінностями між матеріалами при значеннях їх питомої площі поверхні 1154 і 856 $м^2 \cdot г^{-1}$.

5. Для гідроксиду нікелю з ламелярними частинками розмірами 15 нм, які формують агломерати величиною 1-2 мкм, основним є протонний тип електричної провідності при величині енергії активації 0,485±0,027 еВ. Для композитів, отриманих на основі β-$Ni(OH)_2$ та відновленого оксиду графену, синтезованого за Хамерсом та Маркано-Тоуром (розмір частинок в обох випадках до 13 нм при орієнтації в кристалографічній площині (001)) при температурах < 100 °С та низьких частотах основною є протонна провідність, тоді як при вищих температурах та частотах підвищується вплив провідності графенової складової.

6. Вперше виявлено для електродів композиту β-$Ni(OH)_2$ / відновлений оксид графену, що максимальні значення питомої ємності, визначені методом потенціодинамічного циклювання становлять 513 $Ф \cdot г^{-1}$ при 0,5 $мВ \cdot с^{-1}$, а максимальне значення питомої енергії становить 17 $Вт \cdot год \cdot кг^{-1}$ при питомій потужності 20 $Вт \cdot кг^{-1}$.

7. Для композитів на основі β-$Ni(OH)_2$ та відновленого оксиду графену за Маркано-Тоуром значення питомої ємності становлять 145, 102 та 89 $Ф \cdot г^{-1}$ при масовому співідношенні компонент 2:1; 1:1 та 1:2, відповідно, причому ріст вмісту графенової складової призводить до росту дисперсності матеріалу та збільшення міжплощинних відстаней в структурі β-$Ni(OH)_2$ в напрямку осі *c*.

8. Для електродів на основі β-$Ni(OH)_2$ / відновлений оксид графену (за Хамерсом) вклад псевдоємнісної складової у загальну ємність електрода складає 91%. Значення коефіцієнта електростимульованої дифузії редокс-активних частинок для електродів на основі β-$Ni(OH)_2$ та β-$Ni(OH)_2$ / відновлений оксид графену у 6 М водному розчині КОН становлять $2{,}1 \cdot 10^{-12}$ та $4{,}5 \cdot 10^{-12}$ $см^2 \cdot с^{-1}$, відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. New York. 1999. 697 p.

2. Hu C. C., Chen W. C. Effects of substrates on the capacitive performance of $RuO_x \cdot nH_2O$ and activated carbon–RuO_x electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2004. V. 49, № 21. P. 3469-3477.

3. Zhao D., Zhou W., Li H. Effects of deposition potential and anneal temperature on the hexagonal nanoporous nickel hydroxide films. *Chemistry of materials*. 2007. V. 19, № 16. P. 3882-3891.

4. Hu W. K., Noréus D. Alpha nickel hydroxides as lightweight nickel electrode materials for alkaline rechargeable cells. *Chemistry of materials*. 2003. V. 15, №. 4. P. 974-978.

5. Wang F., Xiao S., Hou Y., Hu C., Liu L., Wu Y. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors. *Rsc Advances*. 2013. V. 3, № 32. P. 1305913084.

6. Orlita M. [et al.] Approaching the Dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene. *Physical review letters*. 2008. V. 101, № 26. P. 267601.

7. Balandin A. A. [et al.] Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*. 2008. V. 8, №. 3. P. 902-907.

8. Coudun C., Grillon F., Hochepied J. F. Surfactant effects on pH-controlled synthesis of nickel hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006. V. 280, №. 1-3. P. 23-31.

9. Mavis B., Akinc M. Cyanate intercalation in nickel hydroxide. *Chemistry of materials*. 2006. V. 18, № 22. P. 5317-5325.

10. Wyckoff R. W. G. ChapterV. Crystal Structures. V. 2. 1960. p. 12.

11. Yang H. [et al.] Nickel hydroxide nanoflowers for a nonenzymatic electrochemical glucose sensor. *Journal of The Electrochemical Society*. 2014. V. 161, № 10. P. B216-B219.

12. Greaves C., Thomas M. A. 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. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 1986. V. 42, № 1. P. 51-55.

13. McEwen R. S. Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides. *The Journal of Physical Chemistry*. 1971. V. 75, № 12. P. 1782-1789.

14. Jeevanandam P., Koltypin Y., Gedanken A. Synthesis of nanosized α-nickel hydroxide by a sonochemical method. *Nano letters*. 2001. V. 1, № 5. P. 263-266.

15. Mavis B., Akinc M. Three-component layer double hydroxides by urea precipitation: structural stability and electrochemistry. *Journal of power sources*. 2004. V. 134, № 2. P. 308-317.

16. Bode H., Dehmelt K., Witte J. Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode - I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. *Electrochimica Acta*. 1966. V. 11, № 8. P. 1079-IN1.

17. Tang Z. K. [et al.] Tunable band gap and magnetism of the two-dimensional nickel hydroxide. *Rsc Advances*. 2015. V. 5, № 94. P. 77154-77158.

18. Richardson J. T. Magnetic properties of $Ni_2O_3 \cdot H_2O$. *The Journal of Physical Chemistr*y. 1963. V. 67, № 6. P. 1377-1378.

19. Tkalych A. J., Yu K., Carter E. A. Structural and electronic features of β-Ni $(OH)_2$ and β-NiOOH from first principles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. V. 119, № 43. P. 24315-24322.

