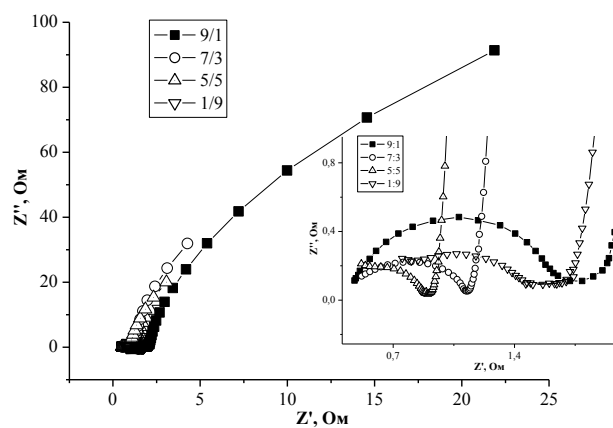


Будзуляк І.М.
Яблонь Л.С.
Остафійчук Б.К.
Григорчак І.І.
Морушко О.В.
Хемій О.М.

НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ, СФОРМОВАНИХ НА ОСНОВІ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР



УДК 544.6.018.2
Б90

Рекомендовано до друку Вченою радою ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (протокол №12 від 27 грудня 2018 р.)

Рецензенти:

д. ф.-м. н., проф. Лукіянець Б.А.,
д. ф.-м. н., проф. Мудрий С.І.

Б90 Будзуляк І.М., Яблонь Л.С., Остафійчук Б.К., Григорчак І.І.,
Морушко О.В., Хемій О.М. Накопичення заряду в електро-
хімічних системах, сформованих на основі низькорозмірних
структур. Івано-Франківськ, 2018. 316 с.
ISBN 978-966-640-459-9

Розглянуто фізико-хімічні основи інтеркаляційних процесів у низькороз-
мірних системах. На конкретних прикладах матеріалів з шаруватою структурою
(TiS_2 , MoS_2 , $Ni(OH)_2$) та композитів на їх основі, встановлені механізми
заряд/розрядних процесів у пристроях генерування та накопичення електричної
енергії.

УДК 544.6.018.2

ISBN 978-966-640-459-9

© ДВНЗ «Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника», 2018
© Будзуляк І.М., Яблонь Л.С., Остафійчук Б.К.,
Григорчак І.І., Морушко О.В., Хемій О.М.,
2018

ВСТУП

Сучасні вимоги до електрохімічних джерел електричної енергії та молекулярних накопичувачів заряду далеко не завжди задовольняються наявною базою електродних матеріалів внаслідок їх низької енерговіддачі, дороговизни та негативного впливу на навколишнє середовище при їх отриманні, використанні та утилізації. Одним із напрямків пошуку дешевих, екологічно безпечних матеріалів з високою енергетичною ємністю є використання нанотехнологічних підходів для отримання таких матеріалів.

Проведені до цього часу дослідження тільки фрагментарно окреслюють можливості нових матеріалів, одержаних із залученням нанотехнологій. У порівнянні з грубодисперсними та монолітними матеріалами в наночастинках змінюється атомна динаміка, теплові та електронні властивості, спостерігаються аномальні дифузійні явища. Суттєва зміна властивостей речовин обумовлена розмірними ефектами і сильно залежить від ступеню агрегатованості наночастинок. У зв'язку з цим особливу увагу слід приділити вивченню впливу умов синтезу даних матеріалів на формування кластерних структур.

Однією з найсуттєвіших перепон, які знаходяться на шляху успішного розвитку нанотехнологій, є проблема стабільності наносистем, викликана нерівноважністю їхнього стану. Особливо актуальним є подолання коагуляційних процесів, зокрема, в технології виготовлення електродів із деяких видів нанодисперсних частинок для пристроїв електрохімічної енергетики та молекулярної електроніки. Як один з варіантів вирішення означених проблемних ситуацій, нами пропонується формувати нанокомпозитні структури із вуглецем з локалізацією останнього не лише всередині агрегатованого комплексу (поверхнева *C*-ізоляція), але і з включенням його в структуру наночастинки (*C*-допована поверхнева ізоляція). На відміну від традиційних способів формування електродів, в яких струмопровідна добавка знаходиться між агрегатованими кластерами, запропонований метод дозволить не тільки знизити опір передачі заряду від частинки до частинки, але і цілеспрямовано змінювати властивості самої наночастинки.

Відомо, що наноматеріали, які використовуються в якості катодного матеріалу літійових джерел електричної енергії повинні володіти шаруватою, каналною чи сотовою структурою, здатною забезпечити зв'язування "гостьових" частинок внаслідок електрохімічної інтеркаляції, особливості якої, як відзначено

вище, дають підстави виділити її в окремий клас електрохімічних процесів. До її специфічних особливостей варто віднести: а) об'ємний, а не поверхневий характер процесу; б) можливість зміни кристалічної структури речовини-“господаря”, яка залежить не тільки від спів відношення розмірів проникаючих частинок і відповідних порожнин матриці (М), але і від характеру взаємодій в системі “господар-гість”.

Проте, більшість найбільш перспективних електродних матеріалів (зокрема, шаруваті структури), які володіють високими питомими ємнісними і енергетичними характеристиками, значним потенціалом заряд/розряду (~ 4 В відносно літійового електроду), термічною і хімічною стійкістю, низькою вартістю, є високоомними. Тому їх використання у джерелах великої потужності можливе при створенні на їх основі композитів, які відповідно модифіковані шляхом дії високоенергетичних потоків (ультразвук, лазерне випромінювання, термічна дія). Крім того, до компоненту композиту з високою провідністю виставляються додаткові вимоги, які полягають у необхідності матричної ізоляції наночасток за умови високої провідності матриці. В якості такої матриці найбільш доцільно використовувати високопористий вуглець з великою питомою поверхнею (> 1000 м²/г) та відповідним розподілом пор за розмірами. Таким чином, одним із перспективних напрямків досліджень в даній області є створення та модифікація композитів, які б не тільки володіли високою провідністю, але й вирішували проблему агломерації наночасток у випадку використання наномасштабних матеріалів. Крім того, при формуванні таких композитів можлива ситуація, коли гостьові позиції одного з компонентів можуть служити місцем локалізації наночастинок іншого компонента, утворюючи ієрархічні структури з матричною ізоляцією.

Формування таких композитів, дослідження їх властивостей, створення на їх основі пристроїв генерування, накопичення і зберігання енергії та встановлення механізмів ємнісного і псевдоємнісного накопичення заряду в даних пристроях становить значний науковий і практичний інтерес, тому пропонується монографія може бути корисною для науковців і практиків, які працюють в даній галузі.

РОЗДІЛ 1

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСІВ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ

§ 1.1. Загальна характеристика електрохімічних систем накопичення, генерування та збереження енергії

Питомі енергетичні характеристики пристроїв генерування, накопичення та зберігання енергії далеко не завжди задовольняють вимоги автономних споживачів як за питомою потужністю, так і за питомою енергією. Помітний прогрес у вирішенні даної проблеми пов'язують з залученням наноматеріалів для формування електродів, у першу чергу, із-за можливості використовувати в процесах накопичення та перетворення енергії весь об'єм електродів, із-за наявності великої питомої поверхні і, відповідно, значної кількості доступних гостьових позицій.

Порівняльні характеристики вказаних пристроїв у наочному вигляді прийнято розглядати в координатах «питома енергія – питома потужність». На діаграмах Рагоне (рис. 1.1) представлені питомі енергетичні характеристики та області перспективного розвитку окремих типів акумуляторів, суперконденсаторів та конденсаторів з оксидними діелектриками [1].

Акумулятори (рис. 1.1) займають верхній лівий кут і охоплюють першу область за величиною питомої енергії близько 10^1 - 10^2 Вт·год/кг і питомої потужності – 10^{-2} - 10^{-1} кВт/кг; оксидно-електролітичні конденсатори займають нижній правий кут і охоплюють другу область за величиною питомої енергії близько 10^{-2} - 10^{-1} Вт·год/кг і за величиною питомої потужності порядку 1-10 кВт/кг. Питомі енергетичні характеристики електрохімічних конденсаторів (ЕК) заповнюють проміжок між акумуляторами і звичайними електролітичними конденсаторами та конденсаторами на основі металізованих плівок, що в одиницях питомої енергії та питомої потужності охоплює декілька порядків величин (область 3). Кількість циклів заряд/розряду (порядку 10^6 - 10^7) для суперконденсаторів на порядки більша ніж для акумуляторів ($\sim 10^3$

циклів), а за величиною діапазону робочих температур (від -50 до $+85$ °C) вони займають проміжне положення між акумуляторами і оксидно-електролітичними конденсаторами [1].

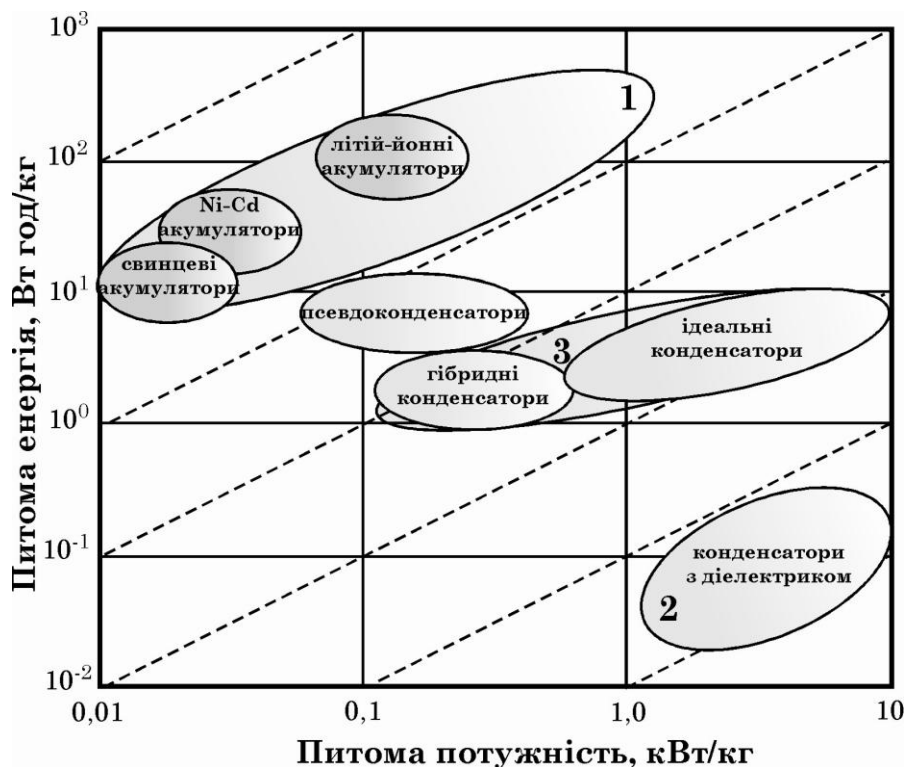


Рисунок 1.1 – Порівняльні характеристики пристроїв генерування і накопичення електричної енергії: 1 – область перспективного розвитку перезаряджуваних хімічних джерел струму; 2 – область перспективного розвитку енергонакопичувальних конденсаторів з діелектриками; 3 – область перспективного розвитку ЕК [1]

Порівняння параметрів для конденсаторів, суперконденсаторів і акумуляторів наведено в табл. 1.1 [2].

Таблиця 1.1 – Параметри конденсаторів, суперконденсаторів і батарей [2]

Пристрої та їх основні характеристики	Конденсатори	ЕК з ПЕШ	Батареї
Час заряду	мкс – мс	мс - хв	год
Час розряду	мкс – мс	мс - хв	хв - місяці
Циклічне життя	10^6 - 10^8	10^6 - 10^8	200-1000
Питома потужність (Вт/кг)	1000-10000	1000 – 3000	< 500
Питома енергія (Вт·год/кг)	< 0,1	1–10	20–300

Як видно з рис. 1.1 і табл. 1.1, акумулятори володіють значно більшою питомою енергією в порівнянні з ЕК, оскільки окислювально-відновні реакції пов'язані з перенесенням заряду і маси через поверхню розділу між електродами батареї та розчином електроліту (рис. 1.2).

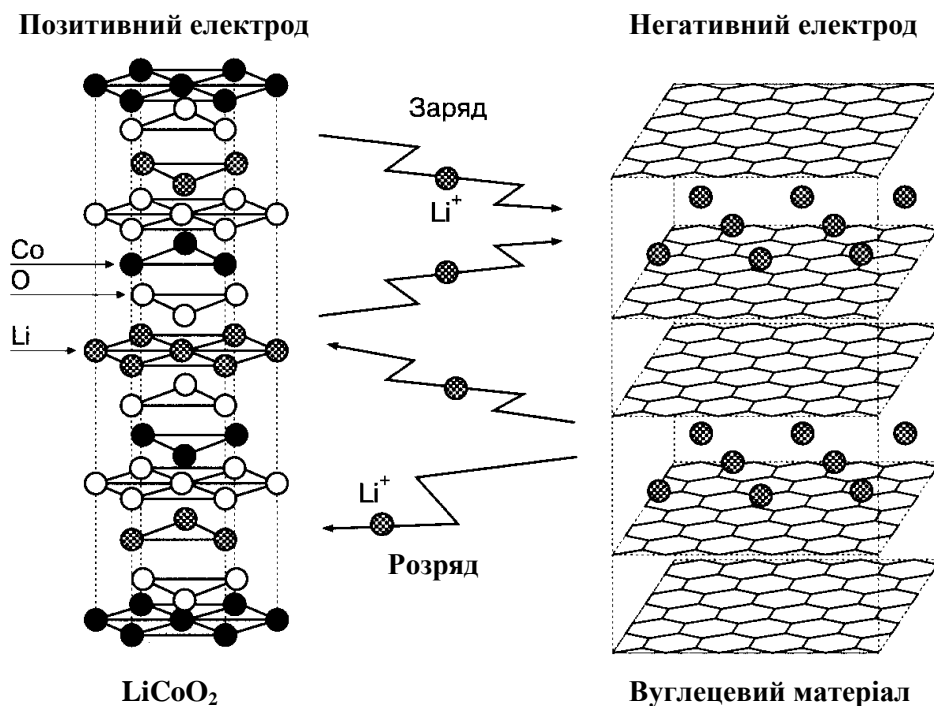
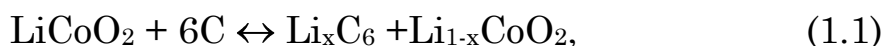


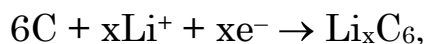
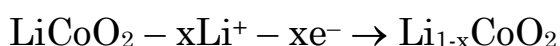
Рисунок 1.2 – Структурна схема процесів заряд/розряду ЛДС і просторового розміщення йонів літію в матрицях електродних матеріалів

В якості позитивного електроду одним із перших використовувався LiCoO₂, а негативного – аморфний вуглець [2]. Рівняння реакцій, що протікають в електрохімічній комірці, мають вигляд:

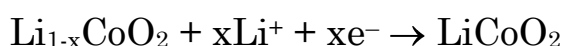


або в йонному вигляді:

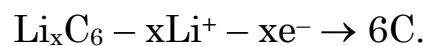
- заряд:



- розряд:



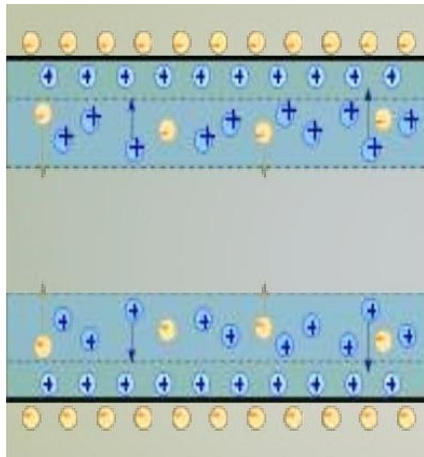
~ 7 ~



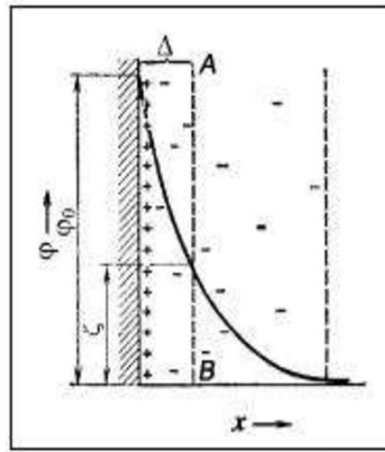
Під час заряду йон літію покидає матрицю LiCoO_2 і впроваджується у вуглецеву матрицю, а під час розряду відбувається зворотний процес. Середовищем, через яке відбувається перенесення йонів літію від одного електрода до іншого, є рідкі чи тверді електроліти, які містять літій. Перенесення електронів здійснюється по зовнішньому колу, що з'єднує обидва електроди.

Однак, при такій здавалось би простій загальній схемі роботи акумулятора, є певні теоретичні і практичні складнощі в його реалізації. Зокрема, в процесі заряду чи розряду акумулятора окислювально-відновні реакції змінюють структуру матеріалу електроду, що в свою чергу впливає на їх стабільність, тому батареї повноцінно функціонують не більше кількох тисяч циклів заряд/розряду.

З іншого боку, структура електродних матеріалів ЕК під час заряд/розряду практично не змінюється, тому для них кількість циклів заряд/розряду становить 10^6 - 10^7 . Процес розряду ЕК відбувається набагато швидше, ніж фарадеївські процеси в акумуляторах, тому, хоча ЕК характеризуються нижчою питомою енергією, ніж акумулятори, вони володіють вищою питомою потужністю. В зв'язку з цим ЕК можна заряджати і розряджати за секунди, у той час як для високопродуктивних акумуляторів потрібно як мінімум кілька десятків хвилин для зарядки і кілька годин або днів для розрядки [3]. Надвеликі питомі ємності ЕК досягаються за рахунок заряд/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ), який утворюється на межі розділу електрод / електроліт (рис. 1.3). Оскільки товщина ПЕШ становить $\approx 0,7$ нм, а площа питомої поверхні електродного матеріалу досягає $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ і більше, то згідно співвідношення $C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}$ питома ємність таких ЕК досягає 100 Ф/г в апротонних електролітах і 200 - 300 Ф/г у водних електролітах [4, 5].



a



б

Рисунок 1.3 – Схематичне зображення ПЕШ:
a – шар Гуї–Чепмена (вгорі), шар Штерна (внизу);
б – ПЕШ за Гуї–Чепменом і падіння потенціалу в ньому

Найбільш загальною назвою пристроїв накопичення енергії є електрохімічні конденсатори, які ще, за природою накопичення, поділяють на суперконденсатори, псевдоконденсатори, іоністори, гібридні конденсатори, молекулярні накопичувачі енергії і т. п. Існуючі ЕК, незважаючи на велику різноманітність, за їх характеристиками поділяють на три типи (табл. 1.2) [4, 6].

Останні два десятиліття були відзначені появою нових тенденцій у виготовленні конденсаторів, пов'язаних із створенням так званих псевдоконденсаторів. На відміну від накопичення зарядів по обидві сторони від блокуючої межі, як у звичайних конденсаторів або суперконденсаторів, ємність псевдо- або окисно-відновних конденсаторів забезпечують швидкі оборотні фарадеївські електрохімічні процеси, що дозволяє досягти більш ніж десятикратного збільшення диференціальної ємності в порівнянні з вуглецевими конденсаторами, які функціонують на основі заряду ПЕШ. Насправді, вони утворюють нову, незалежну групу електрохімічних систем, які нагадують суперконденсатори тільки формою потенціальної зміни з часом і, які є видом потужних джерел з фарадеївським характером струмоутворюючих реакцій.

Таблиця 1.2 – Характеристики деяких типів ЕК

Тип	Механізми	Матеріали	Переваги	Недоліки
з ідеально поляризованими електродами	розподіл заряду на межі електрод/електроліт	вуглецеві матеріали	висока питома потужність і добре циклювання	низькі питома енергія і робоча напруга
псевдоконденсатори	оборотні поверхневі фарадеївські окислювальні-відновні реакції	оксиди перехідних металів, полімери	високі питома ємність і питома енергії	погане циклювання і низька робоча напруга
композитні симетричні	два електроди є однаковими і характеризуються формуванням ПЕШ та проходженням фарадеївських окислювальних-відновних реакцій	композиції на основі псевдоємних та вуглецевих матеріалів	відносно висока питома енергія і питома потужність	низька робоча напруга
гібридні або асиметричні суперконденсатори	окислювальні-відновна реакція на одному з електродів і формування ПЕШ – на іншому	пористий вуглець, графен, оксиди, полімери, Li-інтеркаляційні сполуки	висока питома потужність, відносно висока питома енергія добре циклювання	майже кожна перевага не завжди досягається

Крім того інтенсивно досліджуються, так звані, гібридні конденсаторні системи, в яких реалізуються два різних механізми накопичення заряду: поляризація ПЕШ і електрохімічна реакція.

Гібридні конденсатори (ГК) відрізняються від симетричних ЕК наявністю так званого неполяризованого електрода, на якому відбувається електрохімічна реакція, що характеризується малою величиною зміни потенціалу (рис. 1.4). Використання неполяри-

зованого електрода підвищує напругу одиничного елемента і збільшує робоче вікно напруги ЕК. ГК мають вищу питому енергію, ніж симетричні конденсатори, за рахунок вищої робочої напруги комірки.

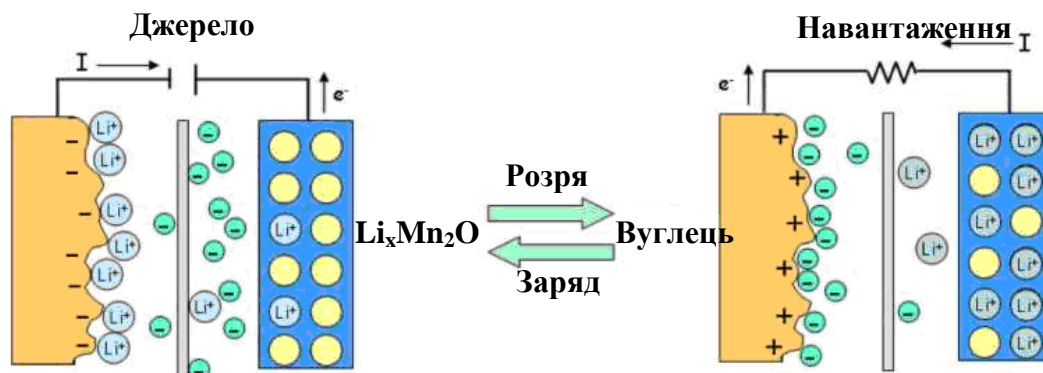


Рисунок 1.4 – Операційний механізм заряд/розряду ГЕК

У них неполяризований електрод забезпечує набагато більшу ємність (C_B), ніж в ідеально поляризованому електроді (C_C). Загальна ємність такого пристрою (C) визначається як:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_B} + \frac{1}{C_C},$$

оскільки $C_B \gg C_C$, то

$$C = C_C.$$

Ця сукупність змін збільшує питому енергію в 2-5 разів у порівнянні з симетричною коміркою. До переваг ГК слід також віднести низьку абсолютну величину саморозряду, тому що у комірці залишається тільки один вуглецевий електрод замість двох як у симетричному конденсаторі, а саме він в основному відповідає за саморозряд системи.

Питома ємність неполяризованого електрода у рази вища, ніж у поляризованого, і правильний підбір співвідношення ємностей дозволить значно знизити глибину розряду неполяризованого електрода. У реальних виробках вона становить 5-25%. При такій глибині розряду досить легко реалізуються сотні тисяч заряд/розрядних циклів.

§ 1.2. Низькорозмірні структури та їх композити як основа електродів енергонакопичувальних та енергогенеруючих пристроїв

Створення високоефективних пристроїв генерування та накопичення електричної енергії, особливо пристроїв високої потужності, здатних за короткий час віддати споживачу значну енергію є важливою науковою і практичною проблемою, на вирішення якої спрямовані зусилля багатьох дослідників. Безперечно, що вирішення даної проблеми лежить в площині електродних матеріалів, які поряд з високою провідністю повинні володіти і рядом інших властивостей, необхідних для ефективного функціонування електрохімічних пристроїв (наявність гострових позицій, хімічна стійкість, дешевизна, екологічна безпека і т. п.). Тому пошук нових та модифікація наявних матеріалів для пристроїв молекулярної електроніки на сьогоднішній день є одним з пріоритетних напрямків фізичного матеріалознавства. Проте поєднання в одному матеріалі всіх вказаних характеристик є доволі проблематичним, тому для подолання означеної проблеми використовують струмопровідні добавки та формують різноманітні композити.

Особлива увага дослідників зосереджена на розробці методів отримання низькорозмірних гібридних структур, які являють собою композицію двох чи більше різних матеріалів. Лінійні розміри частинок таких сполук обмежені в одному чи більше кристалографічних напрямках до певного критичного значення, нижче якого фізико-хімічні властивості структури суттєво змінюються. Відомо [1-8], що низькорозмірні матеріали проявляють унікальні фізичні та електрохімічні властивості, завдяки особливій структурі, розвинутій поверхні та наявним у них гостровим позиціям, що дає змогу реалізувати інтеркаляційне струмоутворення у відповідних електрохімічних системах. Основними вимогами до даних матеріалів є висока електроємність одиниці маси та об'єму. Цим вимогам певною мірою відповідають природні мінерали з шаруватою чи каналною структурою, які за механізмами провідності відносяться до діелектриків

або напівпровідників. Вони можуть служити одним із компонентів нанокомпозиту, оскільки ємність пристроїв, створених на їх основі, забезпечується не тільки ємністю ПЕШ, але і швидкими оборотними фарадеївськими реакціями за рахунок дифузії йонів електроліту в шарувату чи каналъну структуру, що сприяє підвищенню величини накопиченого заряду.

Шаруваті структури містять ковалентно пов'язані двовимірні шари, між якими є слабка ван-дер-ваальсова взаємодія. Яскравим представником даних структур є графіт, де між атомами карбону в ароматичних графітових шарах діють ковалентні зв'язки, а між шарами – слабкі ван-дер-ваальсові сили. Внаслідок амфотерних властивостей графітової матриці і часткового перенесення заряду, отримано десятки інтеркальованих сполук графіту донорного та акцепторного типу. А синтез потрійних інтеркаляційних сполук графіту, що містять більше ніж два інтеркалати, відкриває можливість необмеженої модифікації його структури та властивостей [9-11]. Термічна деструкція інтеркальованих сполук приводить до розщеплення неорганічної матриці і дозволяє отримати частинки, які складаються з 10-20, а інколи і одиничних атомних шарів. Дослідження графену, окремого шару графіту, продемонструвало якісно нові як фізичні, так і хімічні властивості цього двовимірного матеріалу. В ідеалі моношар sp^2 -зв'язаних атомів вуглецю може досягати питомої ємності до ~ 550 Ф/г, а також високої питомої поверхні ~ 2675 м²/г.

Як аналог графіту розглядають дисульфідні перехідних металів (зокрема, TiS_2 , MoS_2 та WS_2), які представляють інтерес для дослідників через свою шарувату структуру та високе значення коефіцієнта дифузії і пов'язані з цим функціональні властивості, що дає можливість використовувати їх в пристроях, пов'язаних зі збереженням та накопиченням енергії [12]. Зокрема, у [13] розглядалась можливість використання TiS_2 в якості катодного матеріалу в літєвих джерелах струму (ЛДС). Відзначено, що найважливішими факторами, які роблять даний матеріал перспективним, є: достатньо висока питома потужність при високій питомій енергії (480 Вт·год/кг), нерозчинність в

багатьох органічних електролітах, наявність механізму заряд/розряду за участю інтеркаляції літію між шарами TiS_2 та досить низька вартість.

Для дисульфідів d-металів відомі два найбільш стійкі політипи – фази 1T і 2H, що відрізняються типом локальної атомної координації (рис. 1.5).

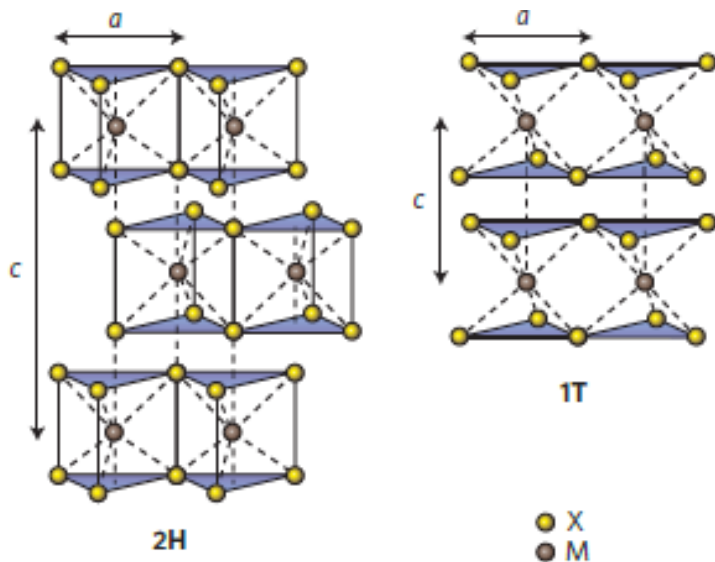


Рисунок 1.5 –
Структури
молекулярних шарів
фаз MX_2 :
2H – тригонально-
призматична
координація,
1T – октаедрична
координація (X – атоми
халькогену, M – атоми
металу)

Для d-металів VI групи (MoS_2 , WS_2) більш стабільні 2H-фази, де атоми металу перебувають в тригонально-призматичному оточенні атомів сірки. Навпаки, для дисульфідів металів IV групи (Ti, Zr) характерна октаедрична координація атомів металу (1T-політип). Дисульфід металів V групи можуть існувати як в 1T, так і 2H полііпних формах [14].

Під час впровадження атомів чи молекул у міжплощинний простір, відстань між моношарами збільшується у декілька разів і утворюється нова періодична структура, надгратка якої характеризується періодом ідентичності в межах 0,8-3 нм [10]. При інтеркаляції літію в TiS_2 [16], спостерігається велике зниження питомого опору, а також коефіцієнта Холла. Концентрація носіїв збільшується від $3,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ у чистому TiS_2 до $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ і $9,6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ в інтеркальованих зразках при ступені гостьового навантаження $x = 0,25$ та $0,5$ відповідно. Питома енергетична ємність катодного матеріалу LiTiS_2 становить 0,24 А·год./г

при розрядній напрузі ~ 2 В [17]. Однак на 400-му циклі заряд/розряду ЛДС втрачається майже 20 % ємності катода.

Поряд з TiS_2 , дисульфід молібдену є перспективним матеріалом для використання його в якості електродного матеріалу новітніх пристроїв збереження та перетворення енергії [18-24]. Зокрема, під час інтеркаляції літію в дисульфід молібдену, електрони літію переносяться на найнижчі вільні енергетичні рівні MoS_2 , які є, в основному, d-зонами перехідних металів. Літій можна інтеркалювати в MoS_2 як хімічним, так і електрохімічним методами. Хімічний метод, який частіше використовують для інтеркаляції літію в халькогеніди перехідних металів, є реакцією суспензії халькогеніда в інертному розчиннику при помірній температурі кипіння з бутиллітієм [20]:



Наближену до стехіометричної реакцію, зазвичай, можна провести за допомогою кип'ятіння суспензії реактантів протягом декількох годин. Однак, MoS_2 є досить інертним у цій реакції. На відміну від інших дисульфідів перехідних металів, як наприклад TiS_2 , який можна легко інтеркалювати, дисульфиду молібдену потрібно ~ 24 години, щоб досягти відчутного рівня інтеркаляції, при цьому змінюється його кристалічна структура [21].