20. Briggs G. W. D., Wynne-Jones W. F. K. The nickel hydroxide electrode; the effects of ageing—I X-ray diffraction study of the electrode process. *Electrochimica Acta*. 1962. V. 7, № 3. P. 241-248.

21. Glemser O., Einerhand J. Über höhere Nickelhydroxyde. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1950. V. 261, № 1-2. P. 26-42.

22. Hall D. S. [et al.] Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. P*roceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2015. V. 471, № 2174. P. 20140792.

23. Sakamoto Y. [et al.] Chemical Insights from Theoretical Electronic States in Nickel Hydroxide and Monolayer Surface Model. *The Journal of Physical ChemistryC*. 2017. V. 121, № 44. P. 24603-24611.

24. Szytula A., Murasik A., Balanda M. Neutron diffraction study of Ni (OH) $_2$. *physica status solidi (b)*. 1971. V. 43, №. 1. P. 125-128.

25. Hassellöv M., Kaegi R. Analysis and characterization of manufactured nanoparticles in aquatic environments. United Kingdom. 2009. P. 211-266.

26. Hall D. S. An electrochemical and spectroscopic investigation of nickel electrodes in alkaline media for applications in electro-catalysis: dis. University of Ottawa, 2014.

27. Marsalek R. Particle size and zeta potential of ZnO. *APCBEE procedia*. 2014. V. 9. P. 13-17.

28. Sharma V., Rao L. J. M. An overview on chemical composition, bioactivity and processing of leaves of Cinnamomum tamala. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2014. V. 54, № 4. P. 433-448.

29. Hodoroaba V. D., Rades S., Unger W. E. S. Inspection of morphology and elemental imaging of single nanoparticles by high-resolution SEM / EDX in transmission mode. *Surface and Interface Analysis*. 2014. V. 46, № 10-11. P. 945-948.

30. Yano F. [et al.] Influence of ion-implantation on native oxidation of Si in a clean-room atmosphere. *Applied surface science*. 1996. V. 100. P. 138-142.

31. Yang J., Cho M., Lee Y. Synthesis of hierarchical Ni $(OH)_2$ hollow nanorod via chemical bath deposition and its glucose sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. V. 222. P. 674-681.

32. Wu H. [et al.] Two-dimensional Ni $(OH)_2$ nanoplates for flexible on-chip microsupercapacitors. *Nano Research*. 2015. V. 8, № 11. P. 3544-3552.

33. Zhuo L. [et al.] Solvothermal synthesis of CoO, Co_3O_4, $Ni(OH)_2$ and Mg $(OH)_2$ nanotubes. *Crystal Growth and Design*. 2008. V. 9, № 1. P. 1-6.

34. Wang Y., Zhu Q., Zhang H. Fabrication of β-$Ni(OH)_2$ and NiO hollow spheres by a facile template-free process. *Chemical Communications*. 2005. № 41. P. 5231-5233.

35. Jayashree R. S., Kamath P. V. Factors governing the electrochemical synthesis of α-nickel (II) hydroxide. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1999. V. 29, № 4. P. 449-454.

36. Song Q. S., Chiu C. H., Chan S. L. I. Effects of ball milling on the physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide powder. *Journal of applied electrochemistry*. 2006. V. 36, № 1. P. 97-103

37. Chen H. [et al.] Advances in properties and manufacturing of chromium dioxide. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1984. V. 20, № 1. P. 24-26.

38. Rau H., Rabenau A. Hydrothermal growth of some elements. *Journal of Crystal Growth.* 1968. V. 3. P. 417-421.

39. Cheng B. [et al.] Synthesis of hierarchical Ni $(OH)_2$ and NiO nanosheets and their adsorption kinetics and isotherms to Congo red in water. *Journal of hazardous materials*. 2011. V. 185, № 2-3. P. 889-897.

40. Tang Y [et al.] Hydrothermal synthesis of a flower-like nano-nickel hydroxide for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2014. V. 123. P. 158-166.

41. Yang L. X. [et al.] Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007. V. 180, № 7. P. 2095-2101.

42. Zhang E. [et al.] Hydrothermal synthesis of β-nickel hydroxide nanocrystalline thin film and growth of oriented carbon nanofibers. *Materials Research Bulletin*. 2009. V. 44, № 8. P. 1765-1770.

43. Dong L., Chu Y., Sun W. Controllable synthesis of nickel hydroxide and porous nickel oxide nanostructures with different morphologies. *Chemistry–A European Journal*. 2008. V. 14, № 16. P. 5064-5072.

44. Gund G. S. [et al.] Temperature influence on morphological progress of Ni (OH) 2 thin films and its subsequent effect on electrochemical supercapacitive properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. V. 1, № 15. P. 4793-4803.

45. Mane R. S., Lokhande C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Materials Chemistry and physics*. 2000. V. 65, № 1. P. 1-31.

46. Patil U. M. [et al.] Characterization of honeycomb-like "β-Ni $(OH)_2$" thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application. *Journal of Power Sources*. 2009. V. 188, № 1. P. 338-342.

47. Patil R. S. [et al.] Characterization of chemically deposited nanocrystalline PbS thin films. *Journal of materials science*. 2006. V. 41, № 17. P. 5723-5725.

48. Xiao-yan G., Jian-Cheng D. Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide with different shapes. *Materials Letters*. 2007. V. 61. № 3. P. 621-625.

49. Z. Zhou, J. Yan, J. Lin, Y.S. Zhang, Chin. *J. Power Sources*. 1999. V.23. p. 319.

50. Song Q. S., Li Y. Y., Chan S. L. I. Physical and electrochemical characteristics of nanostructured nickel hydroxide powder. *Journal of applied electrochemistry*. 2005. V. 35, № 2. P. 157-162.