Електрохімічний метод здійснюється шляхом електролізу солей літію з розчином некоординаційних аніонів у неводному електроліті з катодом MoS_2 . Типовим електрохімічним елементом є Li (метал) | 0,5M LiClO_4 в пропіленкарбонаті | MoS_2 [22]. Незважаючи на те, що для отримання значної кількості продукту затрачаються відносно великі інтервали часу, цей метод має суттєві переваги.

Як видно з рис. 1.6, внаслідок інтеркаляції літієм відбувається 5% розширення ґратки MoS_2 в *a*- і *c*-напрявках [24]. Результати X-променевого аналізу [25] показують, що під час інтеркаляції літієм кристалічна ґратка MoS_2 зазнає фазового переходу першого роду, при якому відбувається поступовий перехід від призматичної структури 2H-MoS_2 , до октаедричної структури 1T-MoS_2 , яка є стабільною при $x = 0$ і 1

відповідно. Цей фазовий перехід спостерігався у висококристалічному Li_xMoS_2 , синтезованому з Li_2S і Mo при високій температурі [26].

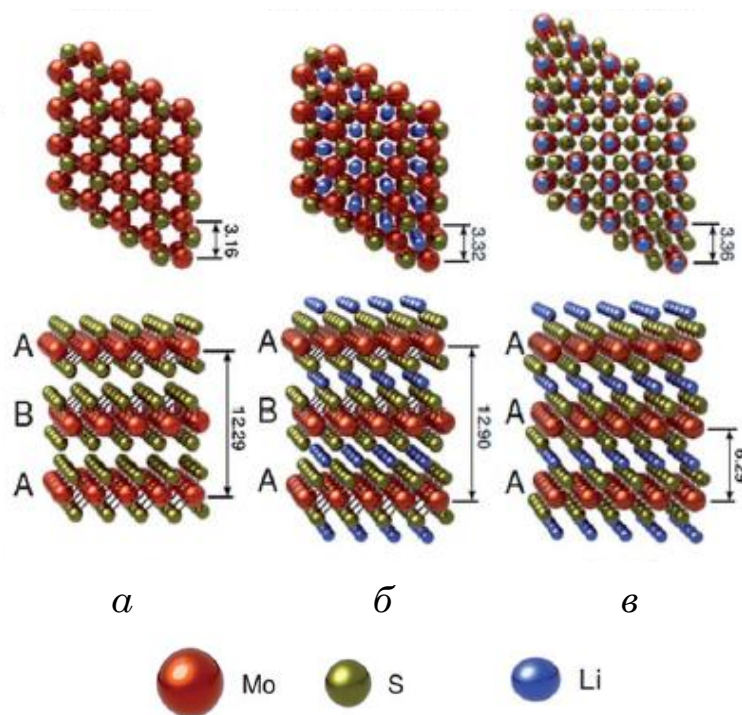
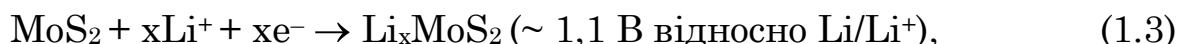
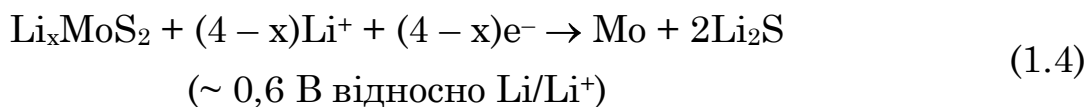


Рисунок 1.6 – Молекулярні моделі: *a* – 2H-MoS_2 , *б* – інтеркальований літійем 2H-MoS_2 , *в* – інтеркальований літійем 1T-MoS_2 . Розміри наведено в Å

Інтеркаляція літію, як відомо, відбувається в діапазоні напруг 3–0 В з важливою зміною в механізмі літіювання нижче $\sim 1,1$ В відносно Li/Li^+ [24]. У діапазоні напруг 3–1,1 В літій-йонні реакції повністю оборотні, згідно рівняння:



де x змінюється в межах $0 \leq x \leq 1$. Така, добре узгоджена в літературі, послідовність інтеркаляції зазвичай спостерігається вище напруги 1,1 В при первинному розряді (рис. 1.7 [21]). Нижнє плато напруги при 0,6 В може бути пояснене, виходячи з реакції (1.3) та оборотної реакції перетворення в металічний молібден і Li_2S згідно реакції:



або необоротної декомпозиції з подальшим циклюванням між Li_2S та елементною сіркою:



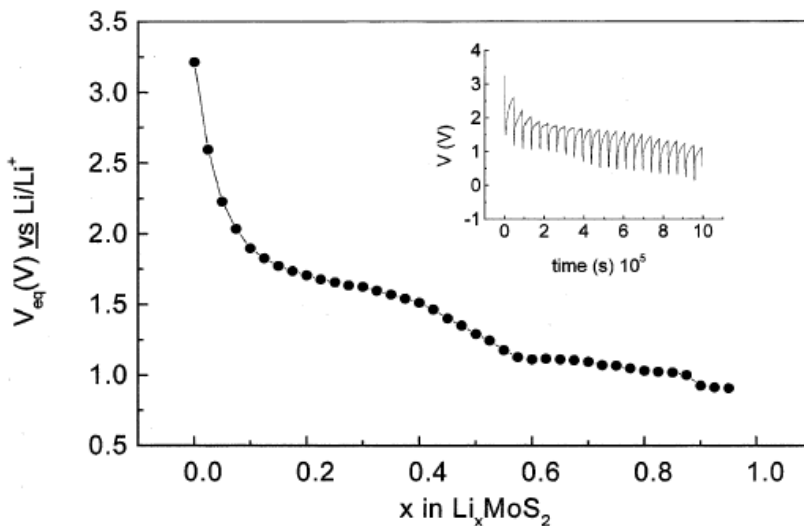


Рисунок 1.7 –
Залежність напруги від гостьового навантаження x при інтеркаляції літію в $2H-MoS_2$. На вставці, залежність спаду напруги з часом при інтеркаляції літію в діапазоні від $0 < x < 0,6$

У той час, як для інтеркальованого літієм MoS_2 теоретично розрахована питома ємність згідно реакції (1.2) становить 167 мА·год./г, що відповідає інтеркаляції одного йону літію на один атом молібдену [25], то питома ємність, розрахована згідно реакцій (1.2) та (1.3), тобто при повному розряді, дорівнює 669 мА год./г, а – за рівнянням (1.4) – 1675 мА·год./г, якщо вага молібдену не береться до уваги [24].

Проте далеко не завжди дані структури вдається інтеркалювати відповідними компонентами традиційними способами. Характерною особливістю даних інтеркалатних комплексів господар-гість є їх здатність до ефективного модифікування зовнішніми фізичними полями, зокрема лазерним опроміненням, ультразвуком чи сумісною дією обох чинників. Проведення наукових досліджень у цьому напрямку викликає інтерес не тільки з фундаментальної точки зору, але і з прикладної, як технологічний підхід до формування конденсаторних структур для кіл змінного струму.

Окремі властивості дисульфідів перехідних металів реалізуються тільки в 2D чи 3D структурах. Зокрема, ширина забороненої зони для 2H модифікації дисульфиду молібдену, яка становить $\sim 1,2$ еВ для непрямого переходу, збільшується до $\sim 1,8$ еВ для одного чи кількох його шарів [12]. Для цілеспрямованої зміни питомих характеристик дисульфиду молібдену дослідники використовують різні методи його синтезу [27-28]. Так, зокрема, у [27] гідротермальним способом

отримано ієрархічні порожнисті наночастинки MoS_2 , зібрані з нанолистів, які забезпечили питому ємність 902 мА год./г при густині струму 100 мА/г після 80 циклів, що пояснювали зростанням міжшарової відстані S – Mo – S, ієрархічністю поверхні та наявністю порожнин в структурі. Наноквіти з середньою товщиною 5-10 нм дисульфиду молібдену були синтезовані за допомогою гідротермального процесу з використанням молібдату натрію і тіосечовини [29]. Результати електрохімічних досліджень показали, що морфологія і розмір часток MoS_2 є визначальним при використанні даного матеріалу в якості анода для літій-йонних джерел струму. Відповідним чином підготовлені зразки MoS_2 демонстрували високу оборотну розрядну ємність до 994,6 мА год./г, а кулонівська ефективність становила 97-98 % протягом 10^3 циклів заряд/розряду.

Серед дешевих і доступних електродних матеріалів особливий інтерес представляє гідроксид нікелю. Відомо [31], що гідроксид нікелю має дві основні поліморфні модифікації: α - і β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. β -фаза $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ізоструктурна бруситу $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Оскільки цей матеріал має тригональну симетрію, то, слід зазначити, що a - і b -осі на рис. 1.8 не є ортогональні, а кут між ними становить 120° . α -фаза хоч і має вищу теоретичну ємність, але нестабільна у лужному середовищі і швидко переходить у більш стабільну фазу β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [32].

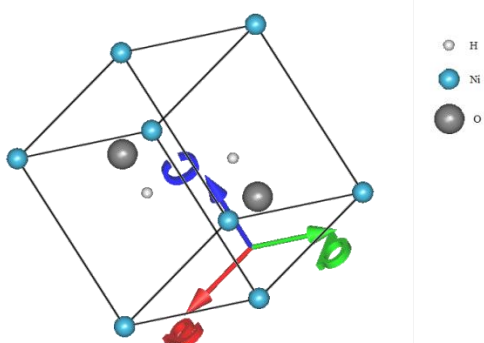


Рисунок 1.8 – Кристалічна гратка β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Крім двох основних фаз гідроксиду нікелю, є кілька можливих типів їх структурного розупорядкування, в тому числі за рахунок включення сторонніх йонів, дефектів кристалічної гратки та ін. [33]. Ефекти структурного розупорядкування можуть мати дуже важливі

практичні наслідки, зокрема, добре кристалізований β -Ni(OH)₂ має нижчу електрохімічну активність, ніж розупорядкований β -Ni(OH)₂ [34]. Для цілеспрямованої зміни електрохімічних характеристик гідроксиду нікелю, авторами [35-36] використовувалось допування гетероатомами. Зокрема, Co, який грає важливу роль у збільшенні електронної провідності [35], тоді як Zn, вводився для більш високого розупорядкування гратки Ni(OH)₂, що сприяє переміщенню йонів [36]. Для збільшення питомої площі поверхні, авторами [35] був отриманий наноструктурний Ni(OH)₂.

З оксидів перехідних металів привертає увагу триоксид молібдену, який, як відомо, існує в трьох основних поліморфах, а саме орторомбічній MoO₃ (α -MoO₃), моноклінній MoO₃ (β -MoO₃) і гексагональній MoO₃, та є добре вивченим електродним матеріалом. α -MoO₃ є термодинамічно стабільною фазою і володіє унікальною шаруватою структурою: кожен шар складається з двох підшарів. Розміщення цих шарів уздовж напрямку осі [010] з ван-дер-ваальсовою взаємодією призводить до формування α -MoO₃ з двовимірною структурою, що дозволяє гостьовим атомам, йонам або молекулам входити між шари в процесі інтеркаляції. У ньому можуть розміститися до 1,5 Li/Mo [37].

Ще одним представником шаруватих структур – є тальк (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂), який широко використовується у промисловості [38, 39], зокрема, у виробництві полімерних матеріалів, паперовій та косметичній промисловості. Тальк є філосилікатом структури 2:1 із двома пластинами, утвореними площинами гексагональних кілець силіцій-оксигенових тетраедрів [40]. Ці пластини через апікальні оксисенові атоми формують пластини октаедрично координованих катіонів Mg²⁺. Так утворюється структура із двома зовнішніми тетраедричними поверхнями (рис. 1.9), які в свою чергу поєднуються із такими ж за рахунок слабких ван-дер-ваальсових взаємодій із утворенням шаруватої структури. Крім того, надлишок октаедричного заряду є компенсований його нестачею в тетраедричній області, тому 2:1 шари тальку залишаються нейтральними. Така структура робить тальк привабливим катодним матеріалом для ЛДС. Інтеркаляційні

технології, які проводяться на сьогоднішній день вченими, дозволили розширити міжшаровий простір шаруватих структур та отримати нові властивості модифікованих сполук [41].

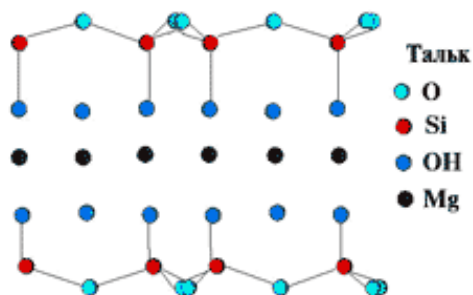


Рисунок 1.9 – Кристалічна структура тальку

У фокусі значної кількості експериментальних і теоретичних досліджень знаходяться матеріали з каналною структурою, яскравими представниками яких є діоксиди титану та кремнію. Діоксид титану у природі кристалізується в трьох поліморфних модифікаціях: анатаз, рутил та брукіт, які є широкозонними напівпровідниками. У рутилі потенційними позиціями для впровадження йонів літію є кисневі октаедричні вакансії [47]. Особливості кристалічної структури рутилу (рис. 1.10) зумовлюють високу анізотропію дифузії Li^+ в матеріалі, зокрема, якщо для кристалографічного напрямку [001] коефіцієнт дифузії становить $10^6 \text{ см}^2/\text{с}$, то в площині (110) він складає $10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ [47].

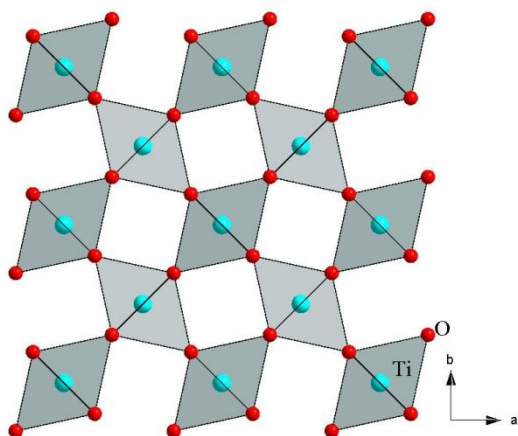


Рисунок 1.10 – Кристалічна структура рутилу

Структура анатазу володіє зигзагоподібними каналами, утвореними спотвореними октаедрами, об'єднаними між собою спільними вершинами (рис. 1.11). Заповнення всіх каналів призводить до утворення стехіометричної сполуки LiTiO_2 . Спотворення кристаліч-

ної ґратки при переході від анатазу до титанату літію є незначними, зміни симетрії супроводжуються зменшенням сталої ґратки матеріалу вздовж напрямку [001] та збільшенням вздовж [010] [48].

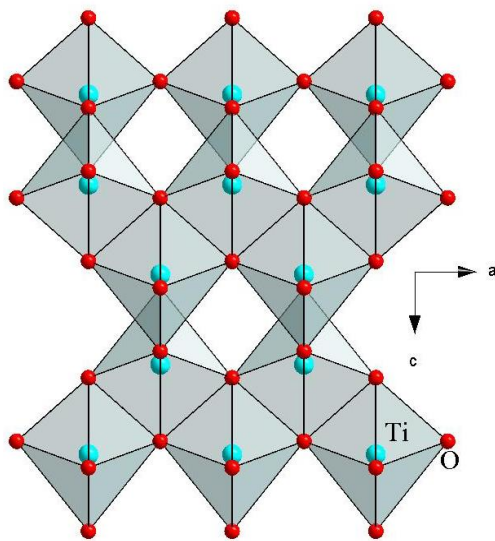


Рисунок 1.11 –
Кристалічна структура
анатазу

У [49] виявлено, що рівень Фермі в анатазі, порівняно з рутилом, розташований вище приблизно на 0,1 еВ. При цьому анатаз має меншу електронну ефективну масу, що призводить до вищої рухливості носіїв заряду в ньому.

Рядом дослідників спостерігався прямий вплив величини питомої поверхні та розміру частинок анатазу на питому ємність ЛДС з катодами на його основі [50, 51]. Зокрема, у роботі [50] при застосуванні анатазу з питомою поверхнею 258 та 57 м²/г при розряді до значення 1,5 В було отримано значення питомої ємності 181 мА·год/г і 139 мА·год/г відповідно. Ріст питомої ємності при зменшенні середнього розміру частинок катодного матеріалу з 30 до 6 нм та зменшенні числа можливих позицій для іммобілізації інтеркальованих йонів Li^+ в об'ємній структурі матеріалу супроводжується звуженням і зникненням плато на розрядній кривій, що відповідає підвищенню стійкості тетрагональної ґратки анатазу при інтеркаляції та інтенсифікації транспорту йонів в матеріал-господаря (рис. 1.12). Таким чином основну роль у забезпеченні накопичення заряду нанодисперсним анатазом відіграє не інтеркаляція в об'єм, а локалізація Li^+ на поверхні.

Авторами [50] відзначено стабільність циклювальних характеристик такого матеріалу при збільшенні густини струму розряду.

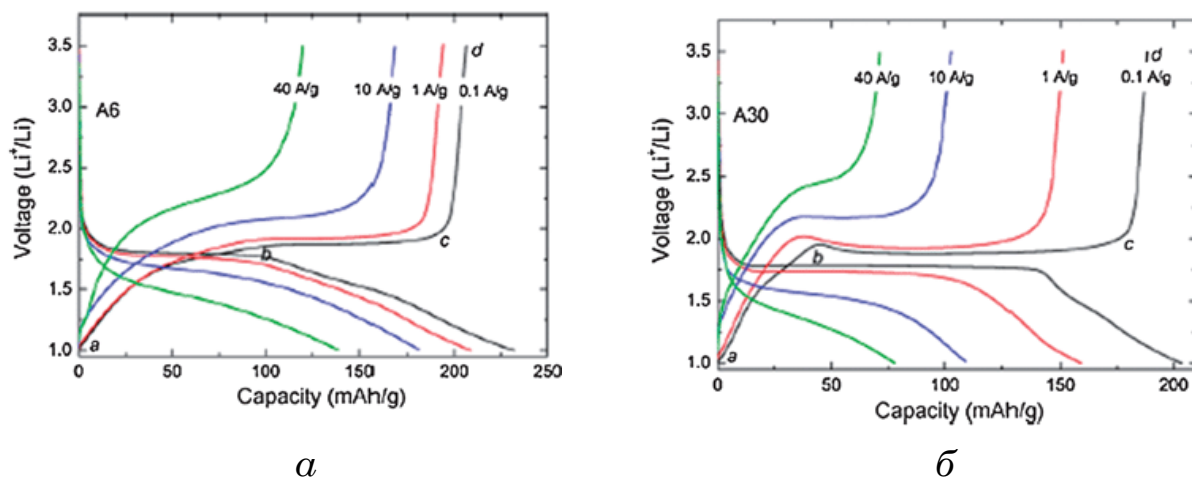


Рисунок 1.12 – Розрядні криві ЛДС з катодами на основі анатазу з розмірами частинок 6 нм (а) та 30 нм (б) [47]

Встановлено [49], що одномірні наноструктури TiO_2 з діаметром 40–60 нм, є перспективним матеріалом для інтеркаляції літію, в який можна впроваджувати літій до $\text{Li}_{0,91}\text{TiO}_2$ (305 мА год/г) при потенціалах 1,5–1,6 В. Швидкість впровадження і виведення літію для нанотрубок TiO_2 вища, ніж для тієї ж фази в наночастинках. Наявність великої поверхні наночастинок призводить до значної хімічної взаємодії матеріалу з електролітом, а, відповідно, і до зменшення ємності.

Дисульфід кремнію існує, в основному, у вигляді трьох основних форм: кварцу, тридиміту та кристобаліту. Квантовохімічні дослідження інтеркалювання літієм кластерів, що моделюють кристалічні модифікації діоксиду кремнію, показали [65], що найбільш придатними за розмірами для проникнення атомів літію є структурні канали β -тридиміту вздовж напрямків [0001] та [1110], оскільки дифузія літію в найбільші за діаметром структурні канали α -кварцу або β -кристобаліту є ендотермічним процесом, довільний перебіг якого термодинамічно не вигідний. Поява в сфері уваги хімії та матеріалознавства метопористих мезоструктурованих силікатів (ММС) [66, 67], або в більш широкому плані мезопористих мезоструктурованих матеріалів (МММ) є результатом розвитку темплатних методів синтезу, що застосовуються при отриманні цеолітів і каркасних алюмофосфатів [68, 69]. Як відомо,

ММС мають кристалографічно впорядковані в просторі, однакові за формою і розмірами пори. Питома поверхня в силікатних матеріалах досягає 1200 м²/г [70]. Ці характеристики визначають перспективи застосування ММС в промисловості і нових областях техніки [71]. У [72] за темплатною технологією отримано силікатну структуру МСМ-41 (Mobile Crystalline Material), яка являє собою впорядкування двох гексагональних каналів, що не перетинаються. Стінками цих каналів є аморфний SiO₂. Зміною довжини темплатної молекули можна змінювати ширину каналів від 2 до 10 нм. Даний матеріал володіє пористістю до 80 %, механічно більш стабільний, ніж інші пористі силікати чи цеоліти. Авторами [73] запропоновано технологію отримання дублетноматричних структур ієрархічної архітектури МСМ-41<сrowн>, в яких субгосподарем являється молекулярно-граткова структура МСМ-41, а проміжним господарем – 18-crown-6 та 12-crown-4. Виявлено, що питома ємність для Li⁺-інтеркаляційного струмоутворення у МСМ-41<18-crown-6> зі 100% вмістом органічного кавітанду сягає 1050 мА·год/г, що у сім разів перевищує значення питомої ємності для чистого МСМ-41.

Як правило, іншим компонентом композиту є вуглець, який за своєю структурою поділяється на пористі вуглецеві матеріали [74, 75], фулерени [76], вуглецеві нанотрубки [77, 78], графен [79, 80], карбіди [81] та темплатні (шаблонні) вуглеці [82, 83]. Недавні дослідження [82, 83] показують, що мезопористий вуглець, очищений темплатним методом з допомогою кварцу показав як хорошу питому потужність, так і дуже високу ємність. Автори [82] синтезували ієрархічний пористий монолітний вуглець, з оборотною ємністю 900 мА·год/г при розрядному струмі С/5. Вуглець з упорядкованою мезопористістю близько 6,7 нм в діаметрі, отриманий м'яким темплатним методом [83], показує оборотну ємність вище, ніж 1048 мА·год/г. Ємність 500 мА·год/г зберігається після 50 циклів. Тим не менш, складний процес синтезу матеріалів і видалення темплатів кварцу хімічно агресивною кислотою HF перешкоджає практичному застосуванню цього методу. Тому серед вище перелічених вуглецевих матеріалів нанопористі вуглецеві

матеріали (НВМ) є найбільш перспективними, оскільки поряд із збільшенням провідності композиту вирішують проблему агломерації, що є вкрай важливо для нанокompозитів. Крім того, вони є низьковартісними, а ЕК на їх основі характеризуються великою питомою ємністю, завдяки великій питомій площі поверхні НВМ.

Унікальні властивості НВМ не завжди забезпечують максимальне значення густини питомої потужності ЕК, оскільки воно залежить від електричної провідності електродів, на яку впливає електронна та атомна структури НВМ. Повний електричний опір електродів складається з опору частинок матеріалу з урахуванням їх хаотичного чи впорядкованого розташування та опору границь розділу. НВМ є Х променевоаморфним вуглецевим матеріалом, в якому атоми карбону переважно утворюють sp - і sp^2 -гібридизовані зв'язки, в результаті чого він володіє невисокою провідністю [84]. Крім того, електропровідність НВМ залежить від термічної обробки вихідної сировини. При зростанні температури обробки до 900 К електропровідність даного матеріалу різко зростає, оскільки карбонізація сприяє формуванню sp^2 -зв'язків між атомами карбону, а електрони стають вільними носіями заряду при розриві p -зв'язків [85]. За вищих температур відбувається зменшення зростання електропровідності внаслідок переходу структури вуглецевого матеріалу від аморфного до близького до ідеального стану кристалічного графіту ($T \sim 2800$ К) [86].

Таким чином, численні роботи щодо вдосконалення електродних композитних матеріалів як для ЛДС, так і для ЕК зводяться, в основному, до оптимізації їх кристалічної структури шляхом вдосконалення їх синтезу, інтеркаляцією, застосуванням зовнішніх різноманітних полів. Зокрема, створивши композити на основі $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ з різним вмістом MoS_2 [92], автори виявили, що порошок з 0,4 мас. % MoS_2 характеризується найкращими електрохімічними властивостями. Зокрема, розрядна ємність під час першого циклу становила 201 мА·год./г, під час другого – відбулось зменшення питомої ємності до 172 мА·год./г при швидкості розряду 0,1 С (27,5 мА/г). Після двадцяти циклів, вона становила 146 мА·год./г з ККД близько 97%.

Отримані в потоці H_2S одномірні наноструктурні композити $\text{MoS}_2\text{-C}$ [93] в якості анодного матеріалу в ЛДС демонструють покращені електрохімічні характеристики. Так, нанотрубки $\text{MoS}_2\text{-C}$ після 100 циклів заряд/розряду характеризуються незмінною питомою ємністю 776 мА·год./г, а при густині струму 1000 мА/г питома ємність композиту складає 450-600 мА·год./г. Цікавим є той факт, що окислювально-відновна поведінка MoO_3 при високому потенціалі є не дуже доброю, але змінюється в кращу сторону при формуванні композитів з провідними матеріалами, такими як графіт чи графен [94–96]. Після термообробки при 473 К, композит MoO_3 /графенові листи має високу питому ємність (до 86,3 Ф/г) в діапазоні напруг 0-1 В в 6 моль/л розчину KOH , у зв'язку з дуже високою електронною провідністю (до 5367 См/м). Нанокompозит MoO_3 /вуглець, отриманий за допомогою простого перемішування кульовим млином, проявляє вищу ємність, ніж чистий подрібнений графіт і MoO_3 в 3 моль/л водному розчині KCl в діапазоні – 0,5-0,5 В (щодо Ag/AgCl). Це поліпшення пов'язане з його унікальною структурою, в якій наночастинки MoO_3 (розмір в діапазоні 1-180 нм) рівномірно розподілені в електрично провідному господарі – вуглеці [94].

Одним із перспективних методів цілеспрямованого впливу на кристалічну структуру, а, відповідно, і фізичні та електрохімічні властивості композитів, є лазерне опромінення, яке володіючи унікальними енергетичними, спектральними, просторовими і часовими характеристиками, досить ефективно впливає на ємнісні та енергетичні параметри електрохімічних пристроїв, сформованих на основі опромінених композитів. Особливу зацікавленість викликають дослідження нестійкостей і самоорганізації в системі домішок і дефектів у конденсованих середовищах, зумовлених поєднанням дії потужного лазерного опромінення з ультразвуком. Унаслідок такого впливу за різних умов і в матеріалах різної природи утворюються впорядковані структури густини дефектів, пор, дислокацій у формі різних геометричних фігур. Такі перетворення в системі домішок і дефектів в опромінених поверхневих шарах матеріалу можуть істотно

змінити їх енергетичний і зарядовий стан, а в ряді випадків призвести до анігіляції частини таких дефектів. Отже існує широкий клас явищ і процесів, які являють значний науковий і практичний інтерес і, дослідження яких особливо актуальне для напівпровідникової і молекулярної електроніки, пристроїв перетворення, генерування та накопичення електричної енергії.

Таким чином, методи синтезу, інтеркаляція різними йонами, створення ієрархічних структур на основі описаних вище матеріалів та їх модифікація лазерним опроміненням, термічною дією і ультразвуком та встановлення механізмів ємнісного та псевдоємнісного накопичення заряду в електрохімічних пристроях накопичення та генерації енергії, сформованих на їх основі, є важливою проблемою, на вирішення як ої спрямовані зусилля багатьох дослідників.

§ 1.3. Взаємодія матеріалу електродів накопичувальних і генеруючих пристроїв з різними електролітами

Електропровідність електроліту є однією з основних характеристик, яка визначає експлуатаційні параметри електрохімічних систем, оскільки зокрема від неї залежить їх внутрішній опір. У свою чергу струм розряду, а відповідно і потужність даних пристроїв швидко зменшуються зі зростанням внутрішнього опору при використанні електроліту з малою електропровідністю. Тому важливою складовою, яка визначає ефективність функціонування джерел та накопичувачів електричної енергії є вид застосованого електроліту (водний чи апротонний), властивості якого залежать від складу розчинника, природи та концентрації лугу, кислоти чи солі.

Для літій-йонних джерел струму, в основному, використовуються суміші двох або трьох розчинників з літєвими солями, таким як Li_2SO_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, LiCF_3SO_3 , LiBF_4 [97].

При виготовленні конденсаторів, в основному, використовують органічні електроліти, оскільки вони дають можливість досягати високих робочих напруг (до 5,7 В). В якості органічних електролітів для ЕК використовують солі перхлоратів, тетрафторборатів, гексафтор-

фосфатів в апротонних органічних розчинниках, таких як пропілен-карбонат, тетрагідрофуран, γ -бутиролактон, ацетонітрил та інші. Останні дослідження [99] показали, що з точки зору симетризації анодно-катодних процесів, блокування можливого впровадження високоактивних лужних катіонів в структуру електродів і тим самим розмиття структури ПЕШ, більш перспективними є солі з якомога більшими катіонно-аніонними частинами (наприклад, тетраетил-амонійгексафторфосфат чи тетраетиламонійтетрафторборат).

Одним з недоліків органічних електролітів є їх високий питомий опір, який в 20–50 раз перевищує опір водних електролітів. До переваг водних електролітів також слід віднести їх низьку ціну і достатньо простий процес формування відповідних пристроїв на їх основі. Проте використання водних електролітів приводить до обмеження робочої напруги комірки ЕК до 1 В, значно зменшуючи при цьому питому енергію. Слід зазначити, що при виборі електроліту для виготовлення ЕК потрібно враховувати факт адаптації пористої структури електроду до розмірів молекул відповідного електроліту. Зокрема, для матеріалів з площею розвиненої поверхні $< 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ (найбільший відсоток пор розміром $\sim 1,5 \text{ нм}$) недоцільно використовувати органічний електроліт, оскільки співвідношення між розмірами йонів та діаметром пор не дозволяє йонам проникати в такі пори, на відміну від йонів водного електроліту, які мають набагато менші розміри [100].

Методами імпедансної спектроскопії та вольтамперометрії авторами [101] досліджено поведінку конденсаторних систем на основі вуглецевих матеріалів у водних і апротонних розчинах електролітів. Встановлено, що катіони K^+ , Li^+ та тетраетиламонію (TEA^+) входять в пори активованого вуглецевого матеріалу в сольватованому стані, причому розміри даних йонів задовольняють ряду $\text{K}^+ < \text{Li}^+ < \text{TEA}^+$. Розмір аніона BF_4^- є меншим, порівняно з розмірами катіонів в апротонних розчинах. За рахунок цього ємність ЕК на основі водних розчинів електролітів є більшою за ємність відповідних ЕК у неводних електролітах. Показано [102], що оптимальним є використання ЗМ

водного розчину солі Li_2SO_4 , що забезпечує питому ємність вуглецевих матеріалів в межах 80–110 Ф/г при розрядних струмах 10–50 мА.

§ 1.4. Механізми ємнісного, псевдоємнісного та фарадеївського накопичення електричної енергії електрохімічними системами

Класичні ЕК, які формуються як правило на основі активованого вуглецю і в яких накопичення заряду здійснюється шляхом заряд/розряду ПЕШ, за своїми питомими ємнісними параметрами ще далекі від тих, які необхідні для задоволення вимог сучасних електроніки і електротехніки. Вдосконалення методик отримання вуглецевого електродного матеріалу досягло певної межі і збільшення відповідних параметрів у ЕК, внаслідок такого вдосконалення, не перевищує 1-2 %, тобто необхідні принципово нові підходи до вирішення проблеми кардинального підвищення ємності накопичувальних пристроїв. Очевидно, для цього потрібно залучати і інші явища та процеси, відповідальні за накопичення заряду, зокрема, явища псевдоємності та процеси, що відбуваються у гібридних електрохімічних системах. Відповідно до цього, розширивши коло електродних матеріалів і їх композитів для електрохімічних систем, створених на їх основі, можна реалізувати вказані явища і процеси. Зокрема, крім накопичення заряду на ПЕШ в класичних ЕК, ємність псевдо- або окисно-відновних конденсаторів забезпечують швидкі і оборотні фарадеївські електрохімічні процеси, що дозволяє досягти більш ніж десятикратного збільшення диференціальної ємності в порівнянні з вуглецевими конденсаторами, які функціонують на основі заряду ПЕШ.

В ЕК відбувається оборотна адсорбція йонів з електроліту двома пористими електродами з утворенням на межі електрод / електроліт ПЕШ, моделі (Гельмгольца, Гуї-Чепмена, Бокріса-Деванетана-Мюллера) якого описані у [4]. Утворення ПЕШ відбувається самовільно в результаті прагнення системи зменшити енергію Гіббса поверхневого шару. Термодинамічні співвідношення між поверхневою та електричною енергією гетерогенної систем можна отримати таким же

чином, як і адсорбційне рівняння Гіббса, яке зв'язує поверхневу і хімічну енергії [106].

Позначимо зміну електричної енергії через φdq (де φ – електричний потенціал ПЕШ, q – заряд поверхні). Тоді, у відповідності з узагальненим рівнянням першого і другого начал термодинаміки (не враховуючи хімічної енергії), зміну енергії Гіббса на поверхні можна записати наступним чином:

$$dG = -SdT + \sigma ds + \varphi dq, \quad (1.6)$$

де S – ентропія системи, T – температура, σ – поверхневий натяг, s – площа міжфазної поверхні.

У цьому рівнянні σds – зміна поверхневої енергії. При постійній температурі залежність (1.6) набуває вигляду

$$dG = \sigma ds + \varphi dq. \quad (1.7)$$

Повний диференціал енергії Гіббса дорівнює

$$dG = \sigma ds + s d\sigma + \varphi dq + q d\varphi. \quad (1.7a)$$

Порівнявши (1.7) і (1.7a) отримаємо: $s d\sigma + q d\varphi = 0$.

Якщо розділити отримане співвідношення на площу поверхневого шару і позначити q/s через q_s (q_s – заряд одиниці поверхні, тобто густина заряду), то отримаємо [107]:

$$d\sigma / d\varphi = -q_s. \quad (1.8)$$

Співвідношення (1.8) називають першим рівнянням Ліпмана. Якщо знаки потенціалу і заряду збігаються, то поверхневий натяг знижується із зростанням потенціалу. Якщо ж їх знаки протилежні, то збільшення потенціалу веде до зростання поверхневого натягу. Ці залежності тим сильніші, чим більше абсолютне значення густини заряду. При мінімальній густині заряду поверхневий натяг слабо залежить від потенціалу. Якщо система прагне до рівноваги внаслідок самовільного зменшення поверхневої енергії без підведення ззовні електричної енергії, то, зазвичай, знаки заряду і потенціалу ПЕШ збігаються і зменшення поверхневого натягу супроводжується збільшенням абсолютного значення електричного потенціалу [106].

Диференціальна ємність ПЕШ визначається співвідношенням:

$$C = dq / d\varphi . \quad (1.9)$$

Після диференціювання рівняння (1.8) по φ і підстановки в нього співвідношення (1.9), отримуємо друге рівняння Ліпмана:

$$d^2\sigma / d\varphi^2 = -dq / d\varphi = -C . \quad (1.10)$$

Це рівняння показує можливість визначення ємності ПЕШ, якщо відома залежність σ від φ . Якщо ПЕШ і, відповідно, електричний потенціал на міжфазній границі виникають внаслідок перерозподілу йонів, то для опису адсорбції йонів можна скористатися адсорбційним рівнянням Гіббса. За умови, що на поверхні з розчину адсорбується тільки позитивний катіон, маємо [106]:

$$-d\sigma = \Gamma_+ d\mu_+ , \quad (1.11)$$

де Γ_+ – гіббсівська адсорбція катіонів. Тоді поверхнева густина заряду дорівнює

$$q_s = Fz\Gamma_+ , \quad (1.12)$$

де F – число Фарадея; z – заряд катіона.

Підставляємо цей вираз у рівняння Ліпмана:

$$-d\sigma = q_s d\varphi = Fz\Gamma_+ d\varphi . \quad (1.13)$$

Порівнюючи співвідношення (1.11) і (1.13), отримуємо

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta\mu_+}{Fz} = \frac{RT}{Fz} \ln \frac{a_0}{a_p} , \quad (1.14)$$

де a_0 і a_p – активність йона на поверхні і в розчині відповідно.

Отримане рівняння називається рівнянням електродного потенціалу Нернста. Наведений висновок вказує на безпосередній зв'язок між рівняннями Гіббса і Ліпмана та показує, що потенціал визначаючі йони, адсорбуючись, змінюють поверхневий натяг. Це еквівалентно збільшенню потенціалу на міжфазній границі [106].

Оскільки величина ємності суттєво залежить від площі електродної поверхні, в якості електрода використовують пористі матеріали. Але навіть з пористою конфігурацією електродів, така

ємність відносно невелика, оскільки тільки поверхня частини вуглецю може фізично зберігати заряди, а доступність йонів електроліту до всієї пористої структури обмежена. Таким чином значна частина пористої поверхні вуглецю (порядку 50 %) не здатна зберігати заряд.

Для збільшення ємності ЕК в якості електродів використовують деякі електрохімічно активні речовини, що забезпечують псевдоємність, яка є набагато вищою в порівнянні з ємністю ПЕШ. Псевдоємнісне накопичення заряду істотно відрізняється від електростатичного механізму, який визначає ємність ПЕШ. Для псевдоємності фарадеївське перенесення заряду в електродному пористому шарі відбувається через термодинамічно і кінетично сприятливу реакцію електрохімічного відновлення-окиснення [4]. Дана окисно-відновна реакція в значній мірі залежить від потенціалу електрода, так як зміна кількості заряду dq , що виникає в результаті цієї реакції, пов'язана із зміною потенціалу електрода dU . Залежність dq/dU називається псевдоємністю, створеною шляхом окислювально-відновної реакції, хід якої аналогічний електрохімічній реакції в акумуляторних батареях. Окислювально-відновна реакція в електродному шарі повинна бути електрохімічно оборотною або частково оборотною для забезпечення ефективного процесу заряд/розряд. Якщо приповерхневий шар електрода ЕК повністю складається з оборотного електрохімічного активного матеріалу, електрод буде вести себе як акумулятор. Тим не менш, в шарі псевдоємного електрода, що містить як електрохімічно інертний матеріал (наприклад, активоване вугілля), так і електрохімічно активну речовину (наприклад, окислювально-відновний матеріал), заряд і розряд буде включати в себе два процеси: 1) заряд/розряд ПЕШ; 2) електрохімічний окислювально-відновний процес (редокс-реакцію).

Розглянемо оборотні (квазіоборотні) окислювально-відновні реакції з точки зору фундаментальної електрохімії.

Припускаючи, що частинки редокс-матеріалу та/або місця реакції рівномірно розподілені в електродному шарі, а окисник (O_x) та

відновник (R_d) нерозчинні в електроліті, редокс-процес може бути визначений як



де n – загальна кількість трансферних електронів, що беруть участь в реакції (1.10). Згідно з теорією термодинаміки електрохімічних процесів, оборотний електродний потенціал, індукований реакцією (1.15), можна виразити у формі Нернста [106]:

$$E = E_{O_x/R_d}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{O_x}}{C_{R_d}} \right), \quad (1.16)$$

де E_{O_x/R_d}^0 – стандартний електродний потенціал реакції (1.14), C_{O_x} та C_{R_d} – концентрації O_x та відновника R_d у всьому електродному шарі, E – електродний потенціал, R – універсальна газова стала, а T – температура. Якщо початковий стан електродного шару містить тільки окисник з концентрацією $C_{O_x}^0$, то рівняння (1.16) можна переписати у вигляді

$$E = E_{O_x/R_d}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0 - C_{O_x}} \right), \quad (1.17)$$

або

$$\frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0 - C_{O_x}} = \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E_{O_x/R_d}^0) \right), \quad (1.18)$$

рівняння (1.18) можна також записати як

$$C_{O_x} = C_{O_x}^0 \left(\frac{1}{1 + \exp \left(\frac{nF}{RT} (E_{O_x/R_d}^0 - E) \right)} \right). \quad (1.19)$$

Рівняння (1.19) описує зміну електродного потенціалу E з часом. Густина струму (i), що проходить через електрод, можна виразити як

$$i = \frac{nFA d}{A} \frac{dC_{O_x}}{dt} = nFd \frac{dC_{O_x}}{dt}, \quad (1.20)$$

де A – геометрична площа електродного шару, d – товщина електродного шару. Диференціюючи рівняння (1.19) за часом та підставляючи результат в рівняння (1.20), отримуємо густину струму:

$$i = \frac{n^2 F^2}{RT} dC_{O_x}^0 \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E)\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E)\right)\right]^2} \frac{dE}{dt}. \quad (1.21)$$

Враховуємо, що dE/dt це швидкість сканування потенціалу (v), яка є контрольованою константою в таких електрохімічних методах, як лінійна скануюча вольтамперометрія і циклічна вольтамперометрія. Псевдоємність, що залежить від електродного потенціалу, та індукована редокс-реакцією в електродному шарі ЕК ($C_{pc}(E)$) може бути виражена комбінуючи рівняння (1.20) та (1.21):

$$C_{pc}(E) = \frac{idt}{dE} = \frac{i}{v} = \frac{n^2 F^2}{RT} dC_{O_x}^0 \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E)\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E)\right)\right]^2}. \quad (1.22)$$

Рівняння (1.22) записане для випадку ідеальної оборотної редокс-реакції. Проте завдяки структурі електродної матриці, розподіл реакційних редокс-центрів може бути не рівномірним і взаємодія між цими центрами може спричинити квазіоборотну поведінку редокс-реакції. Тому, враховуючи це, можемо ввести фактор [4], який можна записати як

$$-g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}$$

і який описує енергію побічної взаємодії. Таким чином рівняння (1.18) можна переписати

$$\frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0 - C_{O_x}} = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E_{O_x/R_d}^0) - g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right), \quad (1.23)$$

а рівняння (1.19) як

$$C_{O_x} = C_{O_x}^0 \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)} \right). \quad (1.24)$$

Тоді рівняння (1.22) запишеться як

$$C_{pc}(E) = \frac{n^2 F^2}{RT} d C_{O_x}^0 \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)\right]^2 + g \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)}. \quad (1.25)$$

Рівняння (1.25) співпадає з (1.22) якщо $g = 0$, а ситуація відповідає повністю оборотній редокс-реакції. Якщо $g > 0$, редокс-реакція буде квазіоборотною.

Насправді, псевдоємність виражена рівнянням (1.25) є миттєвою ємністю та функцією електродного потенціалу. Щодо справжньої псевдоємності (C_{sp}) редокс-реакції, то більшого сенсу набуває усереднене значення, що може бути визначене наступним рівнянням, комбінуючи його з рівнянням (1.25):

$$C_{sp} = \frac{AM_{mw}}{m} \sum_{j=1(E_{on})}^{j=n(E_{off})} C_{pc}(E_j) = \frac{n^2 F^2}{mRT} AdM_{mw} C_{O_x}^0 \times \sum_{j=1(E_{on})}^{j=n(E_{off})} \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E_j) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E_j) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)\right]^2 + g \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E_j) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)}, \quad (1.26)$$

де A – геометрична площа електроду, d – товщина електродного шару, M_{mw} – молекулярна маса редокс-матеріалу, m – маса редокс-матеріалу у всьому електродному шарі, E_{on} та E_{off} – вхідний та вихідний потенціали хвилі відповідно. Інші параметри в рівнянні (1.26) ті ж самі, що і в рівнянні (1.24).

Зазначимо, що різниця між вхідним та вихідним потенціалом ($E_{off} - E_{on}$) повинна бути приблизно рівною подвійній потенційній ширині на половині піку ($\Delta E_{1/2}$), тобто $E_{off} - E_{on} \approx 2 \Delta E_{1/2}$. Для отримання величини заряду при редокс-реакції (Q_{pc}) інтегрують пік струму в діапазоні

потенціалу $E_{off} - E_{on}$, а дійсну питому псевдоємність можна отримати використовуючи рівність:

$$C_{sp} = \frac{Q_{pc}}{m|E_{off} - E_{on}|} = \frac{Q_{pc}}{2m(\Delta E_{1/2})}. \quad (1.27)$$

Відмітимо, що за рахунок величини $E_{off} - E_{on}$, яка зазвичай мала ($< 0,3$ В), отримано справжню псевдоємність редокс-реакції, яка є набагато більшою, ніж ємність подвійного шару. Проте її вклад в загальну ємність є не настільки суттєвим, оскільки вікно робочої напруги ЕК є значно ширше, ніж $E_{off} - E_{on}$.

Окрім цього, оскільки різниця $E_{off} - E_{on}$ є малою, заряд та розряд мають відбуватись лише у вузькому діапазоні напруг. Щоб досягти розширення робочого вікна необхідно кілька редокс-реакцій, які вносять вклад у різних діапазонах напруг.

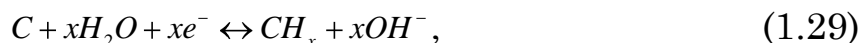
Якщо електродний шар ЕК містить як подвійно-шарові так і псевдоємнісні матеріали, то поєднання цих двох матеріалів може підвищити загальну ємність. Проте взаємодія між цими двома матеріалами та відповідними процесами накопичення заряду ускладнює їх теоретичне трактування. Для ідеального випадку, загальна ємність (C^T) електроду має бути сумою ємності подвійного шару (C_{dl}) та псевдоємності (C_{pc}):

$$C^T = C_{dl} + C_{pc}(E) = C_{dl} + \frac{n^2 F^2}{RT} dC_{O_x}^0 \times \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right) \times \frac{1}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)\right]^2 + g \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)}. \quad (1.28)$$

Є ряд типів редокс-реакцій, які можуть продукувати псевдоємність, наприклад, низькопотенціальне осадження на поверхні, окисно-відновна псевдоємність, інтеркаляційна псевдоємність (рис. 1.13) [108].

При застосуванні НВМ для формування негативного електроду в ЕК спостерігається аномальний механізм псевдоємності на поверхні

вуглецевого матеріалу при негативному потенціалі у водних електролітах [109]. Цей механізм відносять до процесу «електрохімічного зберігання водню», у якому атоми водню утворюються на поверхні електрода, коли електрони переходять з вуглецю до молекул H_2O з подальшою адсорбцією на поверхні вуглецю у відповідності з наведеними нижче рівняннями:



де CH_x означає водень, який ввійшов у нанотекстуру вуглецю під час заряду і окислений під час розряду.

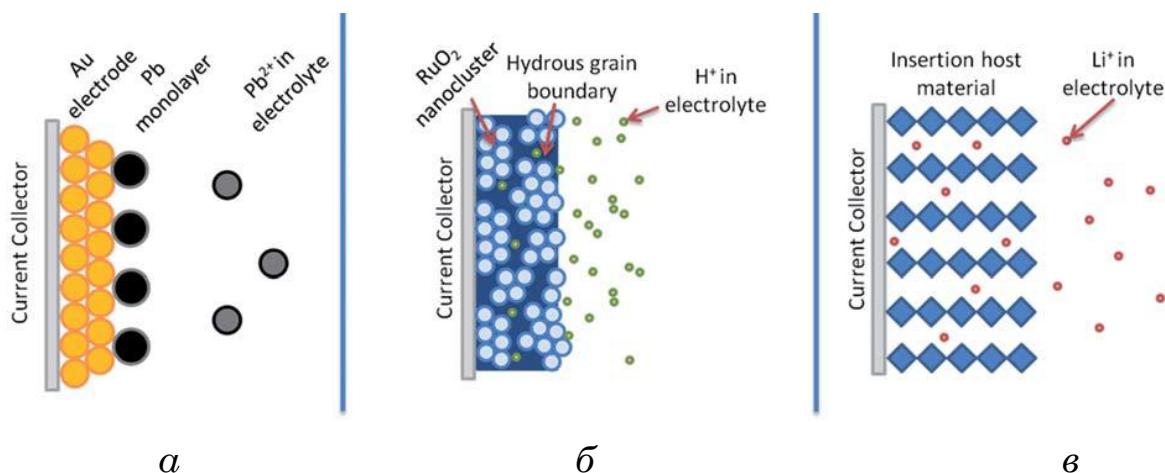
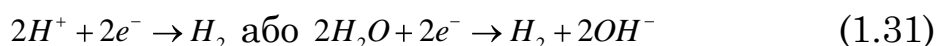


Рисунок 1.13 – Різні типи окисно-відновних механізмів, які вносять вклад в псевдоємність: *а* – низькопотенціальне осадження; *б* – окисно-відновна псевдоємність; *в* – інтеркаляційна псевдоємність [108]

Коли потенціал електрода стає більш позитивним чи негативним, ніж рівноважні потенціали, пов'язані з окисненням або відновленням, то буде відбуватись виділення кисню (1.30) або водню (1.30) [110]:



Для забезпечення оборотності псевдоємнісних матеріалів ЕК характерна для них окислювально-відновна реакція повинна протікати в межах практично застосовного вікна потенціалів. І оборотність, і потенціальне вікно реакції, поряд з витратами на матеріали, є визначальними для вказаних матеріалів щодо їх псевдоємнісної поведінки.

Електрохімічна оборотність означає, що електролітичне відновлення ступеня окислення псевдоматеріалів може відбуватися практично при тому самому електродному потенціалі, що і електроокислення. Тим не менш, на практиці більшість окисно-відновних реакцій не є повністю оборотними через кінетику реакцій, особливо у випадку, коли швидкість реакції дуже висока. Для неідеальних оборотних окислювально-відновних реакцій, для того щоб підтримувати потрібну швидкість реакції, необхідний наделектродний потенціал (так званий надпотенціал), що призводить до втрати енергії реакції. Якщо ця неідеальна окислювально-відновна реакція використовується в псевдоконденсаторах, то її реакція перенапруги призведе до незворотних втрат ємності [4]. Крім того, зворотність окислювально-відновної реакції також значно залежить від структурної та хімічної зворотності механізму реакції.

Слід також зауважити, що для того щоб псевдоємнісний матеріал можна було використовувати для акумулювання, окислювально-відновні реакції повинні відбуватися в області стійкості електроліту. Наприклад, навіть якщо реакція є повністю оборотною, величина псевдоємності (індукована цією реакцією) має бути в межах вікна напруги стійкості електроліту; в іншому випадку, ця реакція не внесе вклад в псевдоємність.

Найбільшою перевагою в об'єднанні псевдоємнісного окислювально-відновного матеріалу з подвійно-шаровим матеріалом в ЕК є збільшення ємності і, відповідно, збільшення питомої енергії. Проблеми, що виникають при сумісному функціонуванні псевдоємнісного матеріалу з подвійно-шаровим матеріалом в електроді ЕК полягають, по-перше, в тому, що всі окислювально-відновні реакції в певній мірі мають побічні реакції, що призводить до зменшення кількості циклів заряд/розряду, аналогічне тому, що спостерігається в акумуляторних батареях, і значно нівелює перевагу в кулонівській ефективності ЕК. По-друге, окислювально-відновні реакції і фізична адсорбція, які відбуваються на електродах ЕК, часто конкурують з процесами, які викликають розпад електроліту, внаслідок чого

відбувається значне зниження питомих характеристик ЕК. Нарешті, окислювально-відновна реакція може взаємодіяти з матеріалом сепаратора, що також впливає на вказані характеристики. Таким чином постає необхідність вибору відповідних матеріалів, важливих для оптимізації результатів.

При проектуванні пристроїв ЕК, асиметрична конфігурація є більш доцільною. Ретельно аналізуючи операційні характеристики, можна вибрати окремі анодні і катодні матеріали, які демонструють розширений діапазон стабільності напруги і більш високу ємність. Наприклад, в кислому середовищі, вуглецеві електроди показують кращу стабільність в негативній області через електросорбцію водню [111]. При такому підході, вуглецевий анод буде краще працювати по відношенні до інших псевдоемнісних катодних матеріалів з перенапругою в позитивному режимі, підвищуючи продуктивність і розширюючи потенціальне вікно. Крім того, для визначення необхідних матеріалів важливо дослідити режими заряду, визначити операційні характеристики, і мати можливість визначити опір, враховуючи фарадеївські компоненти в системі.

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

РОЗДІЛ 2

СИНТЕЗ І МОДИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

§ 2.1. Нанопористий вуглець як складова композиту електродів пристроїв накопичення і генерування заряду

Стан поверхні і термічні властивості НВМ

Концепція поєднання в єдиному пристрої накопичення заряду електродів батарейного (фарадеївського) типу та електродів конденсаторного (ідеально поляризованого) типу виявилась доволі продуктивною, оскільки появилася можливість використати одночасно як механізм заряду/розряду ПЕШ, так і, відповідно, окислювально-відновні реакції, що призводить до істотного збільшення питомої ємності і енергетичних характеристик даних пристроїв або гібридних електрохімічних конденсаторів, як їх ще називають. Проте, необхідність залучення до вирішення даної проблеми ряду матеріалів з властивостями, які забезпечать оптимальні питомі характеристики накопичувальних пристроїв, вимагає встановлення закономірностей сумісного функціонування електродів різної природи. Матеріалом для електродів, в яких накопичення заряду відбувається на ПЕШ, як правило, є активований вуглець, як такий, що характеризується не тільки доступністю та дешевизною, але і хімічною та електрохімічною стійкістю до різноманітних електролітів, відносно простою технологією отримання і модифікації, за допомогою якої можливе керування величиною розвинутої поверхні, її станом, розподілом пор за розмірами та провідністю. Крім того, активований вуглець є складовою композитів, оскільки, як правило, інша складова композиту є високоомною.

Для виготовлення електродів ЕК, які працюють за принципом поляризації/деполяризації об'ємного заряду ПЕШ, в основному використовують вуглецеві матеріали з питомою площею поверхні 1000–2000 м²/г, і відповідним розподілом пор за розмірами. У випадку водного електроліту (водні розчини лугів і кислот), оптимальне

співвідношення між кількістю ультрамікропор ($< 0,7$ нм), мікропор (0,7–2 нм), мезопор (2–20 нм) та макропор (> 20 нм) становить 15:40:20:25 [112] і забезпечує максимальну питому ємність ЕК, оскільки при цьому транспортні пори забезпечують доступ електроліту до всіх робочих пор, в яких відбувається накопичення заряду.

Оскільки, ефективне використання НВМ в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів можливе лише при наявності сукупності відповідних властивостей (розміри пор, розподіл пор за розмірами, густина, провідність і т. п.), які відповідають оптимальним значенням питомих ємнісних і енергетичних характеристик. Проте, вказані властивості є функціонально залежними, тому виконання вказаних умов може реалізовуватися як через вибір вихідної сировини, так і через технологію отримання та модифікації кінцевого продукту.

Проте, традиційні способи отримання вуглецевого матеріалу далеко не завжди дозволяють досягнути поставленої мети [113]. Тому для отримання НВМ застосовувався модифікований нами метод гідротермальної карбонізації [114]. Тиск водяної пари становив $(5-15) \cdot 10^5$ Па. Вихідним матеріалом служила рослинна сировина, оскільки її фрактальна структура може служити основою для формування пор, а зв'язана вода, яка є в сировині, при високих тиску і температурі, що встановлювалися експериментально, забезпечує рівномірність їх утворення по всьому об'єму матеріалу [115, 116]. Діапазон температур карбонізаційної активації становив 873–1273 К.

Моніторинг зміни маси і тепла при нагріванні вихідної сировини у температурному інтервалі 300–1200 К здійснювався шляхом застосування методів диференціально-термічного аналізу (ДТА) і термогравіметрії (ТГ), які дають змогу відслідкувати хімічні і фізичні перетворення у матеріалі, що відбуваються внаслідок його нагрівання [117–119]. Дослідження проводились на синхронному термоаналізаторі STA449F3 Jupiter при швидкостях нагрівання 10 К/хв.

Аналіз отриманих кривих ДТА і ТГ (рис. 2.1) показав, що для вихідної рослинної сировини втрата маси внаслідок нагрівання у вказаному температурному інтервалі становить 70–75 % від загальної

маси зразка. При відносно невисоких температурах (300–400 К) зменшення маси для даних зразків на 8–10 % можна пояснити виділенням частини сорбованих форм води, яка міститься в рослинній сировині, про що свідчить ендотермічний мінімум на кривій ДТА при температурі 400 К (рис. 2.1, крива 2), тобто відбувається додаткове поглинання тепла для випаровування цієї води.

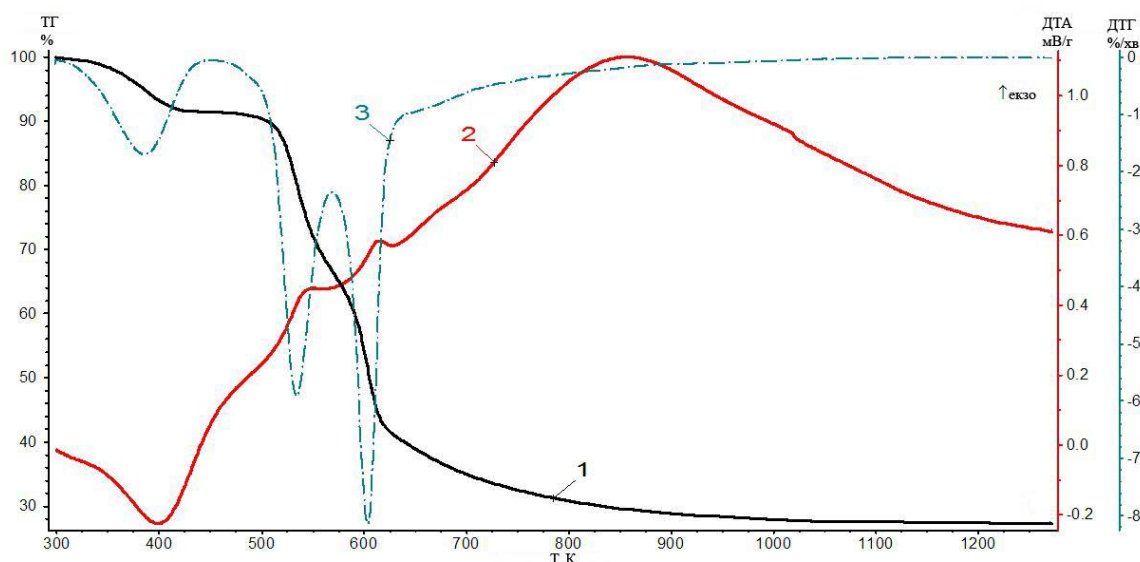


Рисунок 2.1 – Криві ТГ (1), ДТА (2), ДТГ (3) для вихідної сировини рослинного походження

В інтервалі температур 400–500 К відбувається частковий розклад даного матеріалу з виділенням CO і CO₂ при невеликому виділенні смолистих речовин. Максимальне зменшення маси (~ 60 %) має місце в інтервалі температур 500–625 К (рис. 2.1, крива 1). Два екзотермічні процеси розкладання рослинної сировини (рис. 2.1, крива 2), максимумами яких припадають на температури 550 і 625 К відповідно, можуть бути пов'язані з утворенням великої кількості смолистих речовин, метилового спирту та вуглеводнів. Інтенсивне виділення теплоти відбувається до температури 850 К, що, ймовірно, пов'язано з утворенням функціональних груп за участі кисню (ОН, COOH). В інтервалі температур 850–900 К відбувається інтенсивне формування пор, яке супроводжується поглинанням тепла, що підтверджується зміною ходу кривої ДТА (рис. 2.1, крива 2). Подальше нагрівання призводить до зменшення маси зразка за рахунок дегідрогенізації

[120], а, отже, збільшення питомої площі поверхні внаслідок утворення пористої структури.

Аналіз термогравіметричних даних, отриманих для карбонізованих зразків (рис. 2.2), показує, що втрата їх маси внаслідок нагрівання в усьому досліджуваному температурному інтервалі становить приблизно 4,5 % від їх загальної маси, що істотно менше ніж у випадку некарбонізованого матеріалу.

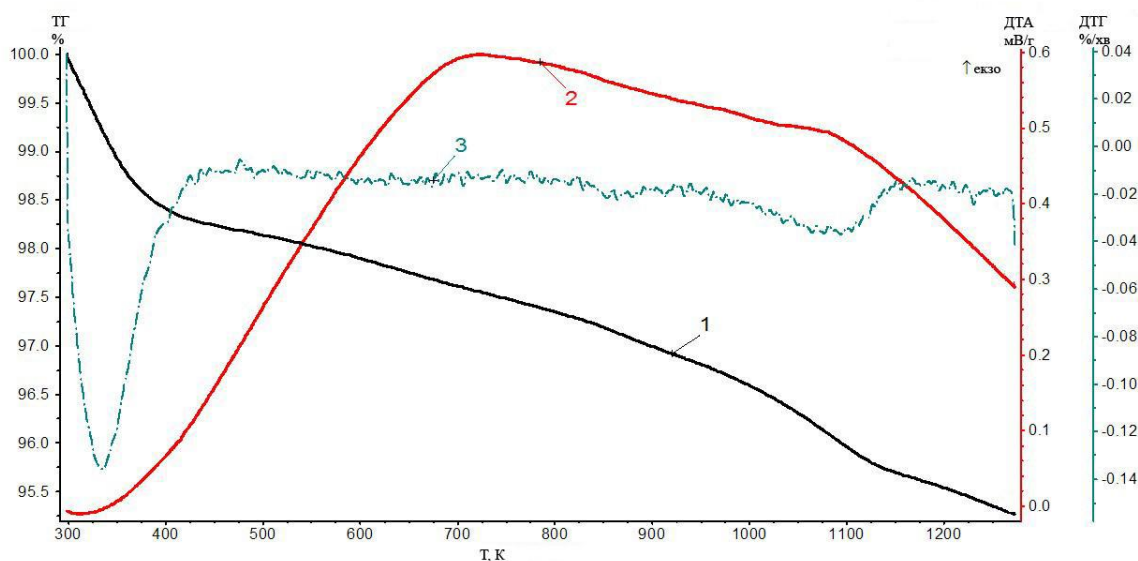


Рисунок 2.2 – Криві ТГ (1), ДТА (2), ДТГ (3) для карбонізованого матеріалу

Очевидно, що у випадку карбонізованих матеріалів втрата маси можлива в основному за рахунок утворення пор в результаті екзотермічної реакції $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$, оскільки частина зв'язаної води та органічні складові вихідного матеріалу видалюються під час карбонізації.

Отримані залежності для карбонізованих зразків із рослинної сировини вказують на те, що при відносно невисоких температурах (300–400 К) втрата маси становить всього 1,5–1,8 %, внаслідок видалення ще наявних сорбованих форм води, про що, як і у випадку вихідної сировини, свідчить ендотермічний ефект (рис. 2.2, крива 2). Хід кривої ДТГ підтверджує різкий спад маси карбонізованого матеріалу в даному інтервалі температур.

Втрата маси на 1 % при збільшенні температури нагрівання від 400 до 700 К (рис. 2.2, крива 1) зумовлена виділенням сорбованих газів, у результаті чого утворюються мікропори нерегулярної будови. При цьому відбувається розкриття замкнутих пор та збільшення питомого об'єму пор, яке супроводжується екзотермічним процесом в інтервалі температур 700–800 К. Підтвердженням цьому є зміна маси вуглецевого матеріалу при його ізотермічній витримці при температурах в околі 573, 673, 773 та 873 К протягом 3 год. (рис. 2.3). Температура і час термічної модифікації підбиралися з метою максимального відкриття мікропор та утворення нових пор.