51. Watanabe K., Kikuoka T., Kumagai N. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries. *Journal of applied electrochemistry*. 1995. V. 25, № 3. P. 219-226.

52. Han X. [et al.] Morphology and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide prepared by supersonic coordination–precipitation method. *Optical Materials*. 2003. V. 23, № 1-2. P. 465-470.

53. Yang G. W., Xu C. L., Li H. L. Electrodeposited nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance. *Chemical Communications*. 2008. № 48. P. 6537-6539.

54. Ni X. [et al.] High-yield synthesis of nickel flowers from nickel hydroxide precursor. *Chemistry letters*. 2005. V. 34, № 10. P. 1408-1409.

55. Shafi K. V. P. M. [et al.] Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured $CoFe_2O_4$ particles. *Chemistry of Materials*. 1998. V. 10, № 11. P. 3445-3450.

56. Cordente N. [et al.] Chemisorption on nickel nanoparticles of various shapes: influence on magnetism. *Journal of Applied Physics*. 2003. V. 94. № 10. P. 6358-6365.

57. Zhu J. [et al.] A facile route to oriented nickel hydroxide nanocolumns and porous nickel oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V. 111, № 15. P. 5622-5627.

58. Yang D. [et al.] Ribbon-and boardlike nanostructures of nickel hydroxide: synthesis, characterization, and electrochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109, № 16. P. 7654-7658.

59. Cabanas-Polo S., Suslick K. S., Sanchez-Herencia A. J. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni $(OH)_2$ powders. Ultrasonics sonochemistry. 2011. V. 18, № 4. P. 901-906.

60. Xiao-yan G., Jian-Cheng D. Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide with different shapes. *Materials Lette*rs. 2007. V. 61, № 3. P. 621-625.

61. Acharya R. [et al.] Effect of precipitating agents on the physicochemical and electrolytic characteristics of nickel hydroxide. *Materials Letters*. 2003. V. 57. № 20. P. 3089-3095.

62. Xu L. [et al.] 3D flowerlike α-nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *Chemistry of Materials*. 2007. V. 20, № 1. P. 308-316.

63. Benito P. [et al.] Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. V. 94, № 1-3. P. 148-158.

64. Streinz C. C., Motupally S., Weidner J. W. The effect of temperature and ethanol on the deposition of nickel hydroxide films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1995. V. 142, № 12. P. 4051-4056.

65. Sugimoto W. [et al.] Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: the origin of large capacitance. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109, № 15. P. 7330-7338.

66. Li H. B. [et al.] Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials. *Nature communications*. 2013. V. 4. P. 1894.

67. Jiang H. [et al.] Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21, № 11. P. 3818-3823.

68. Yan Q. [et al.] Nickel hydroxide modified silicon nanowires electrode for hydrogen peroxide sensor applications. *Electrochimica Acta*. 2012. V. 61. P. 148-153.

69. Chen G. [et al.] Interfacial effects in iron-nickel hydroxide–platinum nanoparticles enhance catalytic oxidation. *Science*. 2014. V. 344, № 6183. P. 495-499.

70. Olive P. [et al.] Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *Journal of Power Sources*. 1982. V. 8. P. 229-255.

71. Cornilsen B. C., Shan X., Loyselle P. L. Structural comparison of nickel electrodes and precursor phases. *Journal of power sources*. 1990. V. 29, № 3-4. P. 453-466.

72. Jayashree R. S., Kamath P. V., Subbanna G. N. The effect of crystallinity on the reversible discharge capacity of nickel hydroxide. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000. V. 147, № 6. P. 2029-2032.

73. Singh D. Characteristics and effects of γ-NiOOH on cell performance and a method to quantify it in nickel electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998. V. 145, № 1. P. 116-120.

74. Sato Y., Takeuchi S., Kobayakawa K. Cause of the memory effect observed in alkaline secondary batteries using nickel electrode. *Journal of power sources*. 2001. V. 93, № 1-2. P. 20-24.

75. Kumar V. G. [et al.] On the performance of stabilized α-nickel hydroxide as a nickel-positive electrode in alkaline storage batteries. *Journal of power sources*. 1995. V. 56, № 1. P. 111-114.

76. Kamath P. V. [et al.] Stabilized α-$Ni(OH)_2$ as electrode material for alkaline secondary cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 1994. V. 141, № 11. P. 2956-2959.

77. Pell W. G., Conway B. E. Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge. *Journal of Power Source*s. 2001. V. 96, № 1. P. 57-67.

78. Barnard R., Randell C. F., Tye F. L. Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes I. Measurement of reversible potentials. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1980. V. 10, № 1. P. 109-125.

79. Wang Y. M. [et al.] Effect of electrodeposition temperature on the electrochemical performance of a Ni $(OH)_2$ electrode. *Rsc Advances*. 2012. V. 2, № 3. P. 1074-1082.

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

81. Ji J. [et al.] Nanoporous Ni $(OH)_2$ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor. *ACS nano*. 2013. V. 7, № 7. P. 6237-6243.

82. Wang C. [et al.] Three-dimensionally porous NiCo2O4 nanoneedle arrays for high performance supercapacitor. *Science of Advanced Materials*. 2016. V. 8, № 6. P. 1298-1304.

83. Kim S. I. [et al.] Ideal nanoporous gold based supercapacitors with theoretical capacitance and high energy / power density. *Nano Energy*. 2016. V. 24, P. 17-24.

84. Novoselov K. S. [et al.] Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*. 2004. V. 306, № 5696. P. 666-669.

85. Phiri J., Gane P., Maloney T. C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*. 2017. V. 215. P. 9-28.

86. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. 2010. P. 11-19.

87. Slonczewski J. C., Weiss P. R. Band structure of graphite. *Physical review*. 1958. V. 109, № 2. P. 272.

88. Zhu Y. [et al.] Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*. 2010. V. 22. №. 35. P. 3906-3924.

89. Bolotin K. I. [et al.] Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*. 2008. V. 146, № 9-10. P. 351-355.

90. Lee C. [et al.] Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*. 2008. V. 321, № 5887. P. 385-388.

91. Nair R. R. [et al.] Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science.* 2008. V. 320, № 5881. P. 1308-1308.

92. Yoo E. J. [et al.] Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano letters*. 2008. V. 8, № 8. P. 2277-2282.

93. Wang Y. [et al.] Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine. *Electrochemistry Communications*. 2009. V. 11, № 4. P. 889-892.

94. Cao X., Yin Z., Zhang H. Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors. *Energy & Environmental Science.* 2014. V. 7, № 6. P. 1850-1865.

95. Allen M. J., Tung V. C., Kaner R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*. 2009. V. 110, № 1. P. 132-145.

96. Geim A. K. Graphene: status and prospects. *science*. 2009. V. 324, № 5934. P. 1530-1534.

97. Song Y. [et al.] Graphene oxide: intrinsic peroxidase catalytic activity and its application to glucose detection. *Advanced Materials*. 2010. V. 22, № 19. P. 2206-2210.

98. Gao W. [et al.] New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*. 2009. V. 1, № 5. P. 403.

99. Szabó T. [et al.] Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials*. 2006. V. 18, № 11. P. 2740-2749.

100. Hofmann U., Holst R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series).* 1939. V. 72, № 4. P. 754-771.

101. Ruess G. Über das graphitoxyhydroxyd (graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. 1947. V. 76, № 3-5. P. 381-417.

102. Scholz W., Boehm H. P. Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1969. V. 369, № 3-6. P. 327-340.

103. Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R. A new structure model of graphite oxide. *Carbon*. 1988. V. 26, № 3. P. 357-361.

104. Lerf A. [et al.] 13C and 1H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. *Solid State Ionics*. 1997. V. 101, P. 857-862.

105. Lerf A. [et al.] Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. V. 102, № 23. P. 4477-4482.

106. Cai W. [et al.] Synthesis and solid-state NMR structural characterization of 13C-labeled graphite oxide. *Science*. 2008. V. 321, № 5897. P. 1815-1817.

107. Johra F. T., Lee J. W., Jung W. G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 20, № 5. P. 2883-2887.

108. Brodie B. C. Sur le poids atomique du graphite. *Ann. Chim. Phy*s. 1860. V. 59, № 466. P. e472.

109. Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* 1898. V. 31, № 2. P. 1481-1487.

110. Hummers Jr W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*. 1958. V. 80, № 6. P. 1339-1339.

111. Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994. V.32, № 5. P. 759-769.

112. Marcano D. C. [et al.] Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*.2010. V. 4, № 8. P. 4806-4814.

113. Chen J. [et al.] An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*. 2013. V. 64, P. 225-229.

114. Schniepp H. C. [et al.] Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V. 110, № 17. P. 8535-8539.

115. Park S. [et al.] Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon*. 2011. V. 49, № 9. P. 3019-3023.

116. Hassan H. M. A. [et al.] Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. *Journal of Materials Chemistry*. 2009. V. 19, № 23. P. 3832-3837.

117. Cote L. J., Cruz-Silva R., Huang J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *Journal of the American Chemical Society*. 2009. V. 131, №. 31. P. 11027-11032.

118. Zhang Y. [et al.] Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nano today*. 2010. V. 5, № 1. P. 15-20.

119. McAllister M. J. [et al.] Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials*. 2007. V. 19, № 18. P. 4396-4404.

120. de Boer J. H. The Structure and Properties of Porous Materials. London, 1958. 68 p

121. Kudin K. N. [et al.] Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano letters*. 2008. V. 8, № 1. P. 36-41.

122. Stankovich S. [et al.] Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*. 2007. V. 45, № 7. P. 1558-1565.

123. Stankovich S. [et al.] Graphene-based composite materials. *nature*. 2006. V. 442, № 7100. P. 282.

124. Fernández-Merino M. J. [et al.] Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114, № 14. P. 6426-6432.

125. Moon I. K. [et al.] Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature communications*. 2010. V. 1. P. 73.

126. Pei S. [et al.] Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*. 2010. V. 48, № 15. P. 4466-4474.

127. Williams G., Seger B., Kamat P. V. TiO_2-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS nano*. 2008. V. 2, № 7. P. 1487-1491.

128. An S. J. [et al.] Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010. V. 1, № 8. P. 1259-1263.

129. Zhou M. [et al.] Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry–A European Journal*. 2009. V. 15, № 25. P. 6116-6120.

130. Zhou Y. [et al.] Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chemistry of Materials*. 2009. V. 21, № 13. P. 2950-2956.

131. Bonaccorso F. [et al.] Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials today*. 2012. V. 15, № 12. P 564-589.

132. Demazeau G. Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials. *Journal of Materials Chemistry*. 1999. V. 9, № 1. P. 15-18.