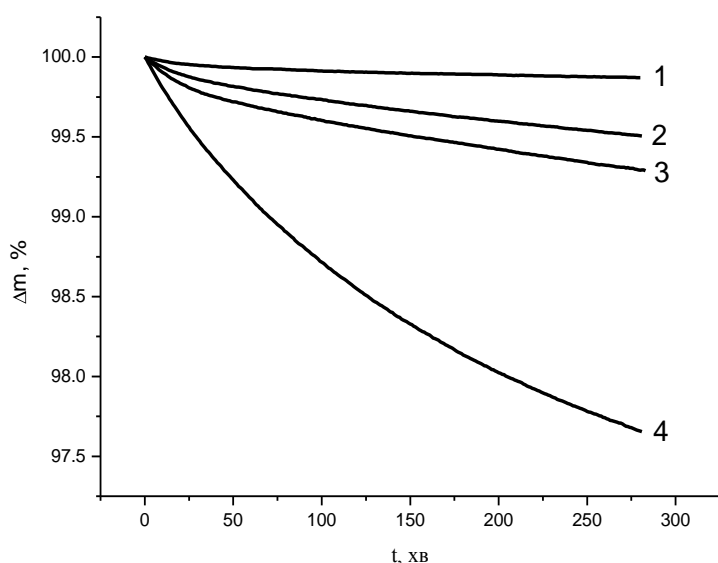


Рисунок 2.3 – Зміна маси (y %) після ізотермічної витримки карбонізованого вуглецевого матеріалу при температурах: 1 – 573 К, 2 – 673 К, 3 – 773 К і 4 – 873 К протягом 3 год

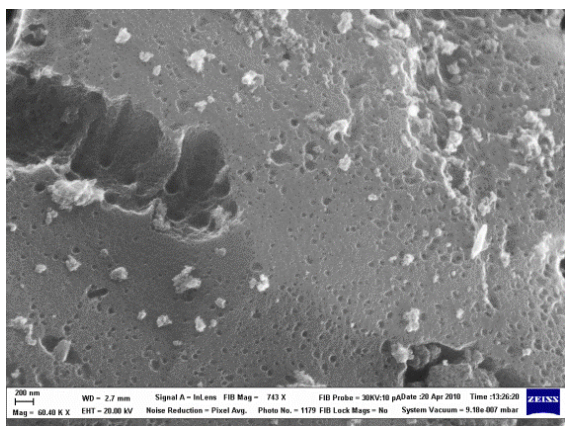
Важливими характеристиками змін, що відбуваються в структурі вихідних матеріалів на молекулярному рівні, є дані про елементний склад, зокрема, значення атомних співвідношень С/Н і С/О та середньостатистичні показники (ступінь конденсованості і ступінь ароматичності вугілля). Ступінь ароматичності в розглядуваному температурному інтервалі змінюється мало. Хімізм утворення конденсованих ароматичних структур до кінця не досліджений, оскільки невідомо чи утворюються вони шляхом послідовного приєднання невеликих фрагментів, чи за типом реакцій поліконденсації утворених спочатку ароматичних «мономерних» сполук [121].

Крім того, поверхня активованого вугілля характеризується типом і числом функціональних кисневмісних груп. Відомо, що інтенсивне зниження вмісту водню [122], при зміні атомного співвідношення С/Н,

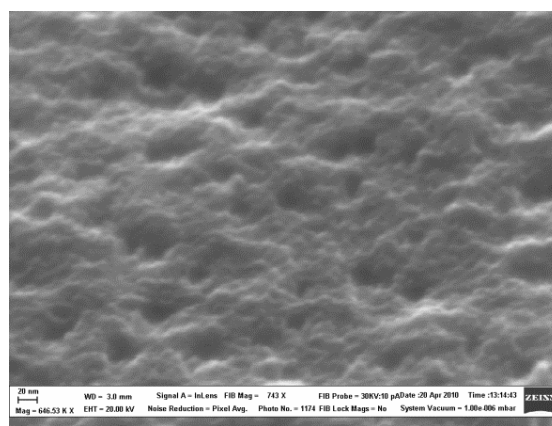
спостерігається при температурах вищих 873 К, а співвідношення С/О – до 873 К. Видалення кисню при більш високих температурах сповільнюється, однак повного видалення кисню не вдається досягти навіть при температурах вищих за 1773 К (при 1773 К його вміст становить 0,09% від маси вугілля [122]).

Виділення водню з нанопористого вуглецю при ізотермічних умовах відбувається за рахунок того, що при високих температурах вуглеводи піддаються глибокому розпаду з розривом зв'язків С–С або С–Н [123]. При цьому утворюються продукти, склад яких залежить від умов зовнішнього впливу (температури, тиску, тривалості нагрівання) і від природи вуглеводню. Зокрема, метан розпадається головним чином на вуглець і водень, при температурі вище 1873 К, а також при тривалому нагріванні до 1073–1873 К [122]. Первинними продуктами хімічної реакції при термічному розпаді вуглеводнів є вільні радикали, які взаємодіють між собою та з іншими молекулами. Зокрема, внаслідок піролізу целюлози [122] формується вуглецева структура із 4 атомів вуглецю, які залишаються після відщеплення від елементарних ланцюжків макромолекули С₁ і С₂ у вигляді моно- і діоксиду вуглецю. Одним із продуктів піролізу геміцелюлози є оцтова кислота, яка формує структури із 2 вуглецевих атомів. Хімічні реакції при термічному розпаді вуглеводнів призводять до появи тріщин на поверхні зразка (крекінгу), що видно з СЕМ-зображень поверхні карбонізованого НВМ після ізотермічної витримки при температурі 773 К протягом 1 год. (рис. 2.4).

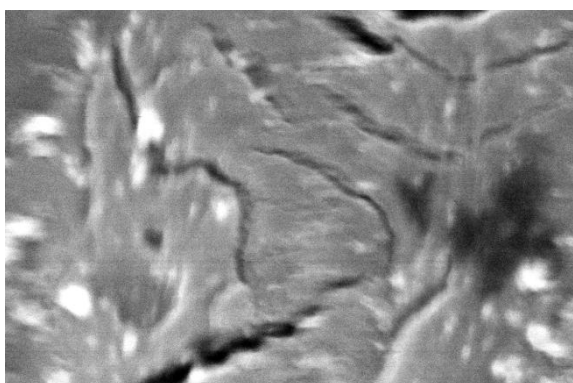
Як видно з рис. 2.4 а, поверхня вуглецевого матеріалу вкрита нанопорами та виходами окремих мікропор. Найбільш ймовірно, утворення такого поверхневого шару відбувається в процесі отримання вуглецю із матеріалу рослинного походження внаслідок вигорання органіки. Після температурної обробки поверхня вуглецевого матеріалу позбувається від органічних та адсорбованих решток, що призводить до збільшення пористості та утворення нових мікропор (рис. 2.4 б) [124], при цьому частина мікропор за рахунок росту переходить в мезопори, змінюючи поверхню і об'єм пор, що підтверджується термогравіметричними дослідженнями.



a



б



в

Рисунок 2.4 – СЕМ-зображення поверхні: *a* – карбонізованого кокосового вуглецевого матеріалу; *б* – НВМ після ізотермічної витримки при температурі 673 К протягом 3 год.; *в* – НВМ після ізотермічної витримки при температурі 773 К протягом 1 год

Визначення структурно-адсорбційних характеристик [125] НВМ після ізотермічної витримки при температурі 673 К протягом 3 год. (рис. 2.5, табл. 2.1) проводили методом ізотермічної адсорбції азоту за температури кипіння азоту, $T = 77 \text{ K}$, на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Попередньо матеріал піддавався дегазифікації у потоці гелію при 453 К протягом 20 год. Як видно з табл. 2.1, вуглецевий матеріал після ізотермічної витримки при 673 К характеризується більшою кількістю мікропор, що істотно впливає на збільшення питомої площі поверхні від $880 \text{ м}^2/\text{г}$ до $1180 \text{ м}^2/\text{г}$, обчисленої згідно моделі адсорбції Бранауера–Еммета–Теллера (БЕТ). Поряд з цим збільшується об'єм мезопор (від 2 до 15 % від загального об'єму пор), які служать транспортними каналами для руху заряджених частинок.

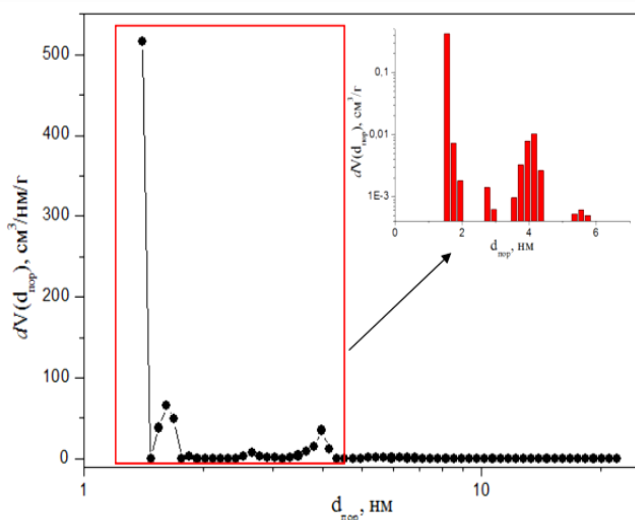


Рисунок 2.5 – Розподіл пор за розміром для НВМ після ізотермічної витримки при 673 К (за методом DFT)

Таблиця 2.1 – Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{total}}, \text{ см}^3/\text{Г}$
НВМ	880	870	0,354	0,360
НВМ після ізотермічної обробки при 673 К протягом 3 год.	1180	1110	0,452	0,521

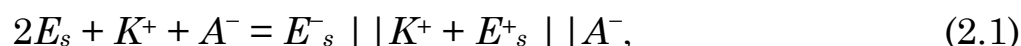
Як видно з рис. 2.4, витримка при 673 К не призводить до руйнування поверхні вуглецевого матеріалу, а збільшення температури на 100 К до 773 К призвело до інтенсивних змін поверхневої структури. Це свідчить про існування оптимальної температури активаційного процесу реакції дегідрогенізації даних матеріалів. Слід відмітити, що оскільки всі зміни структури в процесі ізотермічної витримки супроводжуються видаленням водню, то не можна не дооцінювати його роль в деградації матеріалу із-за руйнування пористої структури, яка і є визначальною в електрохімічних джерелах живлення [115].

Із структурою НВМ тісно пов'язані його електричні властивості. Більшість матеріалів, які використовуються з метою отримання НВМ, характеризуються екстремально високим питомим опором (10^{10} Ом·м), оскільки містять велику частину σ - і sp^3 -зв'язаного вуглецю. Відомо [86], що провідність НВМ залежить від термічної обробки вихідної сировини.

Під час карбонізації збільшується вміст sp^2 -зв'язаного вуглецю, відбувається розрив p -зв'язків, при якому електрони стають вільними носіями заряду [85], що призводить до зростання провідності матеріалу.

Механізми емнісного і псевдоємнісного накопичення енергії в електрохімічній системі нанопористий вуглець /електроліт

Процес емнісного накопичення енергії у електрохімічних конденсаторах можна представити у вигляді:



тут E_s – поверхня пористої структури НВМ, K^+ і A^- – катіони та аніони електроліту, $||$ – ПЕШ, в якому акумулюється заряд за механізмом фізичної адсорбції.

Однак, як свідчать літературні дані [4], у суперконденсаторах, як правило, присутній і псевдоємнісний вклад у механізм накопичення заряду. Зокрема, здатність до квазізворотного електрохімічного відновлення кисневмісних поверхневих груп у лужних розчинах спричиняє збільшення емнісних показників [75], про що свідчить різке збільшення струму на верхній межі напруг на кривих циклічних вольтамперограм (ЦВА) [126].

Дослідження синтезованого нами НВМ проводились в трьохелектродній електрохімічній комірці (рис. 2.6). В якості робочого електроду використовували НВМ після ізотермічної витримки протягом 673 К, допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння – хлор-срібний $Ag/AgCl$. Рівноважний електродний потенціал композитного матеріалу при кімнатній температурі відносно електроду порівняння становив $-0,3$ В. В якості електроліту використовувався 33 % водний розчин KOH .

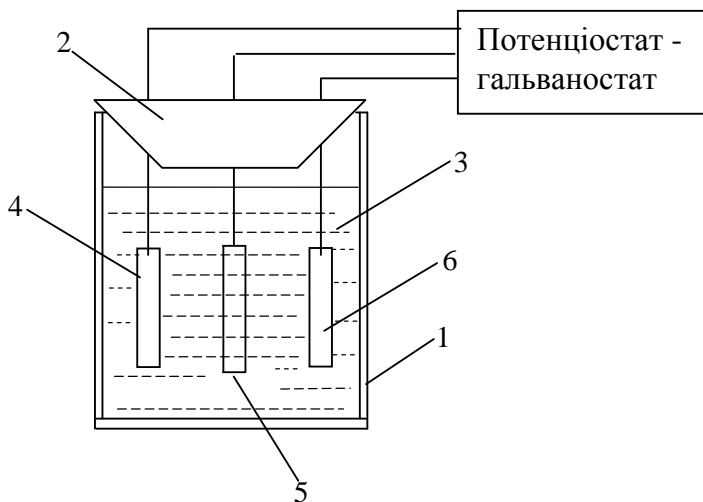


Рисунок 2.6 – Схема трьохелектродної електрохімічної комірки:
 1 – скляна посудина,
 2 – герметизуюча кришка,
 3 – електроліт,
 4 – робочий електрод,
 5 – електрод порівняння,
 6 – допоміжний електрод

Представлені циклічні вольтамперограми (рис. 2.7) для досліджуваного матеріалу є типовими для ЕК. При швидкості сканування 0,005 В/с у додатній області потенціалів спостерігається незначний пік, який відповідає за входження ОН-груп в пори НВМ та свідчить про те, що у загальну ємність вносять свій вклад оборотні окислювально-відновні процеси. При збільшенні швидкості сканування величина даного піку зменшується, оскільки швидкість відповідного процесу стає меншою за швидкість сканування і загальна ємність візуалізується тільки ємністю заряд/розряду ПЕШ.

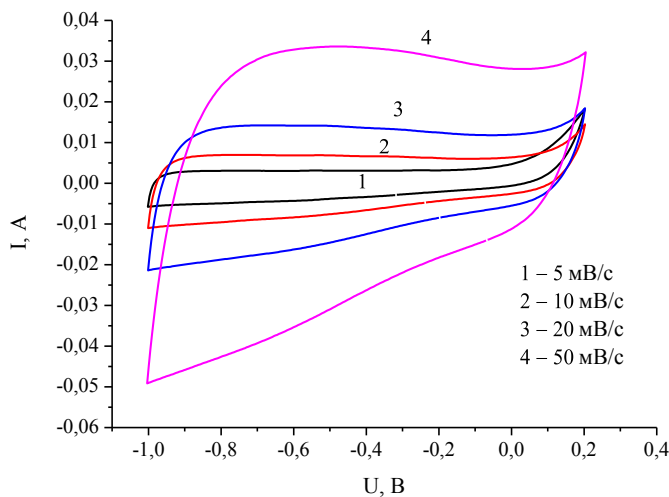


Рисунок 2.7 – ЦВА для НВМ після ізотермічної витримки протягом 673 К при різних швидкостях сканування

ЦВА дозволяють розрахувати питому ємність НВМ у залежності від швидкості сканування за формулою:

$$C = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{sm}, \quad (2.2)$$

де ΔI – різниця струмів анодної та катодної гілок вольтамперограми; s –

швидкість сканування; m – активна маса електрода.

Як видно з рис. 2.8, найвище значення питомої ємності для НВМ досягає 135 Ф/г. Зменшення питомої ємності на $\sim 12,5$ Ф/г із збільшенням швидкості сканування від 0,005 В/с до 0,05 В/с свідчить про можливе лімітування кінетики дифузією йонів у мікропорах та відсутність вкладу псевдоємності.

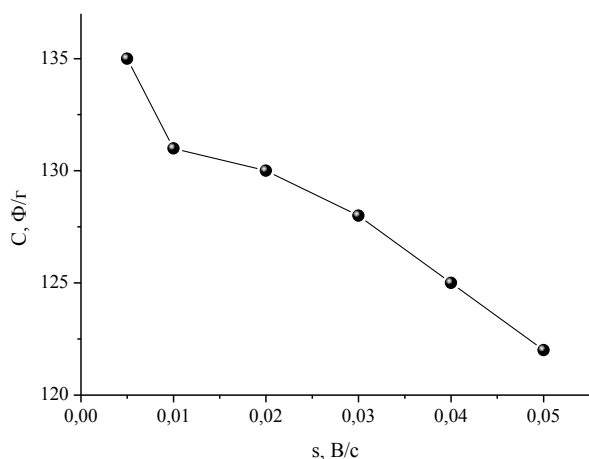


Рисунок 2.8 – Залежність питомої ємності від швидкості сканування для досліджуваного НВМ

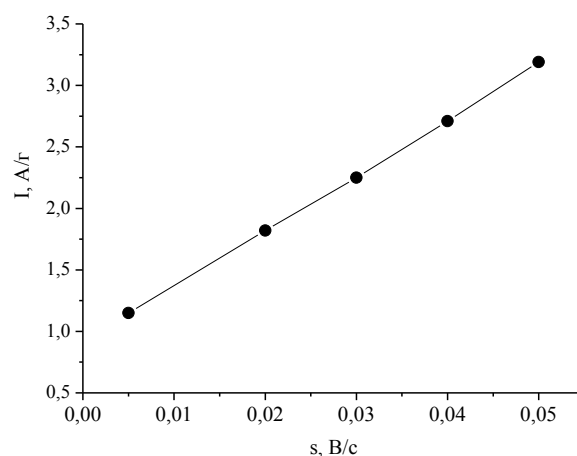
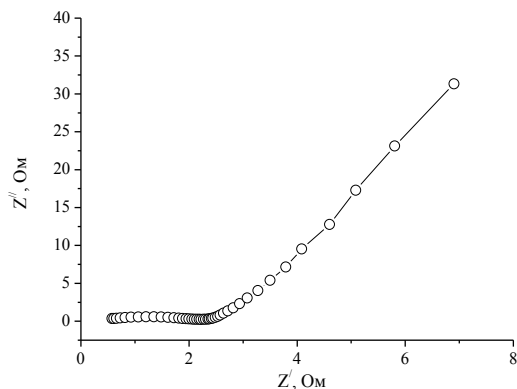


Рисунок 2.9 – Залежність вольтамперометричних питомих струмів від швидкості сканування при напрузі 0,2 В

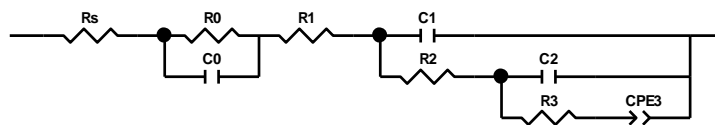
Залежність струмів від швидкості сканування при напрузі 0,2 В (рис. 2.9) є лінійною і свідчить про високу зворотність заряд/розряду ПЕШ для досліджуваного матеріалу.

З метою деталізації електрохімічних процесів, що відбуваються на межі НВМ/електроліт, побудовано діаграму Найквіста та відповідну еквівалентну електричну схему (ЕЕС) (рис. 2.10), де в області високих частот спостерігається ділянка у вигляді півкола, форма якого свідчить про закритість певної частини мікропор. Поряд з цим дана область несе відповідальність за можливість проходження фарадеївських процесів, в яких беруть участь йони калію та поверхневі функціональні групи. В ЕЕС за даний механізм відповідає $R_0 || C_0$ -ланка, де R_0 регламентує швидкість фарадеївського процесу, а C_0 відображає паралельний процес накопичення продуктів реакції. У низькочастотній області на

діаграмі Найквіста спостерігається пряма, яка для вуглецевих матеріалів відповідає заряд/розряду ПЕШ.



a



б

Рисунок 2.10 – Діаграма Найквіста для електрохімічної системи на основі НВМ (*a*) та ЕЕС (*б*), побудована для апроксимації даних

Дана ЕЕС також містить елемент R_s , який включає опір електроліту, електронні опори підвідних контактів і електродів, а також ланки $R_1 - C_1$, $R_2 - C_2$, $R_3 - CPE_3$, які моделюють накопичення заряду в порах різного розміру. Елемент сталої фази емнісного типу CPE_3 відображає фрактальну будову пористої системи.

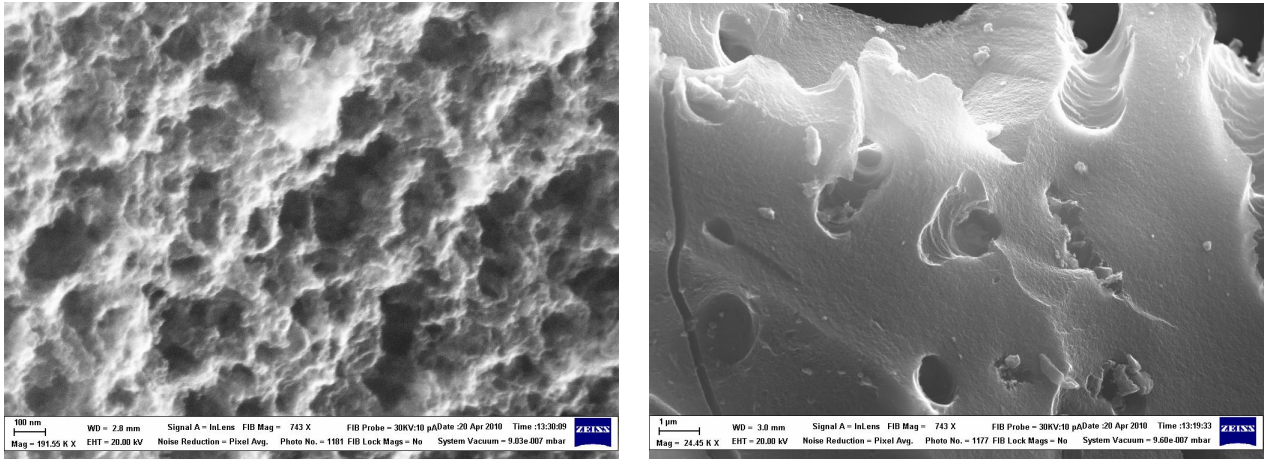
Таким чином для НВМ, який ізотермічно витриманий при 673 К, у значення питомої ємності домінуючий вклад вносить заряд/розряд ПЕШ і тільки 2-3 % становить вклад псевдоємності.

Модифікація структури нанопористого вуглецю лазерним опроміненням та ультразвуком

Для підвищення питомих емнісних і енергетичних параметрів ЕК, сформованих на основі НВМ, нами досліджувався вплив ультразвуку та лазерного опромінення на його пористу структуру [127]. На рис. 2.11 наведено СЕМ-зображення поверхні НВМ після дії ультразвуку та лазерного опромінення.

Дослідження механізмів дії ультразвуку на НВМ на даний час є фрагментарними і не дають повної картини такого впливу. Загалом, дія ультразвуку може призводити як до зворотних, так і до незворотних процесів. Як видно з рис. 2.11 *a*, після дії ультразвуку на вуглецевий матеріал велика кількість мікропор виходить на його поверхню. Ймовірно, ультразвук приводить до подрібнення вуглецевого матеріалу

та збільшення кількості пор відкритого типу. Це приводить до збільшення питомої площі поверхні НВМ а також до можливості інтенсивного проникнення йонів електроліту в пори, що, відповідно, збільшує питомі характеристики конденсаторів з ПЕШ.



a

б

Рисунок 2.11 – СЕМ-зображення поверхні карбонізованого вуглецевого матеріалу: *a* – після сумісної дії ізотермічної витримки (при температурі 673 К протягом 3 год) та ультразвуку; *б* – після лазерного опромінення

Для теоретичного дослідження дії ультразвуку авторами [128] була запропонована модель у вигляді абсолютно жорсткої півсфери радіусом R з однією порою, що закінчується в центрі тіла півсферою радіусом r . Причому, щоб ультразвук впливав на таку пору максимально, вона повинна розміщуватись перпендикулярно до фронту плоскої ультразвукової хвилі. Кривизни цих півсфер вибирались протилежними, що призводить до того, що результуючий тиск зовнішньої оболонки сфери знижується тиском з боку внутрішнього середовища. Згідно [129] розподіл сумарного тиску на поверхні абсолютно жорсткої сфери записується у вигляді

$$p_1 = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(2m+1)i^m}{k_1^2 h_m^{(2)}(k_1 r)} P_m(\cos \theta), \quad (2.3)$$

де $h_m^{(2)}(k_1 r)$ – сферична функція Ханкеля; $k_1 = \frac{\omega}{c_1}$ (c_1 – швидкість звуку у зовнішньому однорідному акустичному середовищі); $P_m(\cos \theta)$ – поліном Лежандра у сферичній системі координат з початком координат в центрі сфери та полярною віссю, що спрямована назустріч падаючій хвилі. Оскільки, згідно (2.3) сумарний тиск є обернено пропорційний до розміру сфер, то можлива ситуація, коли внутрішній тиск переважатиме тиск зовнішньої оболонки, що може призвести до розпаду частинки. Якщо припустити, що частинки, які розпались, матимуть сферичну форму з радіусом $R_1 < R$, то це призведе до встановлення в них рівноваги між зазначеними тисками. При цьому зростає ймовірність утворення пор відкритого типу, що і збільшує питомі характеристики матеріалу.

Суттєвої уваги заслуговує поведінка НВМ в умовах лазерного опромінення, яке при певних порогових значеннях енергії в імпульсі, як правило, ініціює утворення кластерів точкових дефектів (пор, дислокаційних петель різного типу), а також упорядкованих структур (надграток) в об'ємі та на поверхні твердих тіл [130].

Механізми утворення пор у матеріалі внаслідок лазерного опромінення аналогічні тим, що мають місце при радіаційному опроміненні. Аналогічними будуть і фактори, які впливають на пороутворення: температура, інтенсивність опромінення, недосконалість структури, вплив зовнішньої атмосфери та різноманітних домішок.

У [127] нами показано, що НВМ, отриманий гідротермальним методом, легований Mn і Cr, володіє дворівневою фрактальною структурою, яка складається з масових фракталів із розмірностями 1,4 (розміром $\sim 6,3 \pm 0,5$ нм) та 2,5 (розміром > 500 нм), які внаслідок лазерного опромінення ущільнюються до 1,6 та 2,7 відповідно, за рахунок ущільнення поверхневих груп.

Як видно з рис. 2.11 б, лазерне опромінення НВМ приводить до агломерації пор. Загальний сценарій утворення таких пор можна представити наступним чином. При опроміненні в об'ємі твердого тіла

утворюються вакансії а також міжвузельні атоми, які рухаються швидше і можуть виходити на поверхню та приєднуватися до інших дефектів. Зі зростанням кількості вакансій починається процес їх конденсації, тобто виникають пори, які ростуть внаслідок приєднання до них вакансій. Чим більша відстань від пори до міжзеренної межі, чи до іншої пори, тим більша її швидкість росту. Потік вакансій на пори, який визначається площею поверхні пор, а також їх просторовим розташуванням, зрівноважує їх утворення в об'ємі. Він стає максимальним при упорядкуванні пор. Необхідною умовою виникнення зворотного механізму є нелінійна динамічна взаємодія пор із точковими дефектами.

Поряд з цим, під час лазерного опромінення всередині НВМ можуть утворюватися цілі канали, геометричні параметри яких визначаються як густиною енергії випромінювання, так і теплофізичними властивостями матеріалу [131]. При незмінній енергії в імпульсі, глибина і діаметр каналів збільшується зі зростанням пористості. Глибину каналу можна визначити зі співвідношення [132]

$$h = \nu(\tau - \tau_1), \quad (2.4)$$

де τ_1 – час виходу на стаціонарний режим, τ – тривалість імпульсу, ν – швидкість випаровування речовини у встановленому режимі:

$$\nu = \frac{q(1-R)}{\rho_0(L-cT_0)}, \quad (2.5)$$

де q – густина струму випромінювання, R – коефіцієнт відбивання, ρ_0 – густина, L – питома теплота випаровування, c – питома теплоємність, T_0 – температура поверхні матеріалу.

Глибина та діаметр каналів збільшуються тільки до певного значення, а подальше їх зростання зі збільшенням пористості сповільнюється внаслідок розфокусування випромінювання при збільшенні глибини каналу.

Таким чином, для отримання оптимального результату від впливу лазерного опромінення на структуру і, відповідно, електрохімічні властивості НВМ, нами встановлені відповідні оптимальні параметри лазерного опромінення: використано $YAG:Nd^{3+}$ лазер, що випромінює в

ближній інфрачервоній області спектру (1,06 мкм) і працює в режимі модульованої добротності з тривалістю імпульсу $\tau = 15$ нс, частотою слідування імпульсів $f = 28$ Гц, енергією в імпульсі $E = 0,01$ Дж/см²; тривалість опромінення становила 3–7 хв. Для цього було використано співвідношення [133]

$$f(x) = \frac{C(x)K(x)}{C_0 K_0} - 1, \quad (2.6)$$

де $f(x)$ – функція зміни властивостей НВМ, x – відповідний параметр лазерного опромінення, C_0 , K_0 , $C(x)$, $K(x)$ – ємність та кулонівська ефективність ПВМ відповідно до і після лазерного опромінення.

§ 2.2. Методи отримання нанокompозитів

Механохімічний метод отримання композитів

Для формування електродів ЛДС та ГК нами використовувались дисульфід, діоксиди та гідроксиди перехідних металів і їх композити з нанопористим вуглецем, отримані різними методами. Одним із таких методів отримання є механохімічний, який володіє високою ефективністю і екологічною чистотою, не потребує взагалі (чи мінімальну кількість) розчинника для проведення хімічних реакцій. Процеси, які мають місце при даному методі синтезу, ґрунтуються на механічній активації твердофазних реакцій, що протікають під час розмолу в кульових млинках. При цьому важливо, що підведена механічна енергія нерідко індукує хімічну взаємодію.

Для оптимізації умов механічної активації необхідно враховувати ряд факторів, так як механізм механохімічної реакції включає різні стадії, зокрема, початкову деформацію кристалічних структур реагентів; утворення, накопичення та взаємодію точкових і лінійних дефектів; диспергування речовини на блоки; утворення проміжних метастабільних станів на контакті фаз; хімічну гомогенізацію продукту з наступною релаксацією до термодинамічно рівноважного стану.

Оскільки механохімічні процеси відбуваються при відносно низьких температурах, коли формування досконалої кристалічної

структури утруднене, то використання механохімії для синтезу метастабільних станів, в тому числі наночастинок і нанокомпозитів, викликає значний інтерес у дослідників.

Відомо, що пряме механічне подрібнення твердого тіла, як правило, не дозволяє отримати наночастинки, оскільки механічна активація приводить до прискорення процесів масоперенесення за рахунок утворення метастабільних дефектів. Крім того, частина пружної енергії переходить в теплову, що призводить до підвищення температури в зоні удару. Все це сприяє протіканню процесів рекристалізації речовини і зменшення густини дефектів, що перешкоджає подальшому подрібненню.

В цьому аспекті, більш перспективним для отримання наночастинок є процеси механічної активації гетерогенних сумішей. На першій стадії активації речовина, що володіє більшою твердістю, виступає як подрібнювач, що інтенсифікує процес подрібнення компоненту меншої твердості. В подальшому може відбутися більш глибоке диспергування, причиною якого є міжфазна поверхнева взаємодія між компонентами: компонента меншої твердості буде грати роль поверхнево-активної речовини і сприяти подрібненню твердішої компоненти за рахунок ефекту Ребіндера [134]. Тому найбільш ефективним методом отримання нанокомпозитів є механохімічні реакції в гетерогенних сумішах. У цьому випадку наночастинки нової фази утворюються на контакті реагуючих фаз або внаслідок розпаду метастабільних станів, отриманих при механічній активації суміші. Унікальною особливістю механохімічних процесів є можливість так званого деформаційного змішування (механічного сплавлення) компонентів суміші, тобто перемішування вихідних компонентів на атомному рівні. Деформаційне змішування відбувається при низьких температурах, коли дифузійні і релаксаційні процеси загальмовуються, що дозволяє стабілізувати різні метастабільні проміжні продукти, в тому числі нанорозмірні частинки.