133. Novoselov K. S. [et al.] Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005. V. 102, № 30. P. 10451-10453.

134. Yu C. [et al.] Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube. *Nano letters*. 2005. V. 5, № 9. P. 1842-1846.

135. Chen S. [et al.] Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments. *ACS nano*. 2010. V. 5, № 1. P. 321-328.

136. Nika D. L. [et al.] Phonon thermal conduction in graphene: Role of Umklapp and edge roughness scattering. Physical Review B. 2009. V. 79, № 15. P. 155413.

137. Jiang J. W. [et al.] Isotopic effects on the thermal conductivity of graphene nanoribbons: Localization mechanism. *Journal of Applied Physics*. 2010. V. 107, № 5. P. 054314.

138. Pettes M. T. [et al.] Influence of polymeric residue on the thermal conductivity of suspended bilayer graphene. *Nano letters*. 2011. V. 11, № 3. P. 1195-1200.

139. McCreery R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical reviews*. 2008. V. 108, № 7. P. 2646-2687.

140. Shao Y. [et al.] Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*. 2010. V. 22, № 10. P. 1027-1036.

141. Lim C. X. [et al.] Direct voltammetric detection of DNA and pH sensing on epitaxial graphene: an insight into the role of oxygenated defects. *Analytical chemistry*. 2010. V. 82, № 17. P. 7387-7393.

142. Li W. [et al.] Electrochemistry of individual monolayer graphene sheets. *ACS nano.* 2011. V. 5, № 3. P. 2264-2270.

143. Elias D. C. [et al.] Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*. 2009. V. 323, № 5914. P. 610-613.

144. Brownson D. A. C., Banks C. E. The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. V. 14, № 23. P. 8264-8281.

145. Bai H., Li C., Shi G. Functional composite materials based on chemically converted graphene. *Advanced Materials*. 2011. V. 23, № 9. P. 1089-1115.

146. Guo S. [et al.] Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: one-pot, rapid synthesis, and used as new electrode material for electrochemical sensing. *ACS nano*. 2010. V. 4, № 7. P. 3959-3968.

147. Meng X. [et al.] Three-dimensional nickel hydroxide/graphene composite hydrogels and their transformation to NiO / graphene composites for energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3, № 43. P. 21682-21689.

148. Cao Y., Li G., Li X. Graphene / layered double hydroxide nanocomposite: Properties, synthesis, and applications. *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 292. P. 207-223.

149. Zhang F. [et al.] Glycine-assisted hydrothermal synthesis of nanostructured $Co_xNi_{1-x}Al$ layered triple hydroxides as electrode materials for high-performance supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012. V. 16, № 5. P. 1933-1940.

150. Xu J. [et al.] Reduced graphene oxide / $Ni_{1-x}Co_xAl$-layered double hydroxide composites: preparation and high supercapacitor performance. *Dalton Transactions*. 2014. V. 43, №. 30. P. 11667-11675.

151. Huang S. [et al.] Immobilization of Co–Al layered double hydroxides on graphene oxide nanosheets: growth mechanism and supercapacitor studies. *ACS applied materials & interfaces*. 2012. V. 4, № 4. P. 2242-2249.

152. Hu B. [et al.] Fabrication of Ni $(OH)_2$ nanoflakes array on Ni foam as a binder-free electrode material for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2013. V. 107. P. 339-342.

153. Genin P. [et al.] Preparation and characterization of α-type nickel hydroxides obtained by chemical precipitation: Study of the anionic species. *European journal of solid state and inorganic chemistry*. 1991. V. 28, № 3-4. P. 505-518.

154. Hong N. [et al.] Co-precipitation synthesis of reduced graphene oxide/NiAl-layered double hydroxide hybrid and its application in flame retarding poly (methyl methacrylate). *Materials Research Bulletin*. 2014. V.49. P. 657-664.

155. Min S. [et al.] One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide / $Ni(OH)_2$ films on nickel foam for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2014. V. 115. P. 155-164.

156. Zhang L., Song S., Shi H.. One-pot methanol-mediated solvothermal synthesis of 3D porous Co-doped α-$Ni(OH)_2$ / RGO nanosheets as a high-performance pseudo-capacitance electrode. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V.751. P.69-79.

157. Lin Y. [et al.] Facile synthesis of nickel hydroxide–graphene nanocomposites for insulin detection with enhanced electro-oxidation properties. *RSC Advances*. 2014. V. 4, № 86. P. 46208-46213.

158. Zhu J. [et al.] Fabrication of a low defect density graphene-nickel hydroxide nanosheet hybrid with enhanced electrochemical performance. *Nano Research*. 2012. V. 5, № 1. P. 11-19.

159. Wang H. [et al.] Ni $(OH)_2$ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132, № 21. P. 7472-7477.

160. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Москва. 1982. 632с.

161. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Том 1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии. 1979. Москва. 384 с.

162. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. Москва. 1963. 380 с.

163. Кузнецова . А. Качественный рентгенофазовый анализ. Иркутск. 2005. 28 с.

164. Штольц А. К., Медведев А. И. Курбатов Л. В. Рентгеновский фазовый анализ. Екатеринбург. 2005. 24 с.

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

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

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

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

169. Hill T. L. Corresponding States in Multilayer Step Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry*. 1955. V. 59, № 10. P. 1065-1067.

170. Sing K. S. W. [et al.] International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis* reporting physisorption data for gas / solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57, № 4. P. 603-619.