З іншої сторони, унікальна здатність атомів вуглецю утворювати валентні стани з різною гібридизацією атомних орбіталей створює

передумови для формування різних нанокомпозитів на основі аморфного вуглецю, які можуть містити навіть нанокластери металів [135]. Особливий інтерес представляють нанопористі вуглецеві структури типу α -C, які містять суміш нанорозмірних фрагментів із sp^1 , sp^2 і sp^3 -зв'язками, оскільки дані структури становлять значний науковий і практичний інтерес як матеріал для створення конденсаторних систем надвеликої ємності.

Тому, на підставі вище викладеного, нами механохімічним методом за допомогою кульового млина Pulverisette 6, частота обертання якого становила до 650 об/хв., тривалість подрібнення 4 хв., отримано композити MoS_2/C , TiS_2/C , TiO_2/C , $Ni(OH)_2/C$, $Ni(OH)_2/MoO_3/C$. Вміст дисульфідів титану і молібдену, діоксиду титану чи гідроксиду нікелю у даних композитах знаходився в інтервалі 10–90%. Для цілеспрямованої модифікації електрохімічних властивостей дані композити піддавались термічній дії та лазерному опроміненню.

Отримання нанокомпозитів ультразвуковим диспергуванням

Шляхом ультразвукового подрібнення речовин, що перебувають в стані колоїдного розчину, можна отримати наночастинки цих речовин. Відомо [136–138], що на процес диспергування впливають всі основні ефекти, що виникають в потужних ультразвукових полях: кавітація, звуковий тиск, звукокапілярний ефект, акустичні потоки. Проте максимально впливає кавітація, яка виникає у розчині в результаті локального зниження тиску при проходженні акустичної хвилі великої інтенсивності. Утворені кавітаційні бульбашки, переміщаючись в області з вищим тиском, закриваються, випромінюючи при цьому вторинні ударні хвилі. При цьому значення локального тиску і температури підвищуються в сотні разів. Це призводить до зменшення розмірів частинок матеріалів, яке може відбуватися у два етапи [138]: під час першого, який триває 5 хв., – швидкість подрібнення частинок зростає за рахунок тертя і взаємного їх зіткнення, після чого настає другий етап, коли частинки набувають округлої форми і процес

подрібнення сповільнюється. Поряд з цим на поверхні частинок утворюються некомпенсовані фізичні і хімічні зв'язки, які здатні до активної взаємодії, зокрема з йонами електроліту. Тому нами формувалися композити TiS_2/C , MoS_2/C та $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ методом ультразвукового диспергування із застосуванням води та ацетонітрилу в якості розчинників. Вміст НВМ у даних композитах вибирався оптимальним, виходячи із електрохімічних досліджень композитів, отриманих механохімічним методом, і становив 50, 70, 10 %, відповідно. Високогенераційне перемелювання здійснювалось протягом 25 хв. за допомогою ультразвукового диспергатора, діапазон робочих частот якого становив 20–25 кГц, у воді та ацетонітрилі.

Темплатний синтез наночастинок дисульфиду молібдену

Як темплат застосовувалася силікатна матриця МСМ-41 з розміром пор $\sim 3,7$ нм. Для отримання наночастинок MoS_2 0,9672 г Na_2S розчиняли в 4,84 мл води, після чого цей розчин додавався до 0,5438 г Li_2MoO_4 . Паралельно цьому процесу 0,4056 г гідразину ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$) розчиняли в 6,25 мл води. До першого розчину, який знаходився на магнітній мішалці, додавали розчин гідразину. Суміш розчинів, перемішувалась протягом 0,5 год. В отриманий розчин додавали хлористоводневу кислоту, постійно перемішуючи до досягнення відповідного значення рН. Отриманим розчином під вакуумом ($\sim 10^{-2}$ мм. рт. ст.) просочували темплату, після чого розчин переносили в автоклав з нержавіючої сталі і нагрівали при 473 К протягом 24 год. Після природного охолодження до кімнатної температури інкапсульований темплатний порошок відмивали в ізопропиловому спирті і висушували до постійної маси. Для видалення темплати застосовували фтористоводневу кислоту, після чого чорний осад MoS_2 промивали кілька разів дистильованою водою і етанолом.

Отримання композиту MoS_2/C шляхом поєднання гідротермальної методики з ультразвуковим диспергуванням

На даний час розроблено велику кількість різних методів отримання дисульфідів молібдену (як 2D-, так і 3D-розмірностей [139–

141]), що зумовлено достатньо широкою зацікавленістю до них як до електродних матеріалів літєвих джерел струму та псевдоконденсаторів.

Одним з найпоширеніших методів отримання дисульфїду молібдену, який на даний час активно розвивається, є гїдротермальний синтез, який дозволяє керувати морфологією дисперсного продукту за рахунок зміни параметрів проведення процесу (температури, концентрації розчину, тривалості процесу і т. п.). Як вихідні речовини використовуються або тіомолібдати, і тоді відбувається гїдротермальний розклад, чи кисневі сполуки молібдену, для чого потрібний сульфїдуєчий реагент (сульфїд амонію, тіосечовина, сульфур). Тіомолібдати, як правило, містять органічні фрагменти чи добавки органічних сполук [142]. Автори [143, 144] вважають, що текстура і фізичні властивості дисульфїду молібдену покращуються, якщо він містить деяку кількість вуглецю. У [145] встановлено залежність фізичних властивостей дисульфїдів молібдену та вольфраму, отриманих з тіосолей, що містили органіку, від атмосфери, в якій відбувається реакція, та параметрів нагрівання.

Проведення розкладу тіосолей при високих тисках [146] дозволило отримати високопористий матеріал з вузьким розподілом пор за розмірами, внаслідок швидкого заповнення порожнин, що утворюються в умовах розкладу, газом. Зростання тиску під час синтезу привело і до збільшення питомої поверхні отриманого матеріалу. Таким чином, оскільки утворення продукту розкладу відбувається при виході газоподібних компонент з глибини зразка на поверхню, значний вплив на його структуру та фізичні властивості мають умови проведення реакцій, а саме, швидкість нагрівання, температура розкладу, тиск.

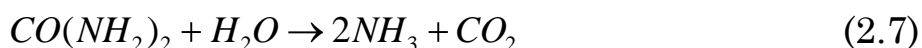
Основними параметрами при цьому є температура, при якій відбувається реакція, та величина (рН). Як відомо з літератури [139–146], отримані з допомогою гїдротермального синтезу матеріали можуть мати різноманїтну морфологію (нановолокна, нанодропи, квіткоподібну, фулереноподібну), а, відповідно, і фізичні властивості.

З метою отримання нанокompозиту MoS₂/C нами застосовано модифікований метод [143], який заключався в поєднанні гідротермальної методики з ультразвуковим диспергуванням. Для цього суміш 20 мл 0,1 М гептамолібдат амонію (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, 20 мл 0,1 М водного розчину тіосечовини та 50 мг НВМ обробляли ультразвуком протягом 30 хв. Пізніше розчин суміші поміщали в автоклав і витримували в печі при 493 К протягом 12 год. Отриманий чорний осад промивали розчином води та етанолу і сушили при 338 К протягом 12 год.

Гідротермальний синтез гідроксиду нікелю та композиту Ni(OH)₂/C

Значна частина наукових досліджень присвячена різним методам синтезу гідроксиду нікелю [147–152], серед яких отримання наностержнів Ni(OH)₂ гідротермальною реакцією у порожнині вуглецевої нанотрубки [147] та використання оксиду алюмінію як темплати. У [148, 149] отримано трубчасту структуру Ni(OH)₂ темплатним методом і показано перспективність його використання в якості матеріалу для позитивного електрода лужних акумуляторів. Використовуючи Ni(CH₃COO)₂ і водний аміак, автори [150] отримали нанолісти Ni(OH)₂, а в [151, 152] отримано порожнисті сфери.

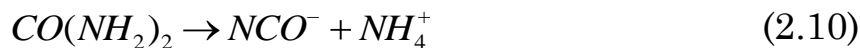
Нами для отримання гідроксиду нікелю використовувався азотнокислий нікель, як основний прекурсор. Зокрема, 0,626 г азотнокислого нікелю Ni(NO₃)₃·6H₂O і 2,584 г сечовини (карбамід CO(NH₂)₂) розчиняли в 100 мл дистильованої води. Після перемішування протягом 15 хв. був отриманий прозорий розчин блакитного кольору, який поміщали в автоклав з тефлоновим покриттям, де витримували при температурі 363 К протягом 5 год. У результаті такого синтезу, термічне розкладання сечовини відбувається ще до досягнення 363 К з подальшим утворенням NH₃ і CO₂ згідно реакції:



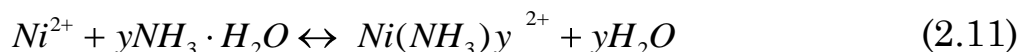
У результаті гідролізу отримуються йони OH^- та CO_3^{2-} :



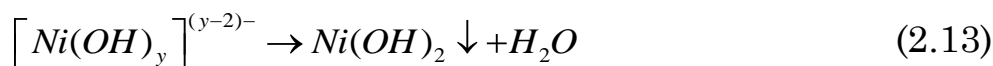
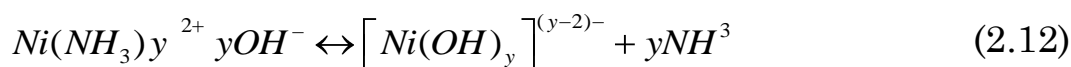
Крім того, отримується побічний продукт NCO^- за реакцією:



Отриманий NH_3 , реагує з йонами Ni^{2+} з утворенням комплексів згідно реакції



з подальшим анізотропним ростом $Ni(OH)_2$:



Після цього автоклав охолоджувався до кімнатної температури. Отриманий світло-зелений продукт відфільтровували, промивали дистильованою водою і етанолом, пізніше сушили в печі при 333 К протягом 12 год.

Гідротермальний синтез композиту $Ni(OH)_2/C$ проводили аналогічно до описаного вище методу, попередньо диспергувавши 60 мг вуглецю в 100 мл дистильованої води ультразвуком протягом 25 хв. та 2 год. або піддавали лазерному опроміненню протягом 3 хв. При цьому йони Ni^{2+} адсорбуються на вуглецевих частинках завдяки електростатичним силам. NH_3 , отриманий з сечовини, реагує з йонами Ni^{2+} з утворенням комплексів згідно реакції (2.11). На цьому етапі поверхня вуглецю, насичена йонами Ni^{2+} , служить в якості гетерогенного центру зародкоутворення для подальшого анізотропного росту $Ni(OH)_2$ за рівняннями (2.12) та (2.13).

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСУЛЬФІДУ ТИТАНУ ТА КОМПОЗИТУ НА ЙОГО ОСНОВІ

§ 3.1. Структура та морфологія поверхні композиту TiS_2/C

X-променеві дифрактограми дисульфідів титану до та після лазерного опромінення (рис. 3.1), отримані методом аналізу та дослідження інтенсивності розсіювання X-променів у $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ -випромінюванні, вказують на присутність інтенсивних піків при $2\theta = 15,5^\circ, 34,6^\circ, 44,1^\circ, 53,63^\circ, 56,28^\circ, 57,54^\circ$, відповідно, та слабо інтенсивних піків при $2\theta = 31^\circ, 31,7^\circ, 47,8^\circ$, які відповідають рефлексам, що характерні для кристалічної структури 1T- TiS_2 . Дана структура належить до гексагональної сингонії, просторової групи симетрії $P\bar{3}m1$ з параметрами комірки $a = 0,3407$ нм, $c = 0,5691$ нм [164]. Наявність інтенсивних піків (101) та (001), вказує на строгу орієнтацію вздовж осей a і c .

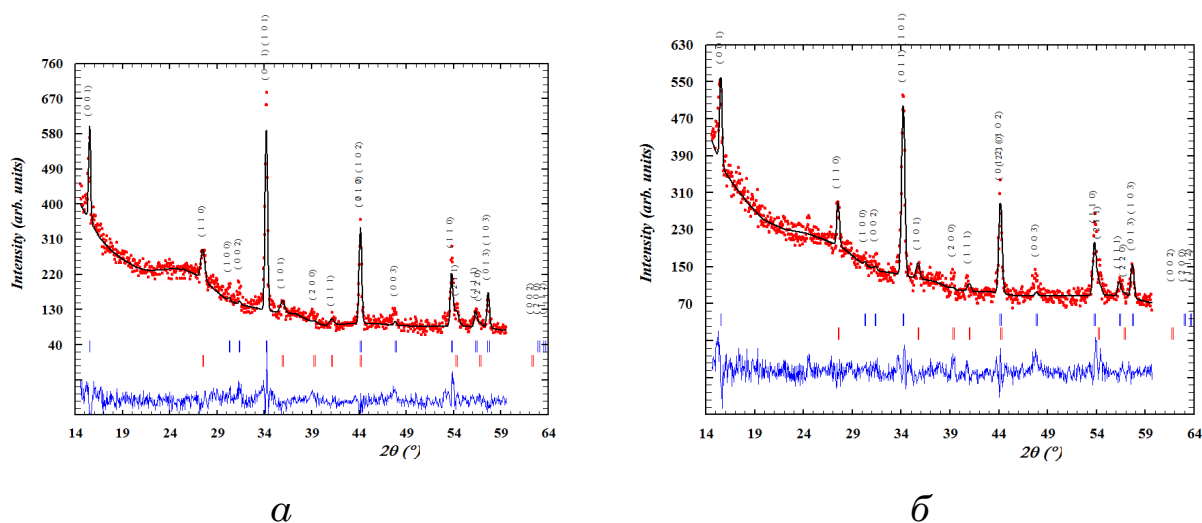


Рисунок 3.1 – X-променеві дифрактограми TiS_2 : *а* – до лазерного опромінення, *б* – після лазерного опромінення

Як видно з рис. 3.2, на кривих дифракційного відбивання композитів TiS_2/C з різним вмістом НВМ, отриманих механохімічним методом, до і після лазерного опромінення крім піків, що відповідають структурі 1T- TiS_2 , спостерігається аморфне гало в області кутів $2\theta = 17\text{--}28^\circ$, пов'язане з наявністю в композитах вуглецю [165].

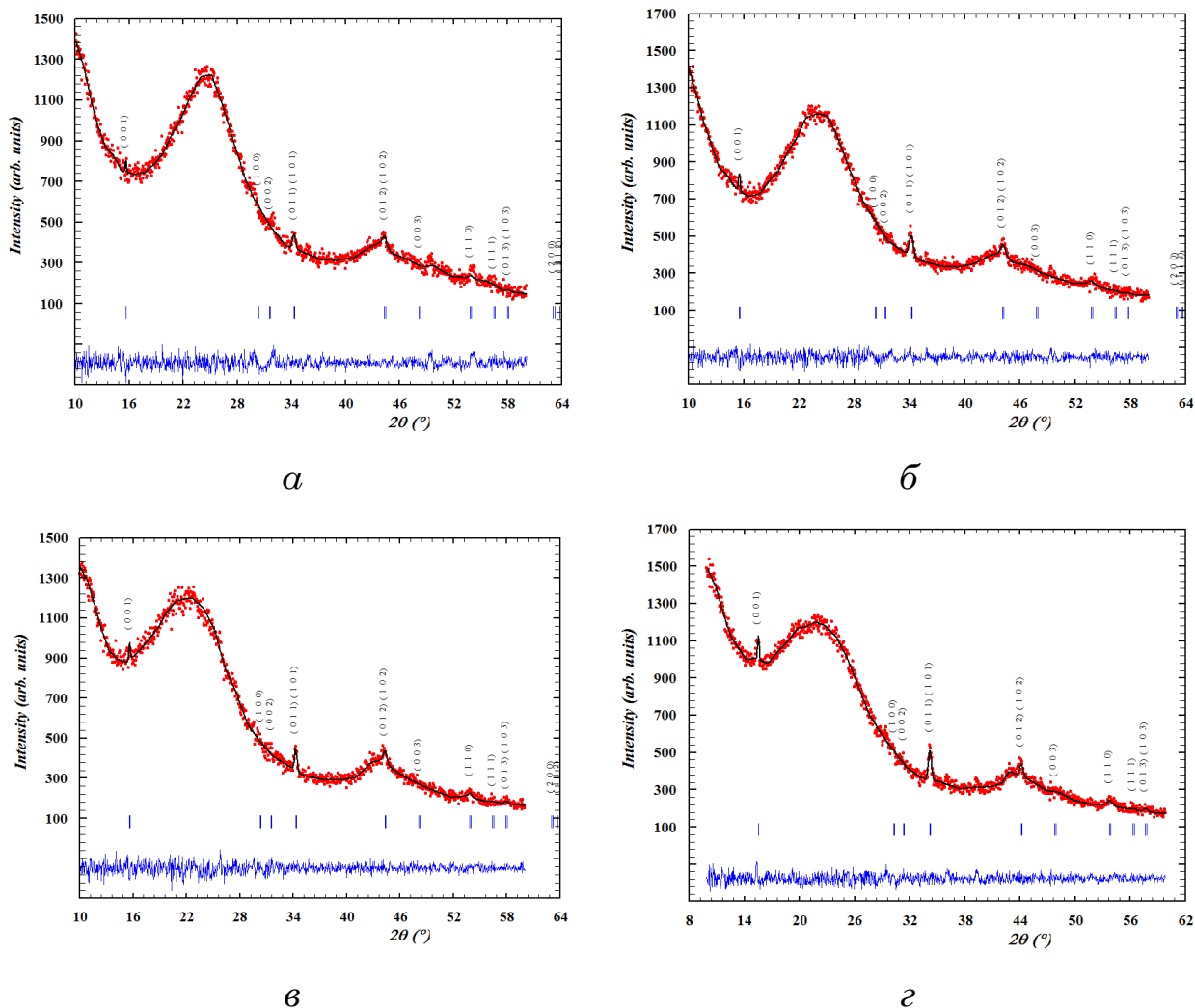


Рисунок 3.2 – X-променеві дифрактограми TiS_2/C з вмістом НВМ: *a* і *б* – 50 %; *в* і *г* 80 %. *a* і *в* – до лазерного опромінення, *б* і *г* – після лазерного опромінення

Слід зазначити, що інтенсивність піків, які відповідають кристалічній структурі 1T- TiS_2 , у композитах зменшується, що свідчить про спотворення, які відбуваються у ґратці. Така розорієнтація структури включає в себе флуктуації кутів і довжин зв'язку S–Ti–S та порушення структури між шарами вздовж осі *c*, що і веде до зміни параметрів ґратки.

Аналіз отриманих дифрактограм за допомогою програми PowderCell дозволив оцінити зміни параметрів кристалічної ґратки (табл. 3.1) дисульфиду титану та його композитів до та після лазерного опромінення.

Таблиця 3.1 – Параметри кристалічної ґратки TiS₂ та TiS₂/C до та після лазерного опромінення

Зразки	TiS ₂		TiS ₂ /C=50/50		TiS ₂ /C=20/80	
	a, нм	c, нм	a, нм	c, нм	a, нм	c, нм
до лазерного опромінення	0,3409	0,5705	0,3420	0,5776	0,3423	0,5820
після лазерного опромінення	0,3408	0,5702	0,3431	0,5852	0,3430	0,5845

Зі збільшенням вмісту НВМ пік площини (001) (рис. 3.3) зміщується в бік менших кутів, що вказує на збільшення відстані між шарами дисульфиду титану [166], при цьому, як видно з табл. 3.1, параметри ґратки зростають, найбільше для сталої ґратки c.

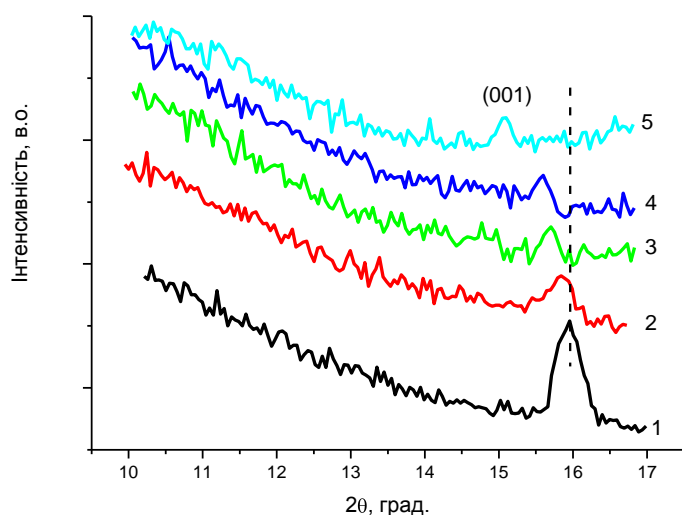
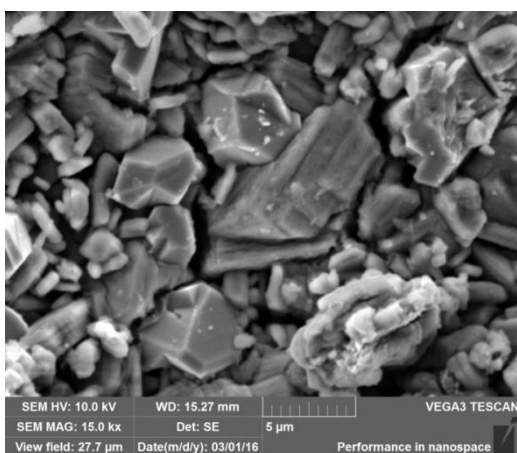


Рисунок 3.3 – Фрагменти X-променевої дифрактограм:
 1 – TiS₂,
 2 – TiS₂/C=50/50,
 3 – TiS₂/C=20/80,
 4 – лаз. опр. TiS₂/C=20/80,
 5 – лаз. опр. TiS₂/C=50/50

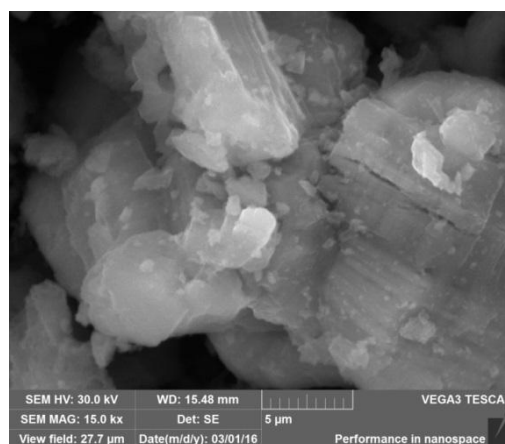
Лазерне опромінення дисульфиду титану приводить до зменшення параметрів кристалічної ґратки, а для композитів з вмістом НВМ відповідно 50 та 80 % дані параметри зростають, що можна пояснити тепловою дією лазерного променя, внаслідок чого ґратка переходить в пружно-деформований стан. Після припинення лазерного опромінення відбувається релаксація матриці з переходом в інший енергетичний стан. Ймовірно, що під дією лазерного опромінення відбувається також сублимація сірки та підвищується можливість утворення рутилу та анатазу, що приводить до зменшення періоду кристалічної ґратки,

оскільки, як відомо [167], міжатомна відстань Ti – S становить 0,2424 нм, а для Ti – O – 0,1977 нм. Таким чином внаслідок дії лазерного опромінення підвищується дефектність структури, а, отже, і збільшується кількість гостьових позицій, в які можна інтеркалювати йони електроліту.

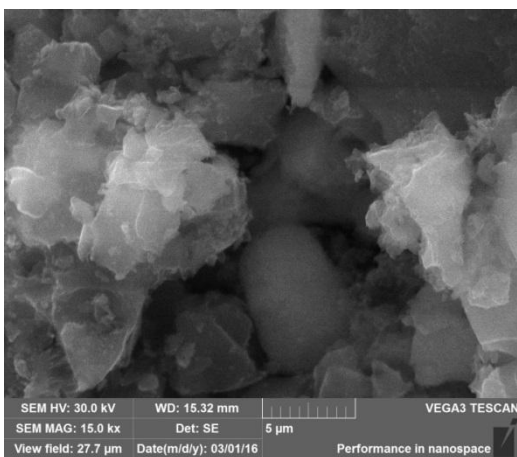
Як показує фазовий аналіз, як для дисульфіду титану так і його композитів властива присутність анатазної та рутильної фази діоксиду титану (рис. 3.2), причому після лазерного опромінення інтенсивність відповідних піків дещо зростає, що підтверджує допущення про те, що лазерне опромінення приводить до порушення координації атомів Ti – S.



a



б



в

Рисунок 3.4 – SEM-зображення поверхні: *a* – TiS_2 до лазерного опромінення, *б* і *в* – композиту TiS_2/C (50/50) до та після лазерного опромінення відповідно

SEM-зображення чистого дисульфіду титану та його композитів до та після лазерного опромінення зображені на рис. 3.4, з якого видно що чистий TiS_2 являє собою кристали з чітко окресленими гранями, в той час як поверхня композитів TiS_2/C являє собою агломеровані шаруваті частинки, а лазерне опромінення приводить до різкої зміни морфології

поверхні композитів, а саме, частинки композиту набирають пластинчастої форми з одночасним їх подрібненням.

Х-променеві дифрактограми композиту $\text{TiS}_2/\text{C}=50/50$, отриманого ультразвуковим диспергуванням, де в якості розчинника використали воду або ацетонітрил (рис. 3.5, криві 1, 2 відповідно), практично не відрізняються одна від одної.

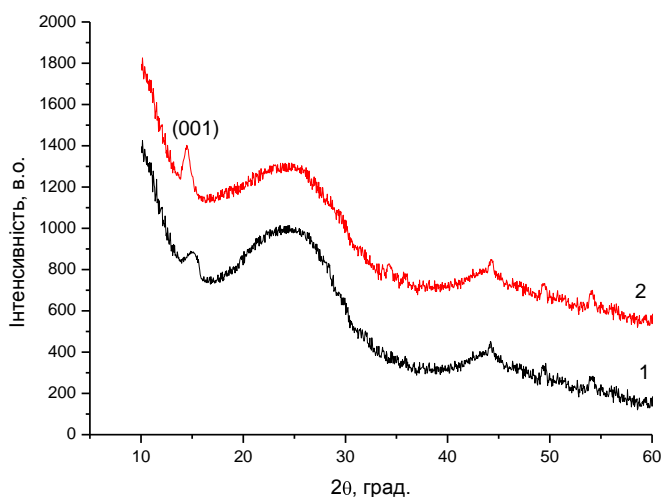


Рисунок 3.5 – Х-променеві дифрактограми композиту $\text{TiS}_2/\text{C}=50/50$, отриманого ультразвуковим диспергуванням у 1 – воді, 2 – ацетонітрилі

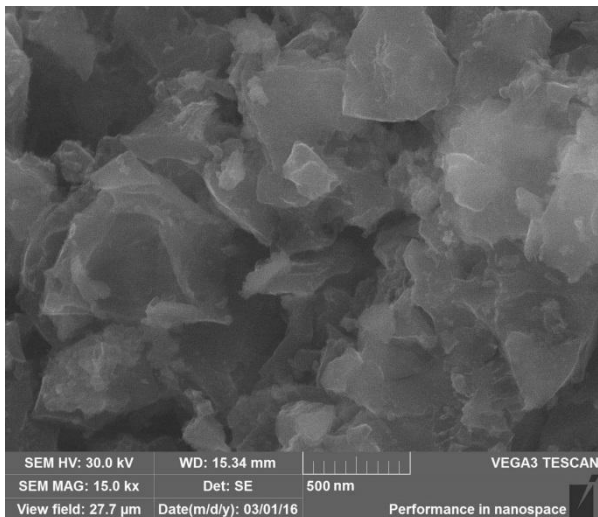


Рисунок 3.6 – СЕМ-зображення поверхні композиту $\text{TiS}_2/\text{C} = 50:50$, отриманого ультразвуковим диспергуванням в ацетонітрилі

Інтенсивність піку (001) для композиту, отриманого в ацетонітрилі, є більшою, що, ймовірно, свідчить про кращу структурованість отриманого матеріалу [166], оскільки даний розчинник є високополярним і володіє більшою спорідненістю до протона, ніж вода. Це приводить до йонізації сполук, а його висока діелектрична проникність (38,8) сприяє їх значній дисоціації [168].

Дані, отримані із вимірювань магнітної сприйнятливості, дозволили зробити висновок, що ацетонітрил можна розглядати як ліганд, який може утворювати слабкий п-зв'язок [168]. Таким чином використовуючи ультразвукове диспергування для отримання композиту TiS_2/C , є ймовірність утворення шаруватих нанорозмірних частинок. Таке припущення підтверджується СЕМ-зображеннями (рис. 3.6), відповідно до якого даний матеріал є сукупністю частинок лускоподібної форми з розмірами 50-500 нм.

§ 3.2. Мікро-комбінаційне розсіювання світла композитів TiS_2/C

Для детального вивчення змін, що відбуваються у композитах TiS_2/C проводилось мікро-комбінаційне розсіювання світла (мікро-КРС) за допомогою потрібного спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus VX41 та термоелектрично-охолоджуваним ПЗЗ детектором. Спектри записані в геометрії зворотного розсіяння при кімнатній температурі ($T = 300 \text{ K}$). Для збудження спектрів мікро-КРС використовувалась лінія Ar-Kr лазера з довжиною хвилі $\lambda_{\text{зб}} = 514,5 \text{ нм}$ та потужністю 100 мВт. Фокусування збуджуючого випромінювання на поверхню зразка здійснювалося з допомогою об'єктиву 50x/0,75.

Теоретико-груповий аналіз для кристалів дисульфиду титану передбачає в мікро-КРС наявність оптичних мод A_{1g} і E_g та мінімальне представлення акустичних мод A_{2u} і E_u (табл. 3.2) [169–172].

Спектр мікро-КРС досліджуваного дисульфиду титану (рис. 3.7) характеризується наявністю двох максимумів, які відносяться до E_g (231 см^{-1}) та A_{1g} (332 см^{-1}) оптичних мод. E_g є модою оптичного коливання атомів сірки в базисній площині, а A_{1g} мода відповідає їх коливанням вздовж осі c (рис. 3.8) [170, 171].

Таблиця 3.2 – Теоретико-груповий аналіз для кристалу TiS₂

Атоми Ti	Симетрія D _{3d}	кореляція	Теоретико-груповий аналіз D _{3d}
T _z	A _{2u}		A _{1g} A _{2g} E _g A _{1u} A _{2u} E _u
T _x , T _y	E _u		
Атоми S	Симетрія C _{3v}	кореляція	Теоретико-груповий аналіз C _{3v}
T _z	A ₁		A _{1g} A _{2g} E _g A _{1u} A _{2u} E _u
T _y , T _x	E		
Разом	G = A _{1g} + E _g + 2A _{2u} + 2E _u		

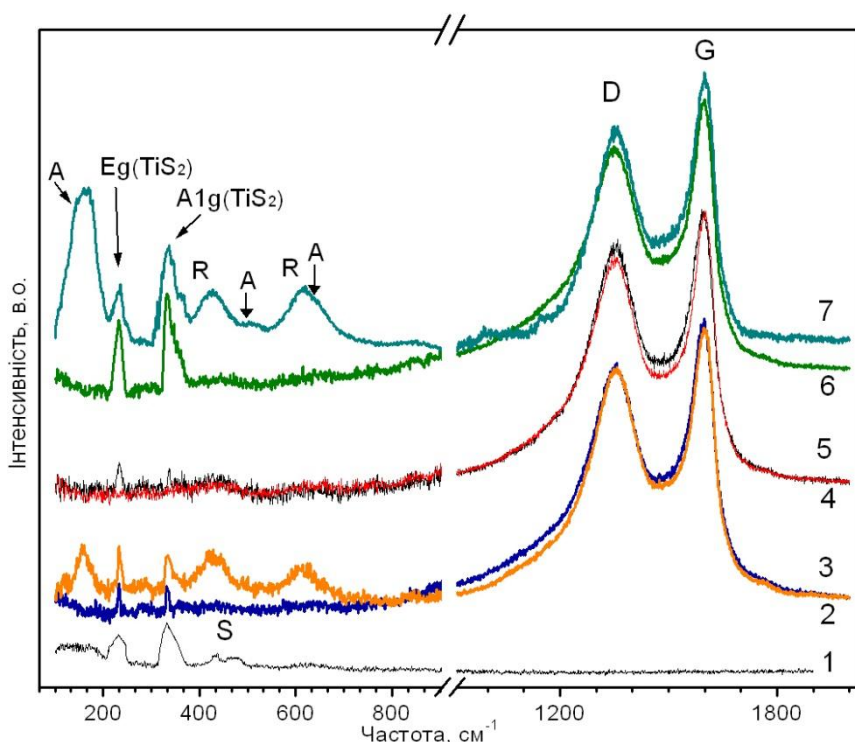


Рисунок 3.7 –
Спектри мікро-КРС:
чистого TiS₂ (1);
композиту TiS₂/C:
2, 4, 6 (3, 5, 7) – до
(після) лазерного
опромінення при
співвідношенні
TiS₂/C = 80/20, 20/80,
50/50 (%) відповідно.
λ₃₆ = 514,5 нм,
T = 300К

Теоретико-груповий аналіз (табл. 3.2) дає підстави стверджувати, що атоми сірки беруть участь у зміні поляризації в той час як атоми титану знаходяться в стані спокою для мод A_{1g} і E_g. Також у спектрах присутні слабо інтенсивні смуги сірки (434, 472 см⁻¹) та діоксиду титану

зі структурними фазами анатаз та рутил ($447, 615 \text{ cm}^{-1}$), які накладаються одна на одну.

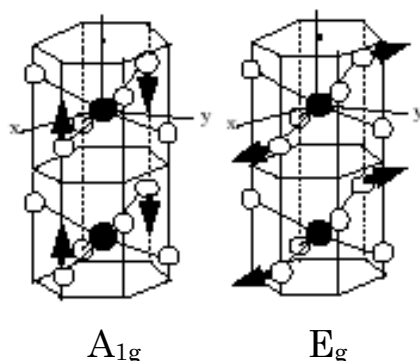


Рисунок 3.8 – Представлення A_{1g} та E_g оптичних мод TiS_2

Як видно зі спектрів мікро-КРС композитів TiS_2/C (рис. 3.7, криві 2-7) максимуми, що відповідають E_g та A_{1g} оптичним модам, зазнають деяких змін зі збільшенням вмісту НВМ та дією лазерного опромінення, а саме лазерне опромінення приводить до зменшення інтенсивності даних піків та збільшення правого плеча моди A_{1g} при 376 cm^{-1} . Це підтверджує наші припущення про те, що лазерне опромінення призводить до деформації кристалічної ґратки. Поруч з цим, у спектрах мікро-КРС лазерно опромінених композитів TiS_2/C зростає інтенсивність вже спостережуваних у TiS_2 та з'являються нові фононні смуги, які відповідають включенням TiO_2 структурної фази (рис. 3.7, криві 3, 7). Найчіткіше фононні смуги діоксиду титану проявляються у лазерно опромінених композитах $TiS_2:C = 50:50$, де реєструються смуги при $\sim 158 \text{ cm}^{-1}$ (E_g), 215 cm^{-1} (E_g), 514 cm^{-1} ($A_{1g} : 507 \text{ cm}^{-1}$ та $B_{1g} : 519 \text{ cm}^{-1}$) і 648 cm^{-1} (плече A_{1g} моди рутилу), що є типовими для розсіяння на фононах структурної фази анатаз та смуги при $\sim 424 \text{ cm}^{-1}$, 612 cm^{-1} і 841 cm^{-1} – розсіяння на фононах структурної фази рутил (рис. 3.7, крива 7).

Як видно з рис. 3.7, у мікро-КРС композитів також реєструються дві інтенсивні фононні G (“Graphitic”) і D (“Defect”) смуги при $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ і 1353 cm^{-1} відповідно, зумовлені однофононним процесом непружного розсіяння світла на валентних коливаннях sp^2 -зв'язаних атомів вуглецю та розсіянням на дефектах структури відповідно. Відносна інтегральна інтенсивність смуг I_G/I_D та їх півширина (FWHM) відображає ступінь структурного розупорядкування матеріалу [121]. Крім того, середній

розмір нанокристалічних областей вуглецю (nc-C) є пропорційний відношенню смуг I_G/I_D і у нашому випадку дорівнює 8 нм [176].

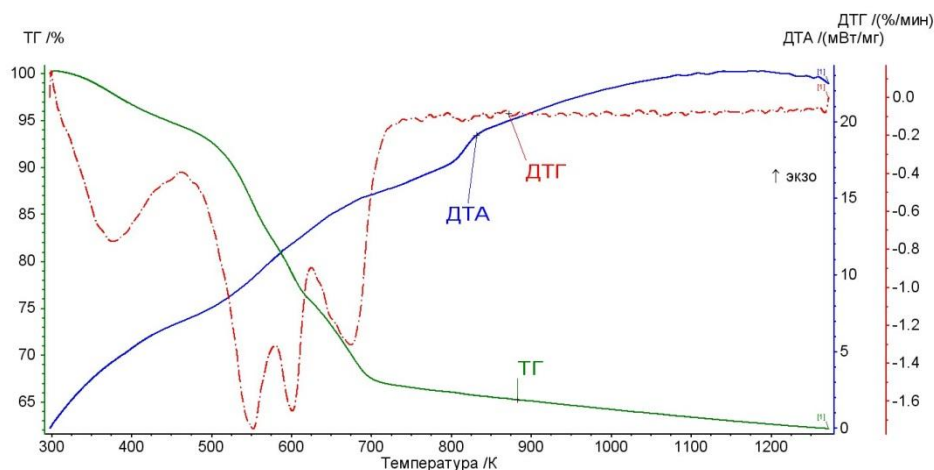
Лазерне опромінення приводить до зменшення лівого плеча D смуги при $\sim 1208 \text{ см}^{-1}$, поява якої зумовлена змішуванням sp^2 - sp^3 зв'язків на периферії кристалітів або C–C і C=C валентними коливаннями поліен-подібних структур [176, 177].

Таким чином при опроміненні композитів TiS_2/C утворюються локальні області із структурою рутилу і анатазу, а також покращується структура приповерхневих вуглецевих нанокристалічних областей.

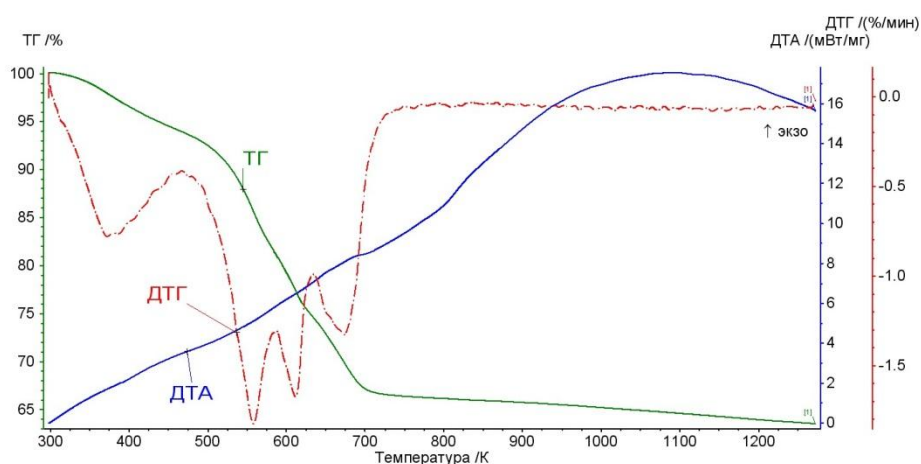
§ 3.3. Термічний аналіз композитів TiS_2/C

Для отримання інформації про фізичні процеси, що протікають при нагріванні в температурному інтервалі 300–1200 К з швидкістю 10 К/хв у вихідному та лазерно опроміненому композитах TiS_2/C нами був застосований метод термогравіметрії [178].

На рис. 3.9 представлено криві ТГ, ДТА і диференціально-термічної гравіметрії (ДТГ) дисульфиду титану до і після лазерного опромінення. Аналіз отриманих даних (рис. 3.9) дає підстави стверджувати, що маса TiS_2 при температурах від 300 до 700 К зменшується (табл. 3.3). На ділянці 300–550 К втрата маси спричинена формуванням форм діоксиду титану, а в інтервалі 550–700 К стрімка втрата маси, найімовірніше, спричинена сублімацією сірки [179]. Як відомо [180], енергія зв'язку $Ti - S$ ($418 \pm 3 \text{ кДж/моль}$) є значно меншою в порівнянні з $Ti - O$ ($672 \pm 9 \text{ кДж/моль}$), що під час термічної дії сприяє формуванню анатазу та рутилу, а, відповідно, оскільки маса атома кисню менша за масу атома сірки, то, в цілому, маса досліджуваних композитів спадає. Також зменшенню маси сприяє виведення під дією тепла неконтрольованих домішок, що локалізуються між шарами дисульфиду титану.



a



б

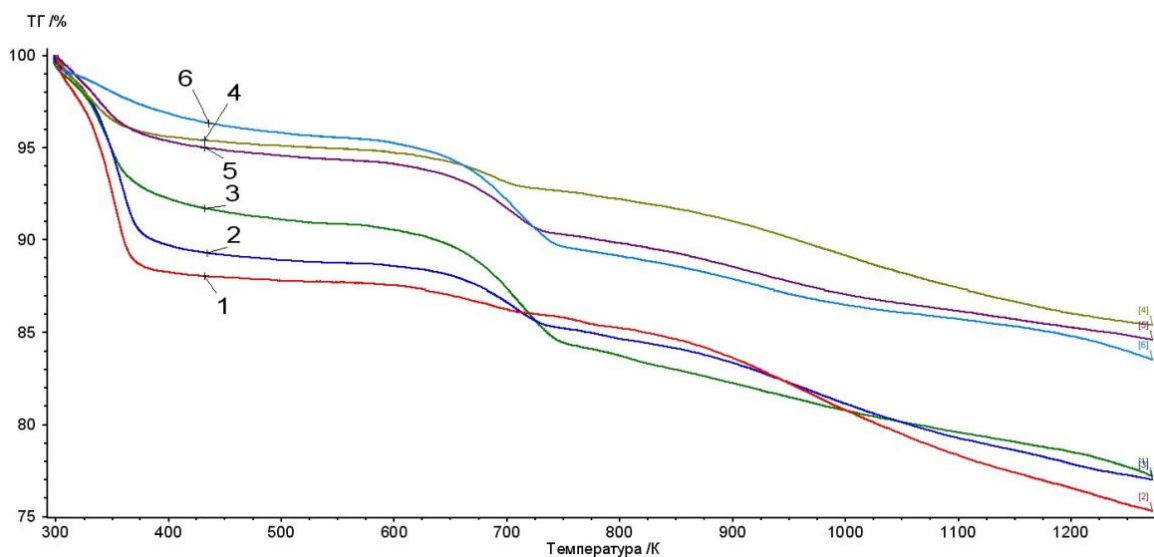
Рисунок 3.9 – Криві термічного аналізу вихідного (*a*) і лазерно опроміненого (*б*) дисульфїду титану

Таблиця 3.3 – Втрати маси для TiS_2 до і після лазерного опромінення

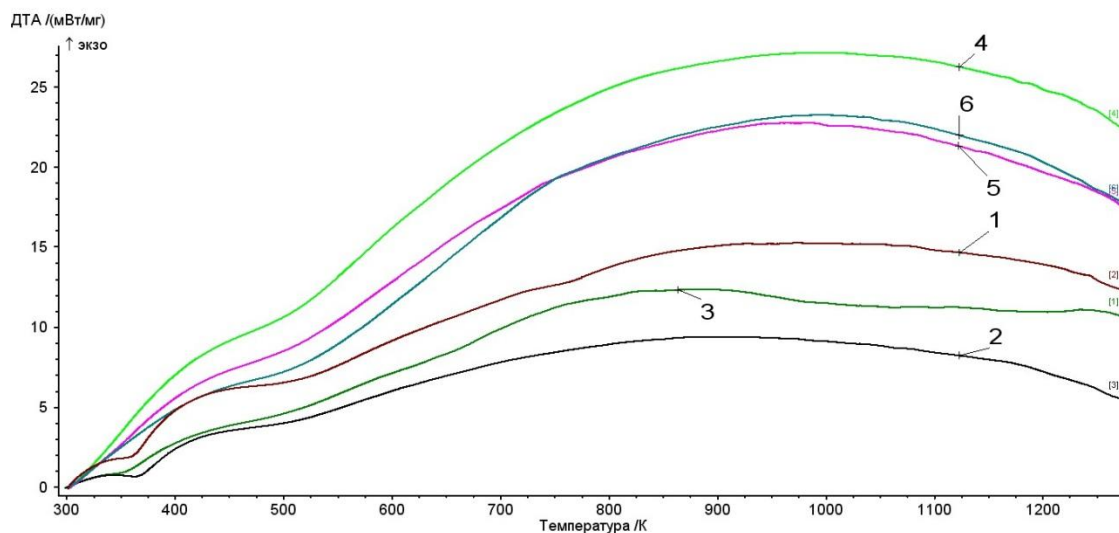
Температурний інтервал, К	Втрати маси, %	
	до лазерного опромінення	після лазерного опромінення
300-525	8	7
525-700	25	24
700-1300	7	4

Лазерне опромінення TiS_2 призводить до лінеаризації кривої ДТА в інтервалі температур 450-825 К (рис. 3.9, б), що свідчить про відсутність ендо- і екзотермічних процесів у матеріалі.

З аналізу даних термогравіметричних досліджень композиту TiS_2/C до і після лазерного опромінення з різним вмістом дисульфїду титану (рис. 3.10, табл. 3.4) видно, що зміна маси композиту в інтервалі температур 300–370 К пов'язана з десорбцією води з пор активованого вуглецю. В інтервалі температур 650–725 К втрата маси спричинена в основному вигоранням вуглецю, хоча певний вклад в її зменшення вносить декомпозиція дисульфїду титану.



a



б

Рисунок 3.10 – Криві ТГ (*a*) та ДТА (*б*) для композитів TiS_2/C (неопромінені зразки: 1 – $\text{TiS}_2/\text{C} = 20/80$, 2 – $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$, 3 – $\text{TiS}_2/\text{C} = 80/20$; лазерно опромінені зразки: 4 – $\text{TiS}_2/\text{C} = 20/80$, 5 – $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$, 6 – $\text{TiS}_2/\text{C} = 80/20$)

Таблиця 3.4 – Втрата маси для композиту TiS₂/C з різним вмістом TiS₂ до і після лазерного опромінення

Температурний інтервал, К	Втрата маси, %					
	до лазерного опромінення			після лазерного опромінення		
	TiS ₂ /C = 20/80	TiS ₂ /C = 50/50	TiS ₂ /C = 80/20	TiS ₂ /C = 20/80	TiS ₂ /C = 50/50	TiS ₂ /C = 80/20
300-375	12	10	7	4	4	2,5
375-825	3					
825-1300	10					
375-675		2	3	2	3	3,5
675-725		3	5	1,5	3	4
725-1300		8	8	7,5	6	7

Лазерне опромінення сповільнює втрату маси, оскільки опромінені зразки містять значно меншу кількість води. Ендотермічний ефект, який спостерігається в околі 360 К, для неопромінених зразків найбільш ймовірно пов'язаний з перебудовою в системі гостьових позицій із-за втрати води вуглецем, тоді як для опромінених зразків даний ефект відсутній.

Таким чином, сумісна дія лазерного опромінення та термічного нагріву композитів дисульфід титану/НВМ, отриманих механохімічним методом, змінює кількість гостьових позицій, що повинно би приводити до збільшення провідності досліджуваного матеріалу.

РОЗДІЛ 4
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСУЛЬФІДУ ТИТАНУ І
КОМПОЗИТУ TiS₂/C, МОДИФІКОВАНИХ ЛАЗЕРНИМ
ОПРОМІНЕННЯМ ТА УЛЬТРАЗВУКОВИМ ДИСПЕРГУВАННЯМ

§ 4.1. Електричні властивості композитів TiS₂/C, опроміненних лазером та ультразвуком

Нааявні на даний час літературні дані про питому електропровідність TiS₂ є суперечливими. Зокрема, на відміну від висновків, зроблених у [181], згідно яких 1T-TiS₂ відноситься до вузькозонних напівпровідників, концентрація носіїв заряду в яких при кімнатній температурі становить $2,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [182], недавні дослідження [183, 184] показали, що кристалічний дисульфід титану є напівметалом за рахунок перекриття орбіталей S-*p*-Ti-*d* в області рівня Фермі. З іншої сторони, розрахунок (методом лінійних *muffin-tin* орбіталей (LMTO)) ізольованого молекулярного моношару 1T-TiS₂ [185] показує, що він є напівпровідником з шириною забороненої зони 1–1,65 еВ [185, 186]. Перехід в металоподібний стан досягається для «пластини», яка містить більше десяти молекулярних шарів [185]. Нами досліджувалась залежність зміни питомої електропровідності досліджуваних матеріалів від складу композиту та температури за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT12.

Вимірювання дійсної Z' та уявної Z'' частин комплексного опору $Z = Z' - jZ''$ проводилось в діапазоні частот $f = 10^{-2} \dots 10^5$ Гц при напрузі 1 мВ. Значення питомих опорів розраховано згідно рівняння:

$$\rho = \rho' - j\rho'', \quad (3.1)$$

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

Комплексна питома електропровідність визначалась за формулою:

$$\sigma = \frac{1}{\rho^*} = \sigma' + j\rho''\sigma'', \quad (3.2)$$

де $\sigma' = \frac{\rho'}{M}$ – дійсна частина, а $\sigma'' = \frac{\rho''}{M}$ – уявна частина комплексної питомої електропровідності, для обчислення яких використовувався параметр $M = |Z|^2 \left(\frac{S}{l}\right)^2$ [187, 188].

Значення питомої електропровідності обчислено за формулою:

$$\sigma = \sqrt{\sigma'^2 + \sigma''^2}, \quad (3.3)$$

Як видно з рис. 4.1, на якому зображено залежність електропровідності для чистого дисульфиду титану від частоти при різних температурах, електропровідність зростає із підвищенням температури та досягає максимального значення при температурі 323 К. Зменшення електропровідності при температурі 333 К може бути віднесено до зменшення часу релаксації розсіювання носіїв заряду при підвищенні температури.

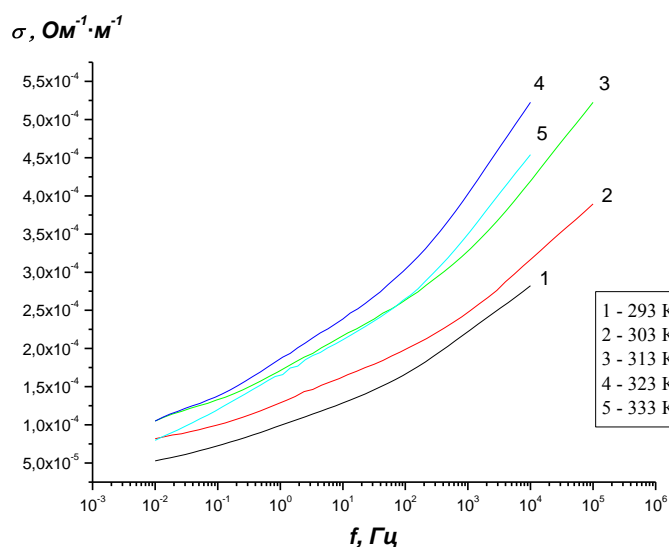


Рисунок 4.1 – Частотні залежності повної електропровідності для чистого дисульфиду титану при різних температурах

Транспорт електронів з міжшарового простору в шари допускається авторами [189–190]. У [189] вивчались термоелектричні властивості $(MS)_{1+x}(TiS_2)_2$ ($M = Pb, Bi, Sn$), які являють собою композити зі взаємно розміщеними шарами TiS_2 та MS . За концентрацією носіїв та параметрами ґратки оцінено число електронів, перенесених з шарів MS , що припадають на атом титану. Отримано, що для $(BiS)_{1,2}(TiS_2)_2$, $(SnS)_{1,2}(TiS_2)_2$ і $(PbS)_{1,18}(TiS_2)_2$ воно становить 0,45, 0,16 і 0,2 відповідно.

Як видно, більша кількість електронів переноситься у $(\text{BiS})_{1,2}(\text{TiS}_2)_2$, що автори [189] пояснюють валентністю вісмуту: оскільки Bi^{3+} , то можна зробити висновок, що один електрон може бути переведений з одного шару BiS до двох шарів TiS_2 . Це призводить до того, що кожен атом Ti отримує 0,6 електрона, що в розумних межах узгоджується з наведеною вище оцінкою.

Збільшення вмісту вуглецю у композитах (рис. 4.2) приводить до різкого зростання електропровідності. Зокрема, для композиту з вмістом НВМ на рівні 80 % при кімнатній температурі значення електропровідності становить $\sim 192 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$, що у 10^6 перевищує дане значення для чистого дисульфиду титану при таких же умовах. Зі зростанням температури (рис. 4.1, 4.2) спостерігається невелике збільшення електропровідності (до $\sim 225 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$), на величину якої мають вплив як концентрація носії заряду, так і їх рухливість. Ймовірно, що концентрація вільних носіїв заряду збільшується швидше, ніж зменшується їх рухливість.

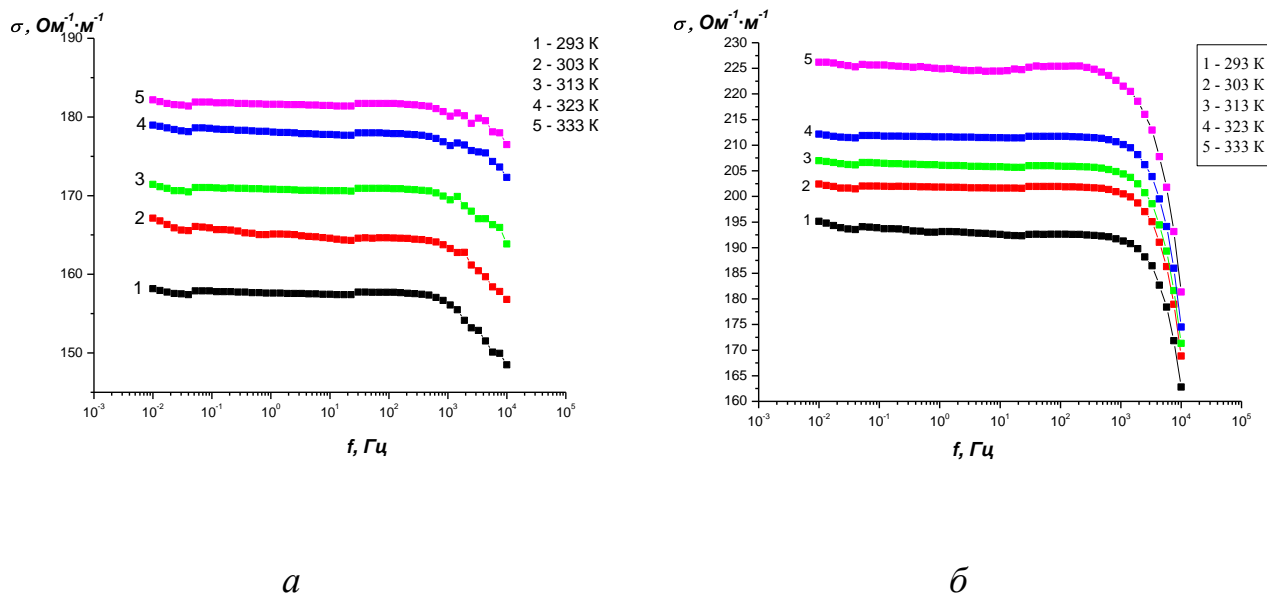


Рисунок 4.2 – Частотні залежності питомої електропровідності для композитів TiS_2/C при різних температурах: *а* – $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$; *б* – $\text{TiS}_2/\text{C} = 20/80$

Лазерне опромінення призводить до локального підвищення температури у композитах, яке, в свою чергу, стимулює зародження у НВМ графітових включень та подальше утворення впорядкованих

графітових шарів. Оскільки розмір та орієнтація кристалітів визначають текстуру матеріалу та механізми електричної провідності [191], то, ймовірно, що лазерне опромінення приводить до зміни механізму провідності НВМ, а, відповідно, і композиту в цілому, що проявляється у зростанні електропровідності (рис. 4.3).

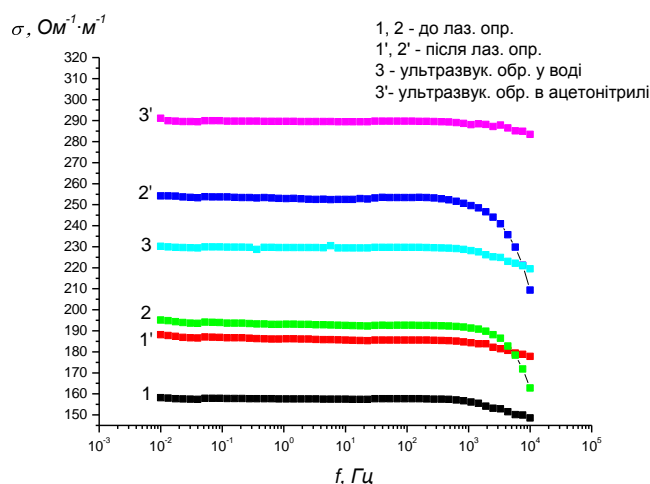


Рисунок 4.3 –
 Частотні залежності
 електропровідності для
 композитів: 1 і 1' – $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$; 2 і 2' – $\text{TiS}_2/\text{C} = 20/80$; 3 і 3' – $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$, отриманих
 ультразвуковим
 диспергуванням відповідно у
 воді та ацетонітрилі

Проте, як видно з рис. 4.3, значення електропровідності для композиту $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$, отриманого ультразвуковим диспергуванням в ацетонітрилі, перевищує дане значення для лазерно опроміненого композиту такого ж складу, отриманого механохімічним методом і становить близько $290 (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$.

§ 4.2. Механізми накопичення заряду в лазерно опроміненому композиті TiS_2/C

Електрохімічні дослідження дисульфиду титану та композитів TiS_2/C проводились за допомогою трьохелектродної електрохімічної комірки (рис. 2.6) [192, 193]. Як робочі електроди використовували дисульфід титану та композити TiS_2/C з 50, 80 % НВМ до і після лазерної обробки.

На рис. 4.4–4.6 представлено розрядні криві для TiS_2 , TiS_2/C з різним вмістом НВМ до і після лазерного опромінення, отримані в гальваностатичному режимі при різних величинах струму розряду.

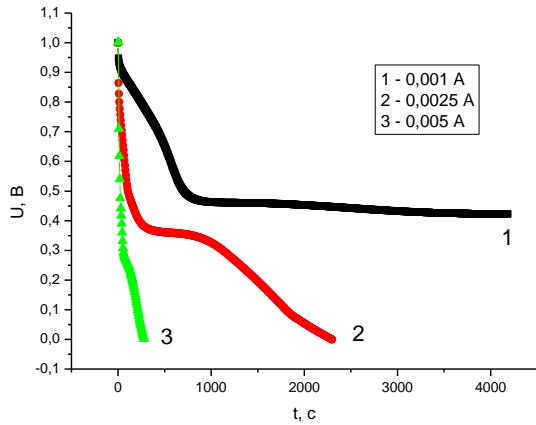
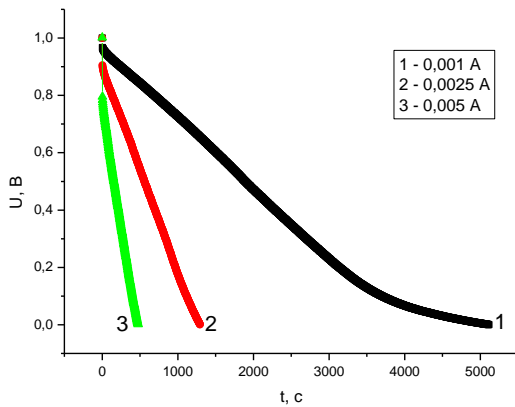
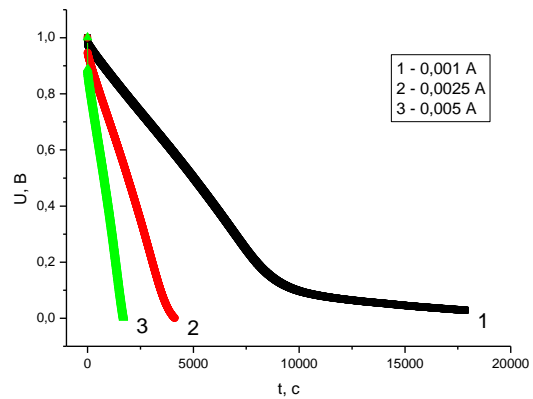


Рисунок 4.4 – розрядні криві для TiS_2

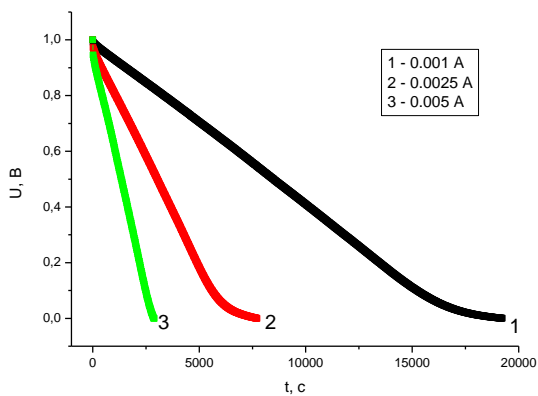


a

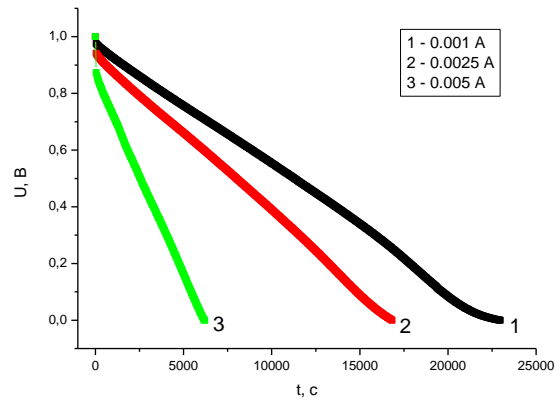


б

Рисунок 4.5 – Розрядні криві для композиту $\text{TiS}_2/\text{C} = 20/80$ до (а) і після (б) лазерного опромінення



a



б

Рисунок 4.6 – Розрядні криві для композиту $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$ до (а) і після (б) лазерного опромінення

На розрядних кривих чистого дисульфиду титану спостерігаються плато, які є відповідальними за перебіг окислювально-відновних реакцій, у

процесі яких йони калію дифундують між шари дисульфиду титану з ймовірним входженням йонів K^+ в октаедричні позиції дисульфиду титану.