171. Fagerlund G. Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Construction*. 1973. V. 6, № 3. P. 239-245.

172. Leddy N. Surface area and porosity. *CMA Analytical Workshop*. 2012. P. 1-28.

173. Brunauer S., Emmett P. H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*. 1938. V. 60, № 2. P. 309-319.

174. Kiselev A. V. and Eltekov Y. A., World Congress on Surface Activity. Butterworths, London, 1957. V. 2. p. 228.

175. Lowell S., Schields J.E., Thomas M.A., Thommes M. Charaterization of porous solids and powders: surface area, pores size and density. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. 349 p.

176. Glasstone S., Textbook on Physical Chemistry. Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1940. P. 487-488.

177. Pierce, C. Computation of pore sizes from physical adsorption data. *The Journal of Physical Chemistry*. 1953. V. 57, № .2. P. 149-152.

178. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*. 1951. V. 73, № 1. P. 373-380.

179. NOVA operating manual. «Quantachrome Instruments». 2010.

180. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. Москва. 1991. 336 с.

181. Itagaki M. [et al.] Impedance analysis on electric double layer capacitor with transmission line model. *Journal of Power Sources*. 2007. V. 164, № 1. P. 415-424.

182. Song H. K., Hwang H. Y., Lee K. H., Dao L. H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes. *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45, № 14. P. 2241-2257.

183. de Levie R., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. New York. 1967. V. 4. 329 p.

184. Raistrick I. D. Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices. NJ. 1992. P. 297-355.

185. Pajkossy T., Wandlowski T., Kolb D. M. Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996. V. 414, № 2. P. 209-220.

186. Motheo A. J., Sadkowski A., Neves R. S. Electrochemical immittance spectroscopy applied to the study of the single crystal gold / aqueous perchloric acid interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997. V. 430, № 1-2. P. 253-262.

187. Kerner Z., Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998. V. 448. № 1. P. 139-142.

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

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

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

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

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

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

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

195. Kurzweil P., Frenzel B., Gallay R.. Capacitance characterization methods and ageing behaviour of supercapacitors. *Proc. 15th International Seminar On*

Double Layer Capacitors(Deerfield Beach, FL., USA, 2005) Deerfield Beach, FL., 2005. P. 14-25.

196. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL–a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996. V. 29, № 3. P. 301-303.

197. Compton O. C., Nguyen S. B. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *small*. 2010. V. 6, № 6. P. 711-723.

198. Stobinski L. [et al.] Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2014. V. 195. P. 145-154.

199. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Bandura Kh., Fedorchenko S. Nickel-Iron Spinel/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: Structural and Mossbauer Studies. *NAP Proceedings*. 2018. P. 01SPN67-1–01SPN67-6.

200. Guinier A., Fournet G., Yudowitch, K. L. Small Angle Scattering of X rays. New York. 1955.

201. Semenyuk A. V., Svergun D. I. GNOM–a program package for small-angle scattering data processing. *Journal of Applied Crystallography*. 1991. V. 24, № 5. P. 537-540.

202. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V. Reduced Graphene Oxide obtained by Hummers and Marcano-Tour Methods: Comparison of Electrical Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019. V. 19, № 11. P. 7320-7329.

203. Karim M. R. [et al.] Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity. *Journal of the American Chemical Society*. 2013. V. 135, № 22. P. 8097-8100.

204. Miyake T., Rolandi M. Grotthuss mechanisms: from proton transport in proton wires to bioprotonic devices. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2015. V. 28, № 2. P. 023001.

205. Hatakeyama K. [et al.] Proton conductivities of graphene oxide nanosheets: single, multilayer, and modified nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. V. 53, № 27. P. 6997-7000.

206. Arrhenius S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1889. V. 4, № 1. P. 226-248.

207. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V., Fedorchenko S.V. Structural and electrical properties of nickel-iron spinel / reduced graphene oxide nanocomposites. *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials», (27-30 August 2018, Kyiv)*. 2018. P. 410-411.

208. Drude P. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der ph*ysik. 1900. V. 306, № 3. P. 566-613.

209. Ghosh A., Pan A. Scaling of the conductivity spectra in ionic glasses: dependence on the structure. *Physical review letters*. 2000. V. 84, № 10. P. 2188.

210. Boychuk V. M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V. [et al.]. Structural and electrical properties of nickel-iron spinel/reduced graphene oxide nano-composites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 673, № 1. P. 137-148.

211. Chakraborty K. [et al.] Synergistic effect of zinc selenide–reduced graphene oxide towards enhanced solar light-responsive photocurrent generation and photocatalytic 4-nitrophenol degradation. *New Journal of Chemistry*. 2017. V. 41, № 11. P. 4662-4671.

212. Wu F. [et al.] Reduced graphene oxide (RGO) modified spongelike polypyrrole (PPy) aerogel for excellent electromagnetic absorption. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3, № 27. P. 14358-14369.

213. Jammula R. K. [et al.] Experimental and theoretical elucidation of dielectric behavior of MgO-r-GO nanocomposites. *Diamond and Related Materials.* 2017. V. 80. P. 18-26.

214. Tschoegl N. W. The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior: an introduction. *Springer Science & Business Media*. 2012.

215. Chen D., Feng H., Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*. 2012. V. 112, № 11. P. 6027-6053.

216. Kader M. M. A. [et al.] Dielectric permittivity, ac conductivity and phase transition in hydroxyl ammonium sulfate. *Physica Scripta*. 2011. V. 83, № 3. P. 035705.