Вміст НВМ у композиті збільшує тривалість розряду (рис. 4.5–4.6), що дає змогу окисно-відновним реакціям відбуватися більш повно, а це призводить до зростання величини питомої ємності (табл. 4.1), яка обчислювалась за формулою:

$$C = \frac{2It}{(U_m - \Delta U)m}, \quad (3.4)$$

де I – струм при заряд/розряді, t – час розряду, m – маса матеріалу, U_m – максимальна напруга, ΔU – спад напруги при розряді, величина якого визначає внутрішній опір електродного матеріалу R . При зростанні струму розряду питома ємність як чистого дисульфиду титану, так і композитів, спадає, що, пов'язано, з однієї сторони, з необоротністю окисно-відновних реакцій при великих струмах розряду, а з іншої, з НВМ, у якому при зростанні струму розряду збільшується еквівалентний послідовний опір, лімітований дифузією у мікропорах [194], що обмежують доступ до внутрішньої поверхні матеріалу. Як видно з табл. 3.5, найвищою питомою ємністю (191 Ф/г) володіє лазерно опромінений композит $TiS_2/C=50/50$, що більше ніж у 4 рази перевищує величину питомої ємності чистого дисульфиду титану.

Таблиця 4.1 – Розрядна ємність для TiS_2 та опромінених лазером (ЛО) композитів TiS_2/C

I, A	C, Ф/г				
	TiS_2	$TiS_2/C=20/80$	ЛО $TiS_2/C=20/80$	$TiS_2/C=50/50$	ЛО $TiS_2/C=50/50$
0,001	47	95	129	165	191
0,0025	28	69	114	149	172
0,005	7	15	95	131	144

Таким чином композит, у якому вміст TiS_2 та НВМ однаковий, найкраще поєднує в собі високу провідність вуглецю та можливість проходження фарадеївських реакцій, які властиві дисульфиду титану. А лазерне опромінення стабілізує розвинуту поверхню композиту шляхом нейтралізації вільних хімічних зв'язків і, таким чином, істотно зменшує

інтенсивність необоротних фарадеївських реакцій, а, отже, зміни у структурі поверхні робочого електроду в процесі заряд/розряду є мінімальними. Відповідно даний електрод здатний витримувати більшу кількість циклів без зменшення кулонівської ефективності. На рис. 4.7 *а* і *б* відповідно представлені кулонівська ефективність та циклічна стабільність даного композиту протягом 275 циклів при струмі 2,5 мА.

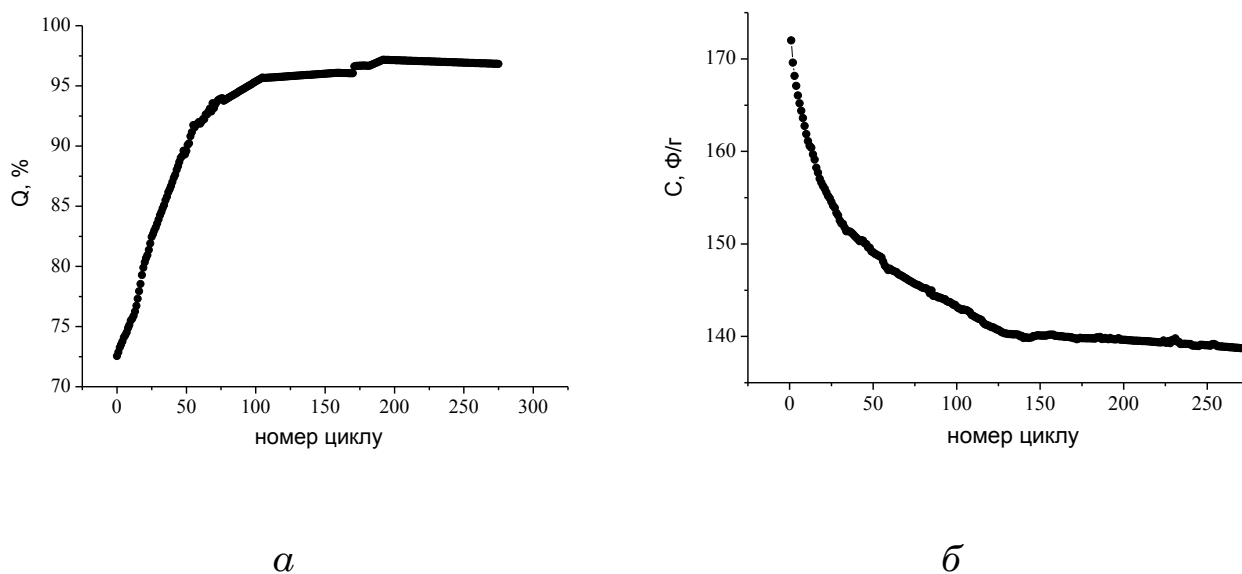


Рисунок 4.7 – Залежність кулонівської ефективності (*а*) та питомої ємності (*б*) від кількості циклів заряд/розряду електрохімічної комірки на основі лазерно опроміненого $\text{TiS}_2/\text{C}=50/50$ при струмі розряду 2,5 мА

З метою встановлення інтенсивності проходження електрохімічних реакцій, проведено потенціодинамічні дослідження даних матеріалів при кімнатній температурі в діапазоні напруг $-1,0-0$ В з різними швидкостями сканування. Як видно з рис. 4.8, на вольтамперограмі чистого дисульфиду титану спостерігаються два анодні піки та один катодний, які відповідають за проходження фарадеївських реакцій. При збільшенні швидкості сканування анодні піки зміщуються в сторону збільшення потенціалу, а катодний – в сторону зменшення, при цьому їх інтенсивність зменшується. Як відомо [4], вигляд ЦВА залежить від швидкості сканування s . А саме, має місце перехід від повної оборотності швидких фарадеївських процесів при $s < s_0$ до часткової оборотності при $s \approx s_0$ та до повної необоротності при $s > s_0$ (s_0 –

критична швидкість сканування, нижче якої процеси є оборотними). Дана величина дорівнює різниці піків заряду і розряду і не повинна перевищувати значення рівноважного потенціалу оборотності, який визначається за формулою:

$$U = \frac{\ln 2 \cdot R \cdot T}{F} \quad (4.1)$$

і рівний 0,056 В при кімнатній температурі.

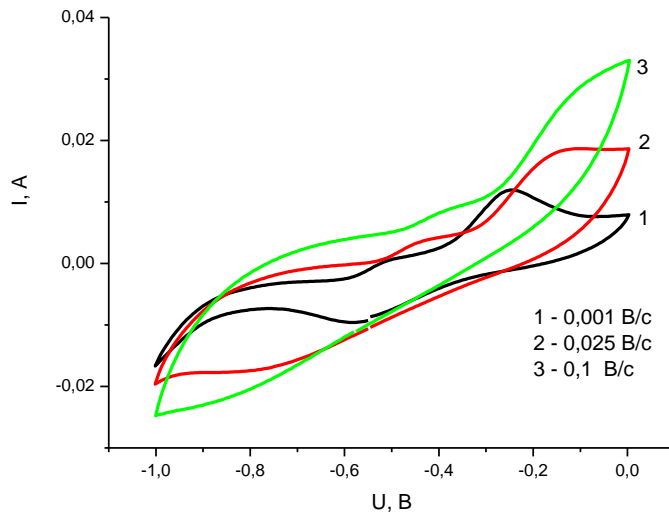


Рисунок 4.8 –
Потенціодинамічні криві
для чистого TiS_2

Як видно з рис. 4.8, при швидкості сканування 1 мВ/с, де різниця анодного (–0,513 В) та катодного піків (–0,558 В) становить 0,045 В, фарадеївські процеси є оборотними. При збільшенні швидкості сканування зменшується кількість іонів електроліту, які інтрекалюються/деінтрекалюються в структурі дисульфиду титану, а, отже, процеси стають частково чи повністю необоротними.

На вольтамперограмах композитів (рис. 4.9, 4.10) такі піки практично не спостерігаються, що свідчить про те, що ємнісні характеристики таких електродних комірок в більшій мірі залежать від ємності ПЕШ. З ростом швидкості сканування потенціодинамічні залежності відхиляються від прямокутної форми, що викликано збільшенням внутрішнього опору електрохімічної комірки. Хоча при збільшенні швидкості сканування малого діаметру пори НВМ стають більш доступними для іонів електроліту, проте вони спричиняють

великий внутрішній опір, що є результатом дифузії, яка перешкоджає або їй, обмежує рух йонів електроліту в даних порах.

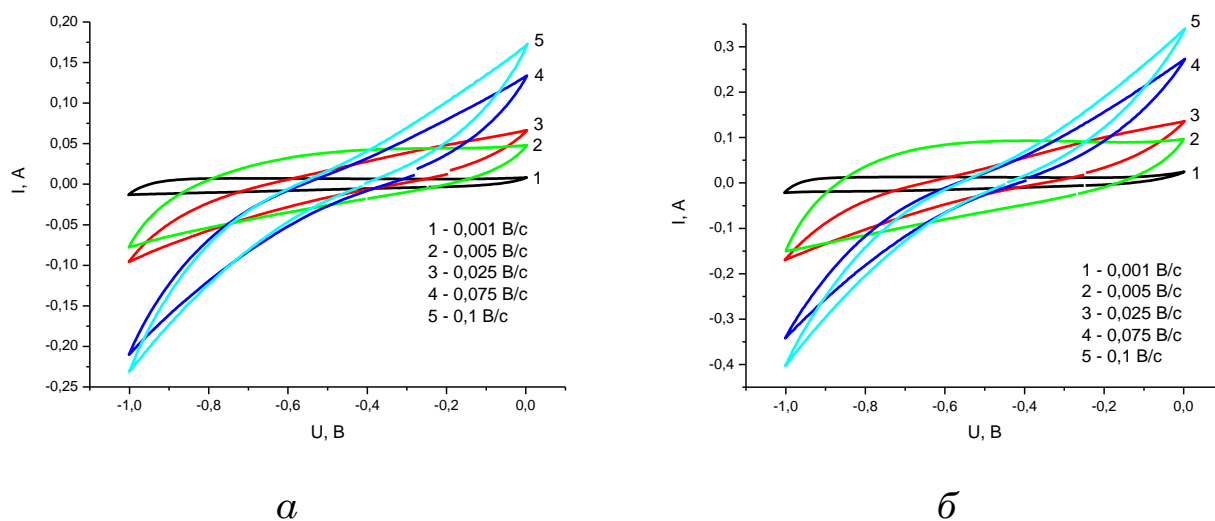


Рисунок 4.9 – Потенціодинамічні криві для композиту $\text{TiS}_2/\text{C} = 20/80$ до (а) і після (б) лазерного опромінення

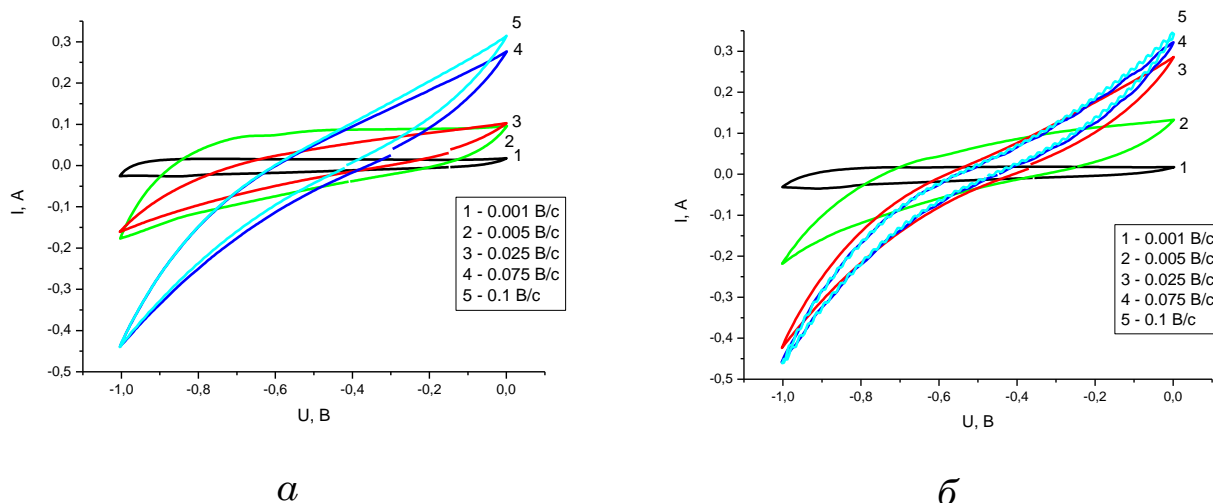


Рисунок 4.10 – Потенціодинамічні криві для композиту $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$ до (а) і після (б) лазерного опромінення

Значення питомої ємності нанокompозитних електродів, що оцінювалися з кривих ЦВА інтегруванням катодного струму $I(U)$, по відношенню до потенціалу U , в межах від анодної граничної напруги U_a до катодної граничної напруги U_k та діленням на швидкість розгортки s , масу нанокompозиту і вікно напруги $(U_a - U_k)$, відповідно до формули:

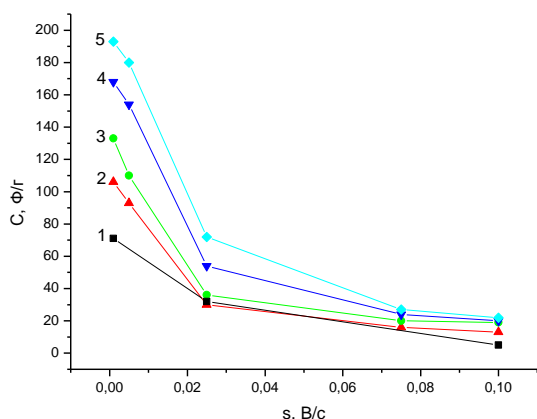
$$C = \frac{A}{(U_a - U_k)ms}, \quad (4.2)$$

наведено в табл. 4.2.

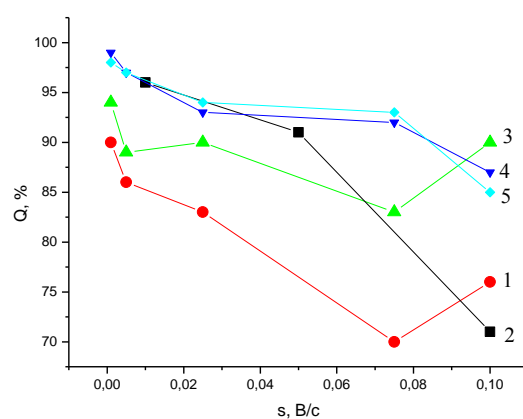
Таблиця 4.2 – Значення зарядної та розрядної ємності нанокompозитних електродів на основі TiS_2 та TiS_2/C

Швид. скан., В/с	TiS_2		$TiS_2/C=20/8$ 0		ЛО $TiS_2/C=20/8$ 0		$TiS_2/C=50/5$ 0		ЛО $TiS_2/C=50/5$ 0	
	$C_z,$ Ф/Г	$C_p,$ Ф/Г	$C_z,$ Ф/Г	$C_p,$ Ф/Г	$C_z,$ Ф/Г	$C_p,$ Ф/Г	$C_z,$ Ф/Г	$C_p,$ Ф/Г	$C_z,$ Ф/Г	$C_p,$ Ф/Г
0,001	74	71	118	106	142	133	170	168	197	193
0,005			108	93	124	110	159	154	184	180
0,025	35	32	36	30	40	36	58	54	77	72
0,075			23	16	24	20	26	24	29	27
0,1	7	5	17	13	21	19	23	20	26	22

Залежність зміни розрядної ємності та кулонівської ефективності досліджуваних матеріалів від швидкості сканування представлено на рис. 4.11 а і б відповідно.



а



б

Рисунок 4.11 – Залежність зміни розрядної ємності (а) та кулонівської ефективності (б) досліджуваних зразків від швидкості сканування: 1 – TiS_2 , 2 – $TiS_2/C=20/80$, 3 – лазерно опромінений композит $TiS_2/C=20/80$, 4 – $TiS_2/C=50/50$, 5 – лазерно опромінений композит $TiS_2/C=50/50$)

На діаграмах Найквіста, наведених на рис. 4.12, в області високих частот для всіх матеріалів спостерігається ділянка у вигляді півкола, що відповідає за проходження фарадеївських процесів, у яких беруть участь катіони K^+ .

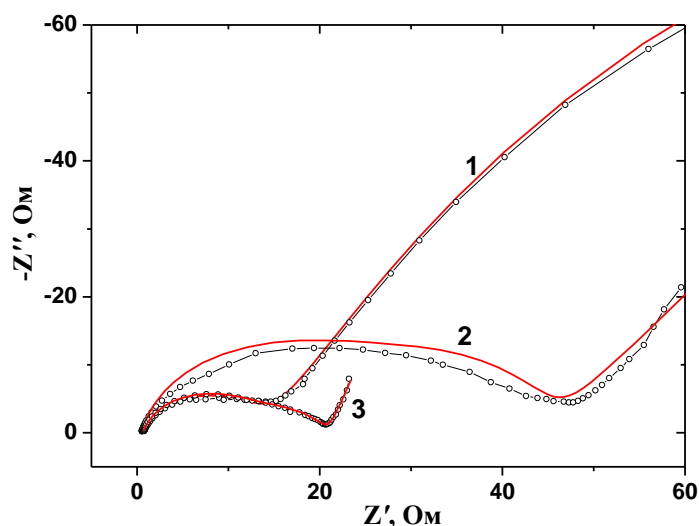


Рисунок 4.12 – Діаграми Найквіста для електрохімічних систем на основі TiS_2 (1), TiS_2/C (2) та лазерно опроміненого композиту TiS_2/C (3); точки – експеримент, лінія – результат моделювання

Оптимальні результати при обробці даних експериментальних кривих отримано при використанні ЕЕС, що базується на моделі Войта [196], яка описує йонну провідність твердотільних систем за умови негомогенності їх електричних властивостей (рис. 3.22). Вибір типу ЕЕС відповідає даним [197], де схеми такого типу пропонуються для моделювання процесу утворення на електродах додаткового шару з продуктів електрохімічних реакцій між складовими електродів та електроліту. Для всіх трьох досліджуваних матеріалів, тип ЕЕС не змінюється.

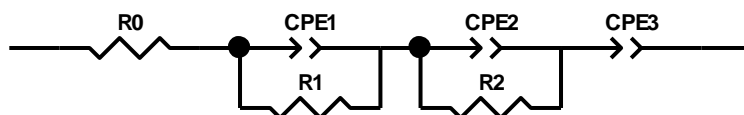


Рисунок 4.13 – ЕЕС, використана для апроксимації діаграм Найквіста

Елементи постійної фази CPE використано для забезпечення гнучкості моделювання імпедансу для випадку, де ймовірним є прояв фрактальних властивостей системи в просторі частот. Імпеданс елемента CPE визначався формулою

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE_i T} \left(\omega \right)^{CPE_i P} \quad (4.3)$$

Величина показника $CPE_i P$ (табл. 4.3) визначає фазове відхилення і таким чином тип модельованого процесу. У залежності від значення $CPE_i P$, CPE може моделювати властивості елементів частотно залежної розподіленої ємності C (при умові близькості $CPE_i P$ до 1 та дифузійного імпедансу Варбурга W (при умові близькості $CPE_i P$ до 0,5) [196].

Таблиця 4.3 – Параметри ЕЕС для TiS_2 , TiS_2/C та лазерно опроміненого TiS_2/C

Матеріал	R_0 , Ом	R_1 , Ом	$CPE_1 T$	$CPE_1 P$	R_2 , Ом	$CPE_2 T$	$CPE_2 P$	$CPE_3 T$	$CPE_3 P$
TiS_2	0,66	12,2	0,00046	0,84	147	0,0394	0,65	0,056	0,49
TiS_2/C	0,49	22,5	0,00035	0,90	21,8	0,0029	0,84	0,197	0,59
лаз. опр. TiS_2/C	0,64	10,7	0,00022	0,89	9,5	0,0061	0,68	1,11	0,69

Для всіх матеріалів ЕЕС включає в себе послідовно з'єднані опір R_0 (опір електроліту та, в незначній мірі, підвідних контактів), ланку $R_1 - CPE_1$ (моделює імпеданс проникнення йонів калію через межу розділу матеріал / електроліт), ланка $R_2 - CPE_2$ (моделює процес переходу йонів калію через ПЕШ) та елемент постійної фази CPE_3 (описує дифузію йонів калію). Опір R_1 регламентує швидкість фарадеївського процесу, CPE_1 – відображає паралельний процес накопичення маси продукту реакції. Слід відзначити, що для композиту TiS_2/C елемент CPE_2 характеризується чітко ємнісним змістом, а після лазерного опромінення параметр $CPE_2 P$ становить 0,68, що очевидно, зумовлено змінами морфології поверхні композиту і активізацією дифузійних процесів, що і визначає підвищення ймовірності перебігу фарадеївських процесів і появу складової дифузійного елемента Варбурга.

Водночас, тоді як для матеріалів TiS_2 та TiS_2/C елемент CPE_3 однозначно ідентифікується як елемент Варбурга (CPE_3P становить 0,49 та 0,59 відповідно), то після лазерного опромінення з'являється ємнісна складова. Відхилення значень CPE_1P від 0,5 пояснюється складністю морфології поверхні електродного матеріалу, його фрактальними властивостями, а також розкидом частинок за розмірами. Послідовно під'єднаний елемент CPE_3 є відображенням дифузійних процесів перенесення йонів по міжкристалічних границях [198]. Опромінення, найбільш ймовірно, максимально впливає саме на цю складову кінетики процесу переносу заряду в композиті TiS_2/C .

Таким чином, можна вважати, що для чистого дисульфід титану та його композиту саме ємнісний і фарадеївський механізми накопичення заряду вносять практично однаковий вклад, тоді як лазерне опромінення стимулює проходження швидких оборотних фарадеївських реакцій і вклад псевдоємності при цьому, згідно розрахунків, може становити 65–70 % від загальної ємності.

§ 4.3. Композит TiS_2/C в електрохімічних пристроях накопичення і генерації енергії

Як відомо дисульфід титану є одним з найпривабливіших катодних матеріалів для літєвих джерел струму [13, 199, 200]. Високі характеристики розрядного струму і добра оборотність процесу заряд/розряду можливі завдяки протіканню струмоутворюючої реакції інтеркаляції літію у міжшаровий простір дисульфід титану:



Однак, при цьому такі важливі характеристики як ємність та тривалість циклювання є достатньо низькими, оскільки більшість інтеркальованих йонів літію після перших циклів залишаються локалізованими в структурі кристалу між шарами S-Ti-S , а за рахунок утворення Li_2S та відновлення Ti , розрядна ємність при циклюванні різко знижується.

Для забезпечення високої питомої енергії ЛДС, нами застосовано змішані коінтеркаляційні технології, суть яких полягає в попередньому введенні галогену (фтору) в катодно-активний матеріал (дисульфід титану) термічно-експозиційним способом, а струмоутворююча реакція забезпечувалася його електрохімічною інтеркаляцією літієм [201]. Тривалість експонування становила 30 і 60 хв. при температурах 298 та 573 К відповідно.

Мас-спектральний аналіз отриманих інтеркалатів після першого режиму фторування (30 хв., 298 К) виявив сигнал від фтору дуже малої інтенсивності. Збільшення тривалості експозиції вдвоє з одночасним підвищенням температури процесу до 573 К призводить до інтенсифікації взаємодії господар-гість не тільки в плані більш високого концентраційного вмісту останнього, але і в напрямку галоген-халькогенного заміщення – як завершальної стадії процесу інтеркалювання. При цьому появляється інтенсивний сигнал від фтору і спостерігаються групи ліній, які відповідають атомарним комплексам Ti–F. Це дає підстави зробити висновок, що при зазначених режимах проведення процесу маємо співіснування фаз інтеркаляційного впровадження (TiS_2F_y) та інтеркаляційного заміщення (TiF_3) і, можливо, фазу, яку можна охарактеризувати як автоінтеркальовану власними атомами халькогену ($\text{TiS}_{2-y}\text{F}_{z+y}\text{S}_y$). При цьому очевидним є те, що кількісні співвідношення між ними будуть визначатися режимами фторування.

Встановлено, що режими фторування суттєвим чином впливають на термодинаміку подальшого інтеркалювання катіонами літію. З рис. 4.14 видно, що зростання кількості впровадженого фтору збільшує ступінь літієвого гостьового навантаження при розряді до 1,5 В, одночасно змінюючи функціональну залежність зміни енергії Гіббса $\Delta G(x)$ від літієвого навантаження. З огляду на концентраційну поведінку ентропії розчинення (ΔS) літію в $\text{Li}_x\text{TiS}_2\text{F}_y$ (рис. 4.15), максимум диференціальної ємності в околі $x = 0,75$ можна пов'язати з фазовим переходом II роду в гостьовій підсистемі, індукованим галогеном.

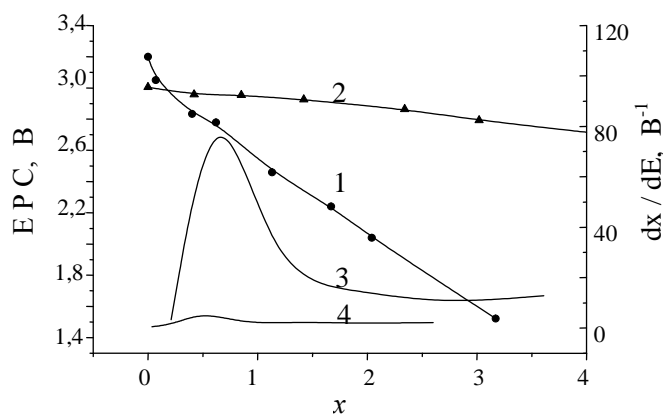


Рисунок 4.14 – EPC (1,2) і $dx/d(EPC)$ (3,4) як функції кількості впровадженого літію в TiS_2 , після його фторування режимами 298 К, 30 хвилин (1,4) та 573 К, 60 хвилин (2,3)

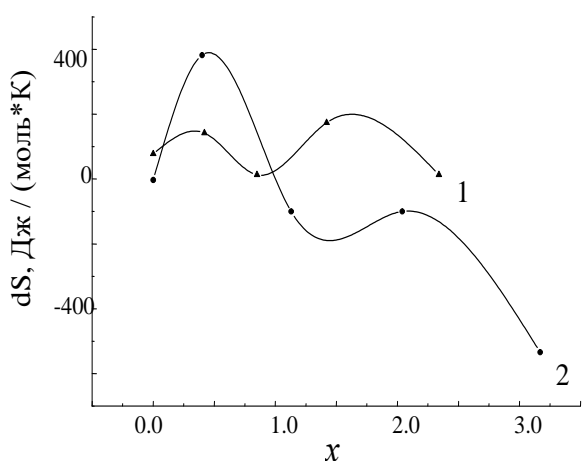


Рисунок 4.15 – Ентропія розчинення Li в $Li_xTiS_2F_y$ як функція x після фторування TiS_2 режимами 298 К, 30 хвилин (1) та 573 К, 60 хвилин (2)

Слід зазначити, що температурна залежність ентропії розчинення літію після додаткового фторування набуває осциляційного характеру як на початкових його стадіях, так і при високих значеннях ступеня літієвого гостьового навантаження x , що може вказувати на немонотонність хвоста густини станів в забороненій зоні.

Попередня інтеркаляція фтором дисульфиду титану значно змінює кінетику процесу електрохімічного інтеркалювання літієм. Ріст ступеня фторування призводить до збільшення коефіцієнта міжфазної масопередачі при одночасному послабленні дифузійного контролю.

Характер діаграм Найквіста для сполук коінтеркалювання $Li_xTiS_2F_y$ в залежності від x почергово моделюється схемою Рандлеса–Ершлера (зокрема, для $x = 0,25$) та її модифікованим варіантом ($x = 0,17$; $x = 0,66$) (рис. 4.16) відповідно до дифузійних процесів, що підпорядковуються класичному та неідеальному законам Фіка. Визначені залежності опору стадії перенесення заряду та коефіцієнта

Варбурга (σ) від величини гостьового літєвого навантаження показані на рис. 4.17.

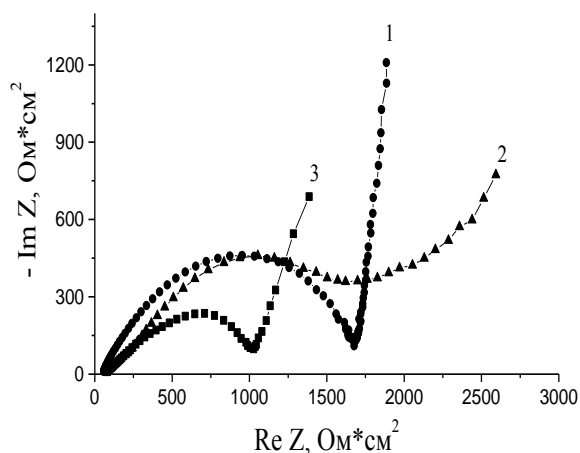


Рисунок 4.16 – Діаграми Найквіста для $\text{Li}_{0,17}\text{TiS}_2\langle\text{F}\rangle$ (1), $\text{Li}_{0,25}\text{TiS}_2\langle\text{F}\rangle$ (2), $\text{Li}_{0,66}\text{TiS}_2\langle\text{F}\rangle$ (3). Фторування при 573 К протягом 60 хвилин

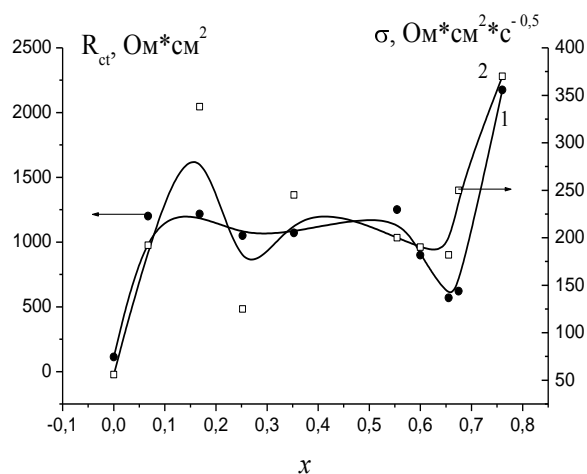


Рисунок 4.17 – Опір стадії переносу заряду (1) та коефіцієнт Варбурга (2) як функції “гостьового” літєвого навантаження дидисульфиду титану, фторованого при 573 К протягом 60 хвилин

Характерний максимум на залежності $\sigma(x)$, найімовірніше, пов’язаний з послаблюючою дією термодинамічного фактора Вагнера за рахунок притягання йонів Li^+ до аніонів фторованого господаря. Доведено важливий з практичної точки зору факт – трьохкратне зростання молярного літєвого навантаження після другого режиму фторування (60 хв., 573 К).

Крім досягнення великого значення питомої енергії, залишається проблема збільшення високої потужності. Для її вирішення нами запропонований підхід, який ґрунтується на модифікації зонного спектру катодного матеріалу лазерним опроміненням режимами, що забезпечують підвищення густини станів делокалізованих носіїв струму. Було встановлено, що лазерне опромінення досліджуваних матеріалів зменшує опір стадії перенесення заряду R_{ct} при літєвій інтеркаляції в TiS_2F_y більш як у півтори рази. Збільшення вдвічі густини

енергії лазерного опромінення на сполуки інтеркалювання з сильними окислювачами ($\text{Li}_x\text{TiS}_2\text{F}_y$) призводить до подальшого (майже втриє) падіння опору стадії перенесення заряду R_{ct} та зміни кінетичних механізмів від лінійної напівнескінченої дифузії до руху частинок в матеріалі-господарі, що підпорядковується неідеальному закону Фіка (рис. 4.18).