217. Chua C. K., Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*. 2014. V. 43, № 1. P. 291-312.

218. Pei S., Cheng H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012. V. 50, № 9. P. 3210-3228.

219. Tkachev S. V. [et al.] Reduced graphene oxide. *Inorganic Materials*. 2012. V. 48, № 8. P. 796-802.

220. Gao X., Jang J., Nagase S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2009. V. 114, № 2. P. 832-842.

221. Gómez-Navarro C. [et al.] Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano letters*. 2007. V. 7, № 11. P. 3499-3503.

222. Cao M. S. [et al.] The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber / silica composites. *Carbon*. 2010. V. 48, № 3. P. 788-796.

223. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Bandura Kh., [et al.] The mechanisms of nickel-iron spinel phase nucleation in aquous solutions: crystal quasichemical approach. *Physics and chemistry of solid state.* 2019. V. 20. № 2. P.156-164.

224. Boychuk V. [et al.] β-$Ni(OH_)_2$ / reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *Materials Today:Proceedings*. 2019. V. 6. P. 106-115.

225. Ланин В. Л., Дежкунов Н. В., Котухов А. В. Применение ультразвуковых эффектов в жидких средах для получения наноматериалов. *Электронная обработка материало*в. 2010. № 3. С. 28−35.

226. Tessier C. [et al.] The structure of $Ni(OH)_2$: from the ideal material to the electrochemically active one. *Journal of The Electrochemical Society*. 1999. V. 146, №. 6. P. 2059-2067.

227. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Rachiy B. Bandura Kh., Fedorchenko S. $Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *XIII Rzeszowska Konerencja Młodych Fizyków, (7-8 June 2018, Rzeszow, Poland)*. 2018. P. 15.

228. Olivier J. P., Conklin W., Szombathely M. V. Determination of pore size distribution from density functional theory: a comparison of nitrogen and argon results. *In Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994. V. 87. P. 81-89.

229. O'Leary S. K., Lim P. K. On determining the optical gap associated with an amorphous semiconductor: A generalization of the Tauc model. *Solid State Communications.* 1997. V. 104, № 1. P. 17-21.

230. Boychuk V. M., Kotsyubunsky V. O., Bandura Kh. V. [et al.]. Optical and electrical properties of β-$Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide nanocomposite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 672, № 1. P. 168-177.

231. Shanaj B. R., John X. R. Effect of calcination time on structural, optical and antimicrobial properties of nickel oxide nanoparticles. *J. Theor. Comput. Sci.* 2016. V. 3. № 2.

232. Hermet P. [et al.] Dielectric, magnetic, and phonon properties of nickel hydroxide. *Physical Review B*. 2011. V. 84, № 23. P. 235211.

233. Chukwuocha E. O., Onyeaju M. C., Harry T. S. T. Theoretical studies on the effect of confinement on quantum dots using the brus equation. *World Journal of Condensed Matter Physics*. 2012. V. 2, № 02. P. 96.

234. Mathkar A. [et al.] Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide. *The journal of physical chemistry letters*. 2012. V. 3, № 8. P. 986-991.

235. Huang H. [et al.] Oxygen density dependent band gap of reduced graphene oxide. *Journal of applied physics*. 2012. V. 111, № 5. P. 054317.

236. Rajagopalan B., Chung J. S. Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode. *Nanoscale research letters*. 2014. V. 9, № 1. P. 535.

237. Chen W. [et al.] Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes. *Chemical Communications*. 2010. V. 46, № 22. P. 3905-3907.

238. Bandura Kh. V., Kotsyubynsky V. O., Hrubiak A. B., Fedorchenko S. V. Structural and electrochemical properties of β-$Ni(OH)_2$/RGO composite. *Materials of XVI International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*, (20-25 May 2017, Ivano-Frankivsk). 2017. P. 60.

239. Deabate S. [et al.] Conductivity and dielectric relaxation in various Ni $(OH)_2$ samples. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003. V. 150, № 6. P. J23-J31.

240. Nguyen T. [et al.] Layered $Ni(OH)_2$-$Co(OH)_2$ films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors. *Scientific reports*. 2017. V. 7. P. 39980.

241. Kanoh H. [et al.] Kinetic Properties of a Pt / Lambda-MnO_2 Electrode for the Electroinsertion of Lithium Ions in an Aqueous Phase. *Journal of the Electrochemical Society*. 1995. V. 142, № 3. P. 702-707.

242. He P., Zhang X., Wang Y. G., Cheng L., Xia Y. Y. J. Lithium-ion intercalation behavior of $LiFePO_4$ in aqueous and nonaqueous electrolyte solutions. *Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. №2. P. A144-A150.

243. Shruthi B. [et al.] Synthesis, spectroscopic analysis and electrochemical performance of modified β-nickel hydroxide electrode with CuO. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2017. V. 2, № 1. P. 93-98.

244. MacArthur D. M. The proton diffusion coefficient for the nickel hydroxide electrode. *Journal of The Electrochemical Society*. 1970. V. 117, № 6. P. 729-733.

245. Motupally S., Streinz C. C., Weidner J. W. Proton diffusion in nickel hydroxide films measurement of the diffusion coefficient as a function of state of charge. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995. V. 142, № 5. P. 1401-1408.

246. Boychuk V., Kotsyubunsky V., Rachiy B., Bandura Kh., Fedorchenko S. Electrochemical properties of β-$Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide nanocomposite. *11-th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (21. 25 May 2018, Ivano-Frankivsk)*. 2018. P.153

247. Chur-Min H. Hsuan-Jung, *Anal. Chim. Acta*. 1995. V. 300 № 1-3, P. 15-23.

248. Boichuk V. M. [et al.] Synthesis, Structural and Morphological Properties of $Ni(OH)_2$ / Reduced Graphene Oxide Composite Materials. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems, (20-25 May 2019, Ivano-Frankivsk)*. 2019. P. 183.

249. Jonscher A. *J. Non-Cryst. Solids.*1972. V. 8, №. 10. P. 293-315.

250. Naresh N., Bhrowmik R., *J. Phys. Chem. Solids.* 2012. V. 73, № 2. P. 330-337.

251. Lazarte J. [et al]. Synthesis of Reduced Graphene Oxide / Titanium Dioxide Nanotubes (rGO / TNT) Composites as an Electrical Double Layer Capacitor. *Nanomaterials*. 2018. V.8, №.11. P. 934.

252. Aghazadeh M., Golikandand A. N., Ghaemi M. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36, №.14. P. 8674-8679.

253. Bandura Kh., Boichuk V., Kotsyubynsky V. [et al.]. Electrochemical propeties of β-$Ni(OH)_2$/reduced graphene oxide composites. *XIV Rzeszowska Konerencja Młodych Fizyków*, (8 June 2019, Rzeszów). 2019. P. 10.

254. Boichuk V. M. et al. Synthesis, structural, morphological, electrical and electrochemical properties of $Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide composite materials. *Nanosistemi, nanomateriali, nanotechnologii*. 2019. V. 17, № 2. P.299-310.

255. Bandura Kh. et al. Electrochemical propeties of β-$Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide composites. *XIV Rzeszowska Konerencja Młodych Fizyków, (8 June 2019, Rzeszów)*. 2019. P. 10

ДОДАТКИ

Перелік публікацій за темою дисертації

1. Boychuk V. M., Kotsyubunsky V. O., **Bandura Kh. V**. [et al.]. Optical and electrical properties of β-$Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide nanocomposite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 672. № 1. P. 168-177.

2. Boychuk V. M., Kotsyubynsky V. O., **Bandura Kh. V**. [et al.]. Structural and electrical properties of nickel-iron spinel / reduced graphene oxide nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 673. № 1. P. 137-148.

3. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Rachiy B. **Bandura K**., Hrubiak A., Fedorchenko S. β–$Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V.6. Part 2. P.106–115

4. Boichuk V. M, **Bandura Kh. V**., Kotsyubynsky V. O. [et al.]. Synthesis, structural, morphological, electrical and electrochemical properties of $Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide composite materials. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2019. Т. 17. Вип. 2. С.299-310.

5. Boychuk V., Kotsyubynsky V., **Bandura Kh**. [et al.] The mechanisms of nickel-iron spinel phase nucleation in aquous solutions: crystal quasichemical approach. *Physics and chemistry of solid state*. 2019. V. 20. № 2. P.156-164.

6. Boychuk V. M., Kotsyubynsky V. O., **Bandura Kh. V**. Reduced Graphene Oxide obtained by Hummers and Marcano-Tour Methods: Comparison of Electrical Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019. V. 19, № 11.P. 7320–7329.

7. Boychuk V., Kotsyubynsky V., **Bandura Kh**., Fedorchenko S. Nickel-Iron Spinel / Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: Structural and Mossbauer Studies. *NAP Proceedings*. 2018. P.01SPN67-1–01SPN67-6.

8. Boychuk V., Kotsyubunsky V., Rachiy B., **Bandura Kh**., Fedorchenko S. Electrochemical properties of β-$Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide nanocomposite. *11-th*

International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (21-25 May 2018, Ivano-Frankivsk). 2018. P.153.

9. Boychuk V. M., Kotsyubynsky V. O., Bandura Kh. V., Fedorchenko S. V. Structural and electrical properties of nickel-iron spinel / reduced graphene oxide nanocomposites. *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials»*, (27-30 August 2018, Kyiv). 2018. P. 410-411.

10. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Rachiy B. Bandura Kh., Fedorchenko S. $Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *XIII Rzeszowska Konerencja Młodych Fizyków*, (7-8 June 2018, Rzeszow, Poland). 2018. P. 15.

11. Bandura Kh. V., Kotsyubynsky V. O., Hrubiak A. B., Fedorchenko S. V. Structural and electrochemical properties of β-$Ni(OH)_2$ / RGO composite. *Materials of XVI International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*, (20-25 May 2017, Ivano-Frankivsk). 2017. P. 60.

12. Boichuk V. M, Bandura Kh. V., Kotsyubynsky V. O. [et al.] Synthesis, Structural and Morphological Properties of $Ni(OH)_2$ / Reduced Graphene Oxide Composite Materials. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*, (20-25 May 2019, Ivano-Frankivsk). 2019. P. 183.

13. Bandura Kh., Boichuk V., Kotsyubynsky V. [et al.]. Electrochemical propeties of β-$Ni(OH)_2$ / reduced graphene oxide composites. *XIVRzeszowska Konerencja Młodych Fizyków*, (8 June 2019, Rzeszów). 2019. P. 10.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI) (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017);
- 3rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry: Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry (Kyiv, Ukraine, 2018);

- 11-th International Conference: Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2018,);
- XIII Rzeszowska Konerencja Młodych Fizyków (Rzeszow, Poland, 2018,);
- International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials NANO-2018 (Kyiv, Ukraine, 2018);
- 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Application & Properties NAP-2018 (Zatoka, Ukraine, 2018);
- XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2019);
- XIV Rzeszowska Konerencja Młodych Fizyków (Rzeszów, Poland, 2019).