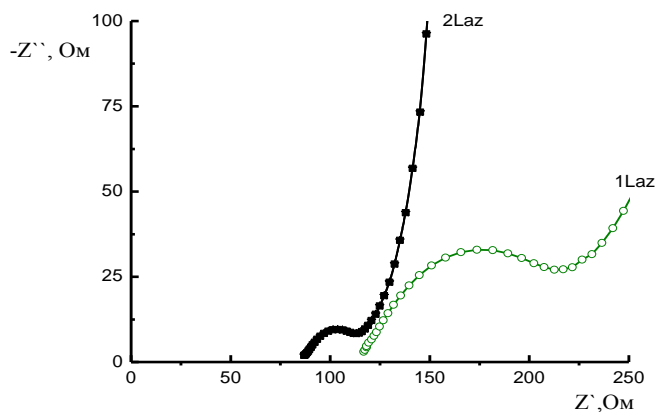


Рисунок 4.18 – Вплив ступеня енергетичної дози лазерного опромінення на вид діаграм Найквіста

Виміряна частотна ($10^{-2} - 10^4$ Гц) дисперсія ємності подвійного шару на межі розділу з електролітом (рис. 4.19) показує її зростання в цьому випадку практично в півтори рази в низькочастотній (до 1 Гц) області та незначне зменшення у високочастотній.

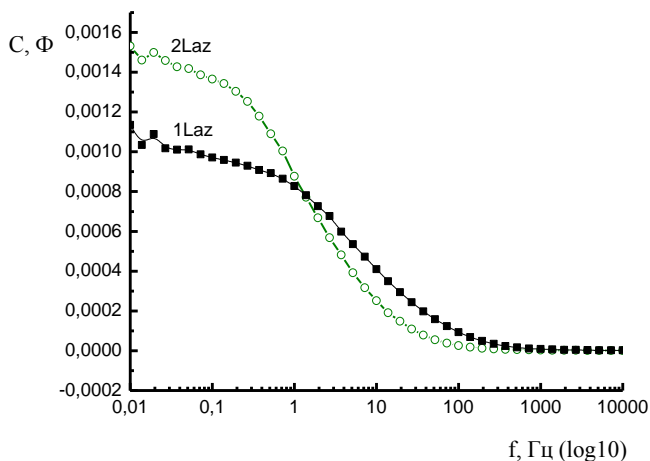


Рисунок 4.19 – Вплив ступеня енергетичної дози лазерного опромінення на частотну залежність ємності ПЕШ межі розділу $\text{Li}_x\text{TiS}_2\text{F}_x$ з електролітом

Важливим є використання дисульфиду титану в якості господаря для отримання композиту з подальшим застосуванням його як катодного матеріалу в ЛДС. Робочий електрод для електрохімічних комірок виготовлявся у вигляді прямокутника з нікелевої сітки розмірами $10 \times 5 \times 0,3$ мм, на яку наносився тонкий шар суміші (~ 100 мкм), яка складалась з 75 % досліджуваної речовини (композити TiS_2/C ,

отримані механохімічним методом з різним вмістом НВМ та ультразвуковим диспергуванням в ацетонітрилі), 15 % ацетиленової сажі (струмопровідна добавка) та 10 % зв'язуючого агента, розчиненого в ацетоні (фторопластовий порошок). Для досягнення пастоподібної консистенції до отриманої суміші додавався ацетон. Катод та анод (літєва фольга) поміщались в скляний бокс з 1 М розчином LiBF_4 у γ -бутиролактоні, який забезпечував одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод/катодної пари в процесі всієї роботи комірки. Формування електрохімічної комірки проводились в сухому рукавичному боксі, у атмосфері аргону в присутності P_2O_5 .

Розрядні криві отримувалися при гальваностатичному розряді електрохімічних комірок при розрядному струмі 0,3С в інтервалі потенціалів 3–0 В на установці TIONiT P2.00-xx із застосуванням програмного забезпечення для керування електрохімічними процесами та обробки даних "Multicycle 2.0x".

Як видно з рис. 4.20, на розрядних кривих спостерігаються два плато при потенціалах 1,8 В та 0,7 В, які цілком ймовірно, відображають інтеркаляцію йонів Li^+ в октаедричні позиції дисульфід титану з утворенням Li_xTiS_2 [202] і переходом Ti^{4+} до Ti^{3+} та подальше входження інтеркалянта у тетраедричні позиції Li_xTiS_2 з відновленням Ti^{3+} до Ti^{2+} . Хід розрядних кривих для композитів в інтервалі потенціалів 1,8–0,7 В та нижчих за 0,7 В свідчить про наявність ємності, пов'язаної з поляризацією ПЕШ [203], що зумовлено, в першу чергу, структурою та морфологічними особливостями отриманого матеріалу. На перший погляд, чим більшою є питома площа поверхні НВМ, тим на вищу питому ємність слід було б очікувати. Проте, зазвичай, виміряна ємність не має лінійного зв'язку із питомою площею поверхні електродного матеріалу, оскільки нанопори з малим діаметром недоступні йонам електроліту. Тому площа поверхні цих нанопор не вносить вкладу в загальну ємність ПЕШ електродного матеріалу [203]. Оскільки в склад композитів входить ізотермічно витриманий при 673 К НВМ, який характеризується більшою кількістю мікропор, що істотно впливає на збільшення питомої площі поверхні та

об'єму мезопор, які служать транспортними каналами для руху заряджених частинок, то можна стверджувати, що у значення питомої ємності електрохімічних комірок, електродним матеріалом в яких є композит TiS_2/C , вносять свій вклад як оборотні окислювально-відновні процеси, так і заряд/розряд ПЕШ.

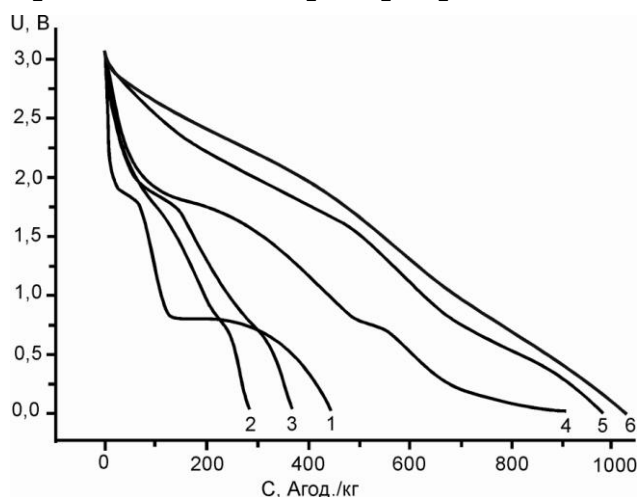


Рисунок 4.20 – Розрядні криві під час першого циклу при розрядному струмі 0,3С для ЛДС з катодними матеріалами: 1 – TiS_2 , 2 – $TiS_2/C=20/80$, 3 – $TiS_2/C=80/20$, 4 – $TiS_2/C=50/50$, 5 – лазерно опроміненого $TiS_2/C=50/50$, 6 – $TiS_2/C=50/50$, отриманого ультразвуковим диспергуванням

Для композитів, підданих дії лазерного опромінення та ультразвуку (рис. 4.20, криві 5, 6) властиве збільшення питомої ємності, що, ймовірно, пов'язано зі збільшенням кількості транспортних каналів у НВМ, ініційованих лазерним опроміненням та ультразвуком.

Із отриманих даних встановлено, що найвищими питомими характеристиками володіють ЛДС, сформовані на основі лазерно опроміненого композиту $TiS_2/C=50/50$ та композиту, отриманого ультразвуковим диспергуванням в ацетонітрилі (табл. 4.4), питома ємність яких майже у чотири рази більша за питому ємність ЛДС, сформованого на основі чистого дисульфиду титану.

Таблиця 4.4 – Розрядні характеристики ЛДС на основі композиту TiS_2/C

№ п/п	Матеріал	Питома ємність C , А·год./кг	Питома енергія E , Вт·год./кг
1	TiS_2	155	233
2	$TiS_2/C=20/80$	215	387
3	$TiS_2/C=80/20$	245	441
4	$TiS_2/C=50/50$	490	882
5	лаз. опр. $TiS_2/C=50/50$	587	1057
6	$TiS_2/C=50/50$, ультразв. в ацетон.	596	1073

Як видно з рис. 4.21, на якому представлено ЦВА ЛДС, електродним матеріалом в якому є композит $\text{TiS}_2/\text{C}=50/50$, під час 1, 2 і 10 циклів в діапазоні напруги 0–3 В з швидкістю сканування 1 мВ/с, під час першого циклу спостерігаються дві пари піків: катодні (0,5 та 1,6 В) та анодні (2 і 2,5 В), які є результатом реакцій інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію в композит. Інтенсивний катодний пік при 1,6 В, ймовірно, пов'язаний з входженням йонів Li^+ в октаедричні позиції дисульфиду титану з утворенням Li_xTiS_2 , а достатньо виражений анодний пік при 2,5 В – з відновленням структури дисульфиду титану. Слід зазначити, що катодний пік при 1,6 В після першого циклу зсувається в бік більшого потенціалу (1,7 В) та, практично, не зсувається після другого циклу, в той час як потенціали анодних піків залишаються незмінними протягом всіх циклів. Це свідчить про те, що композит має здатність підтримувати оборотні фарадеївські процеси. Поряд з цим інтенсивність як катодного, так і анодного піків слабшає з циклюванням, що свідчить про часткову оборотність фарадеївських процесів. Крім цього форма ЦВА, у загальному, близька до прямокутної, що є характерним для ємності ПЕШ і відповідає нефарадеївській оборотній адсорбції йонів літію на поверхні композиту [205].

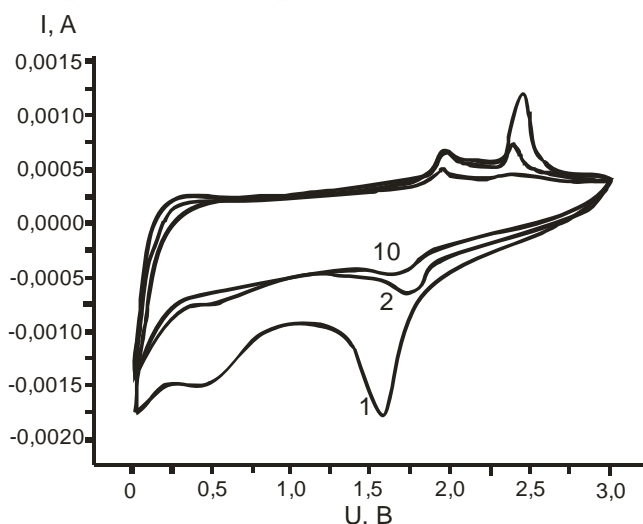


Рисунок 4.21 – Циклічні вольтамперограми при швидкості сканування 1 мВ/с для композиту $\text{TiS}_2/\text{C}=50/50$ (під час 1, 2 і 10 циклів)

Як видно з рис. 4.22, питома ємність для лазерно опроміненого $\text{TiS}_2/\text{C}=50/50$, досягнувши під час першого циклу максимального значення (587 А·год./кг), поступово зменшується, і стабілізується після п'ятого циклу на рівні ~ 460 А·год./кг, а для композиту TiS_2/C , отриманого ультразвуковим диспергуванням, стабільне значення

питомої ємності становить 525 А·год./кг, що перевищує дані (340 А·год./кг), отримані авторами [179] при використанні композитів TiS_2 /вуглецеві нанотрубки.

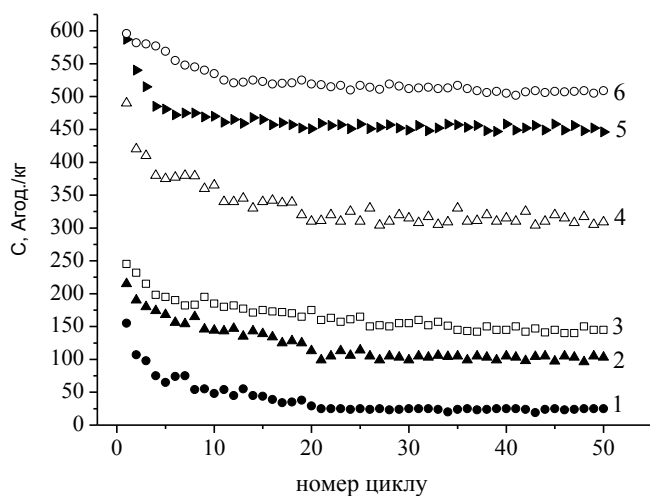


Рисунок 4.22 – Залежність питомої ємності від циклювання при густині струму 0,3С для: 1 – TiS_2 , 2 – $\text{TiS}_2/\text{C}=20/80$, 3 – $\text{TiS}_2/\text{C}=80/20$, 4 – $\text{TiS}_2/\text{C}=50/50$, 5 – лазерно опроміненого $\text{TiS}_2/\text{C}=50/50$, 6 – $\text{TiS}_2/\text{C}=50/50$, підданого дії ультразвуку

Відповідно, питома енергія під час першого циклу становить 1057 та 1073 Вт·год./кг, що майже у п'ять разів перевищує дане значення для чистого дисульфиду титану. Такі високі питомі ємнісні і енергетичні характеристики зумовлені оптимальним вмістом компонент, що утворюють електрично зв'язану наноструктуру [179, 206, 207] та вдало підібраними режимами їх модифікації. Крім того, наявність в композиті НВМ різко підвищує електропровідність. Таким чином у підвищенні питомих ємнісних та енергетичних характеристик композиту важливу роль відіграє синергетичний ефект впорядкування структури після механохімічного змішування компонент та дії лазерного опромінення чи ультразвуку.

З метою дослідження електрохімічних характеристик енергозберігаючих пристроїв були сформовані гібридні комірки, позитивними електродами в яких були композити $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$, отримані ультразвуковим диспергуванням у воді і ацетонітрилі та механохімічним методом після дії на них лазерного опромінення, а негативними – НВМ, поміщені в 33 % розчин КОН. Маса суміші для позитивного і негативного електроду становила 75 мг і 150 мг відповідно.

На розрядних кривих досліджуваних систем (рис. 4.23), знятих при струмах 10, 20 та 50 мА, спостерігаються плато, що відповідають за проходження швидких оборотних окисно-відновних процесів, причому для композитів, отриманих ультразвуковим диспергуванням, такі процеси відбуваються при двох потенціалах (~ 0,85 та 0,4 В), тоді як для композиту, отриманого механохімічним методом, спостерігається тільки одне плато при ~ 0,87 В, а форма їх розрядних кривих стає більш подібною до прямої, притаманної ємнісному характеру накопичення заряду.

Як видно з табл. 4.5, високими значеннями питомої ємності при струмі розряду 0,01 А характеризуються ГК, електродними матеріалами яких є композити $\text{TiS}_2/\text{C}=50/50$, піддані дії лазерного випромінювання та ультразвуковій обробці в ацетонітрилі (271 та 276 Ф/г відповідно при струмі розряду 0,01 А), при цьому значення питомої енергії становить 24 та 25 Вт-год./кг. Зі зростанням розрядного струму до 0,05 А, значення розрядної питомої ємності падає в ~1,4 рази, при цьому потужність зростає в 5 раз.

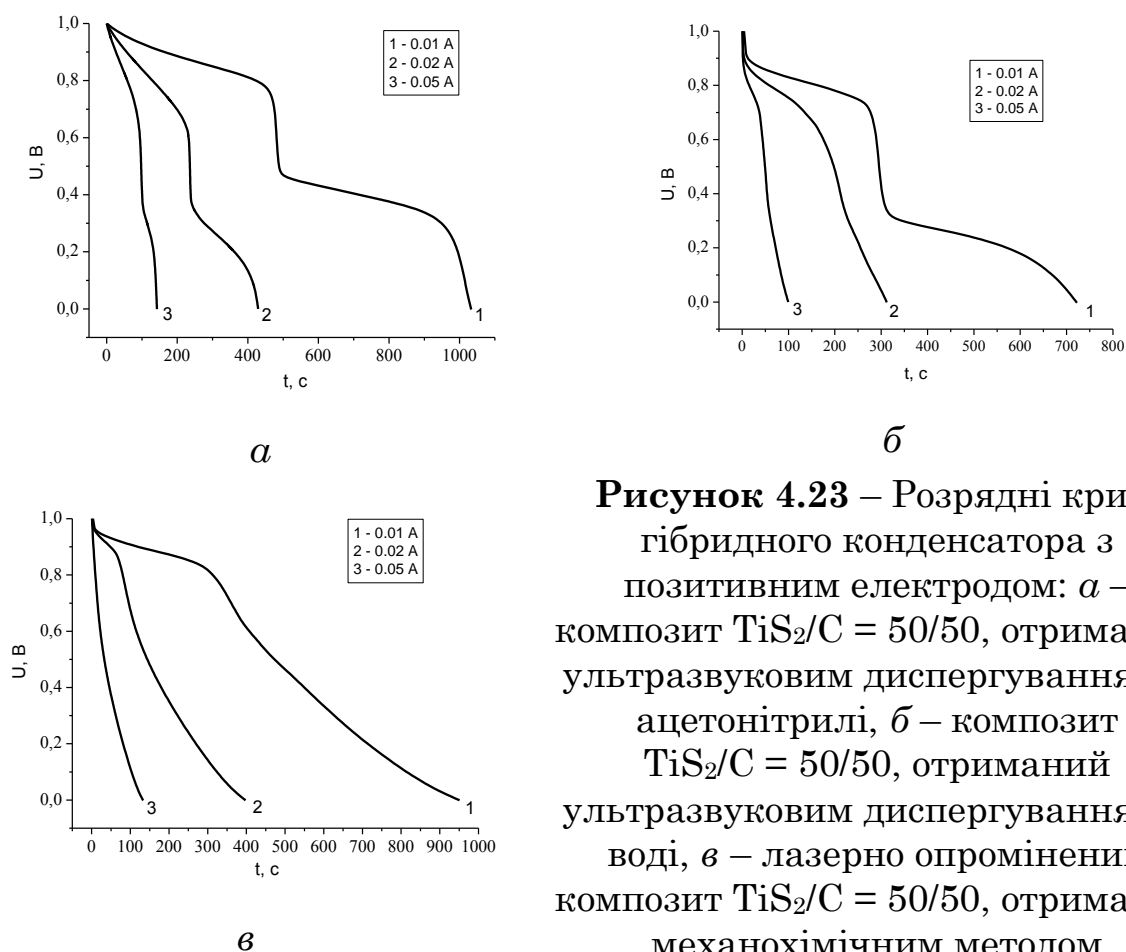


Рисунок 4.23 – Розрядні криві гібридного конденсатора з позитивним електродом: *а* – композит $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$, отриманий ультразвуковим диспергуванням у ацетонітрилі, *б* – композит $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$, отриманий ультразвуковим диспергуванням у воді, *в* – лазерно опромінений композит $\text{TiS}_2/\text{C} = 50/50$, отриманий механохімічним методом

**Таблиця 4.5 – Питомі характеристики ГК на основі композиту
TiS₂/C**

I _p , А Матеріал	Питома ємність C, Ф/Г			Питома енергія E, Вт·год./кг			Питома потужність P, Вт/кг		
	0,01	0,02	0,05	0,01	0,02	0,05	0,01	0,02	0,05
TiS ₂ /C=50/50, ацетонітрил	276	229	191	25	20	17	84	169	428
TiS ₂ /C=50/50, вода	214	185	147	19	16	13	95	189	466
TiS ₂ /C=50/50, мех.-хім. суміш, ЛО	271	229	189	24	20	17	91	182	453

Таким чином, ультразвукове диспергування та лазерне опромінення, як методи отримання та модифікації композитів, що приводять до покращення питомих характеристик ГК, створених на їх основі, є перспективними методами для подальшого їх практичного застосування.

РОЗДІЛ 5

ДИСУЛЬФІД МОЛІБДЕНУ ТА КОМПОЗИТ MoS₂/C.

СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

§ 5.1. Структура композитів MoS₂/C

В умовах, коли аніон легко поляризується, а катіон володіє сильними поляризуючими властивостями, у сполуках типу MeS₂ (Me – перехідний метал) утворюються шаруваті структури, які характеризуються тим, що шар атомів катіона розташовується між двома шарами атомів аніона, в результаті чого утворюються пакети з потрійних шарів. Зв'язки всередині потрійних шарів значно сильніші, ніж між двома тришаровими пакетами. Зокрема, дисульфід молібдену є представником саме такого типу шаруватих структур, в якому йони S²⁻ володіють великими радіусами (18,2 нм), а, отже, і легкою здатністю поляризуватися, тоді як йон Mo⁴⁺, який має йонний радіус 6,5 нм, є сильно поляризуючим йоном [208]. Кристалічна структура MoS₂ вивчалась нами шляхом X-променевого дифрактометричного аналізу.

На рис. 5.1 зображено фрагмент кристалічної ґратки MoS₂ розміром 20×20×3 елементарних комірок, вигляд з напрямку (100), і, очевидно, саме таким чином орієнтована переважна більшість кристаликів на зразкотримачі, тобто [111] є напрямком текстури.

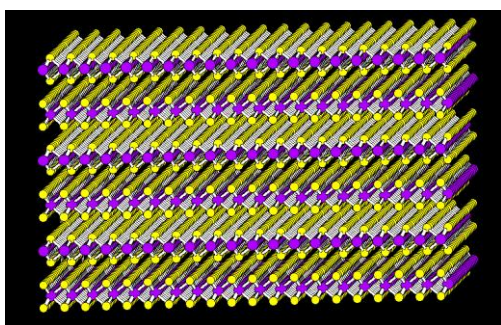


Рисунок 5.1 – Фрагмент кристалічної ґратки MoS₂

Для коректного аналізу експериментальної дифрактограми використовувалася модель текстури Марча-Далласа [210], яка описується формулою:

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

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

- $\tau < 1$ – кристали пластинчасті ($T_{\parallel} > T_{\perp}$);
- $\tau = 1$ – система розупорядкована ($T_{\parallel} = T_{\perp}$);
- $\tau > 1$ – кристали голчасті ($T_{\parallel} < T_{\perp}$).

Використовуючи дану модель в програмі PowderCell шляхом наближення, обчислено значення параметра τ , яке становить 0,63, тобто кристалики MoS_2 є пластинчасті, що підтверджує СЕМ-зображення дисульфїду молібдену (рис. 5.2) та параметри ґратки ($a = 0,3163$ нм, $c = 1,22948$ нм).

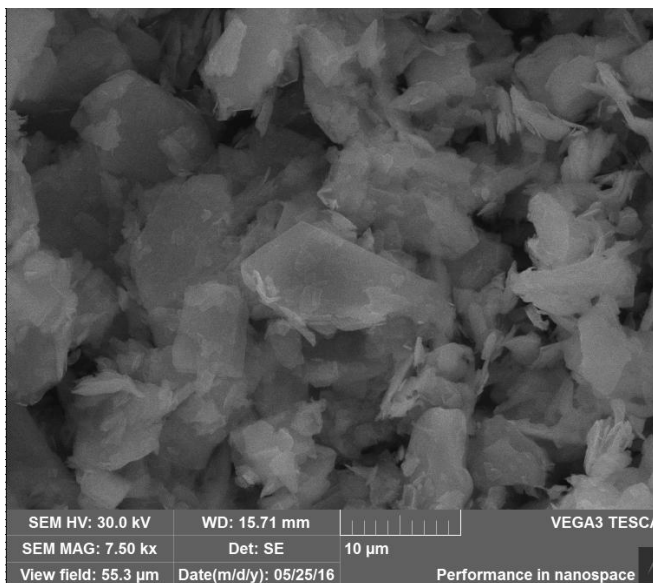


Рисунок 5.2 – СЕМ-зображення дисульфїду молібдену

Виходячи із складного фону на X-променевих дифрактограмах і неможливості його коректного наближення в програмі PowderCell, нами також використовувалася програма FullProf, яка дає можливість задавати фон різними способами. На рис. 5.3 представлено результати наближення експериментальних дифрактограм даною програмою у випадку чистого MoS_2 із врахуванням текстури за моделлю Марча-Далласа (а) та без її врахування (б).

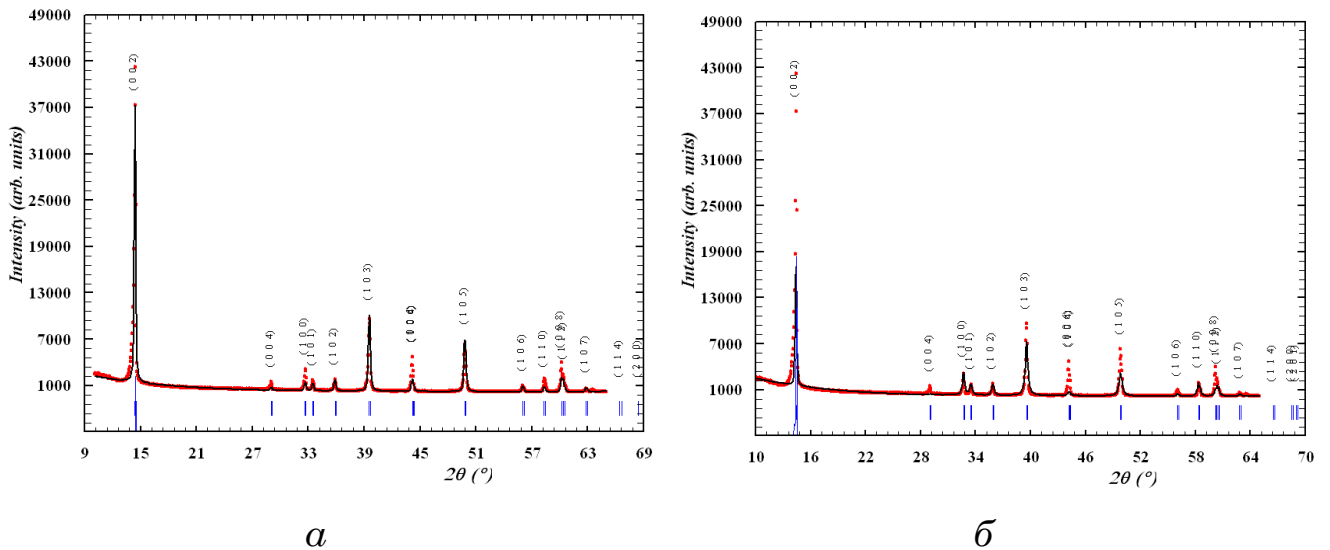


Рисунок 5.3 – Наближення експериментальних дифрактограм програмою FullProf для вихідного MoS_2 із врахуванням (а) текстури за моделлю Марча-Далласа та без її врахування (б)

Крім вихідного MoS_2 було синтезовано темплатним методом хімічну сполуку, X-променева дифрактограма якої (рис. 5.4) свідчить про отримання MoS_2 гексагональної сингонії (просторова група $R\bar{6}3/mmc$, параметри елементарної комірки $a = 0,31631$ нм, $c = 1,22097$ нм, $\gamma = 120^\circ$); співвідношення піків площин та відповідні їм кути наведено в табл. 5.1.

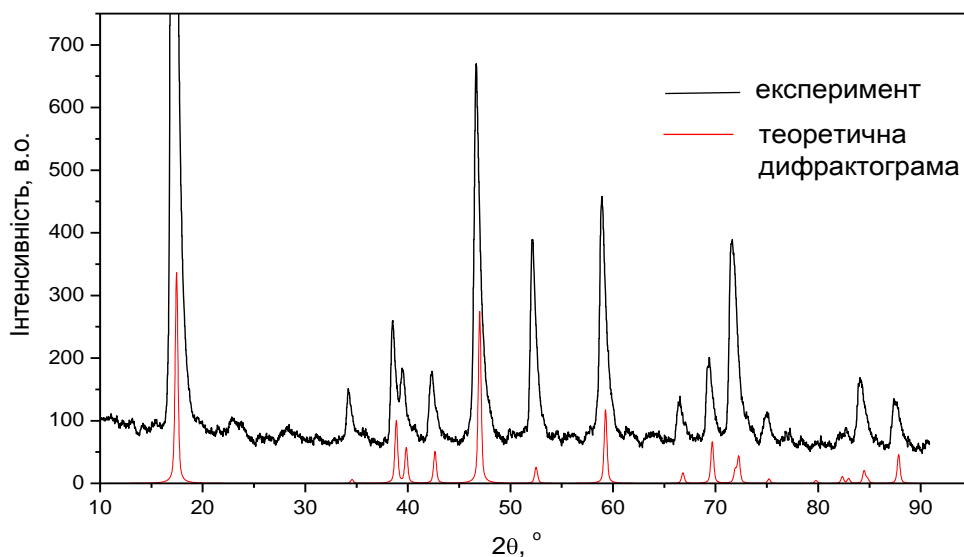


Рисунок 5.4 – X-променева дифрактограма MoS_2 , отриманого темплатним синтезом

Таблиця 5.1 – Дані з X-променевої дифрактограми MoS₂, отриманого темплатним синтезом

2 θ , °	I/I_0	$h\ k\ l$
17,2668	99.9	0 0 2
34,2072	5.1	0 0 4
39,4882	6.9	1 0 1
42,2972	7.5	1 0 2
46,6494	37.1	1 0 3
52,1086	19.5	1 0 4
58,8838	23.0	1 0 5
66,4308	4.2	1 0 6
69,2766	7.6	1 1 1
71,4810	19.0	1 1 2
74,8618	2.8	1 1 3
84,0256	6.2	2 0 2
87,7369	4.8	2 0 3

Як видно з рис. 5.5, поверхня отриманого дисульфїду молїбдену являє собою агломерованї наночастинки з діаметром 25-50 нм.

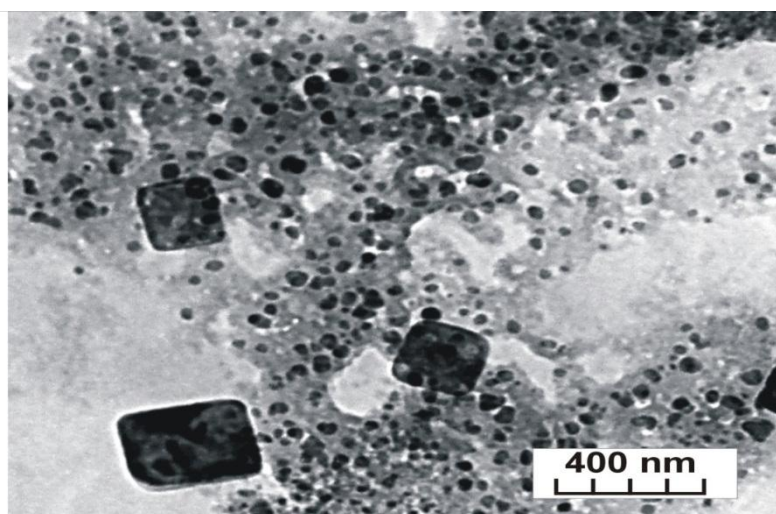
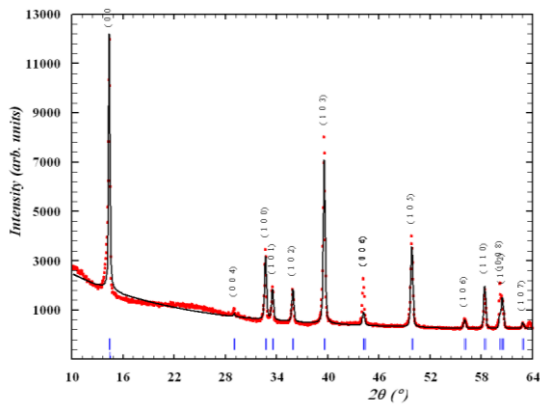
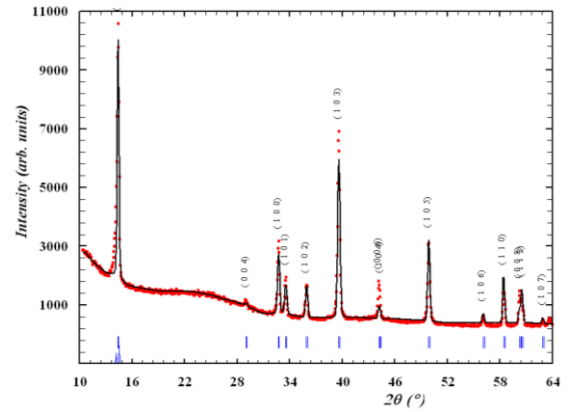


Рисунок 5.5 –
Мікрофотографія поверхні
MoS₂, отриманого
темплатним синтезом

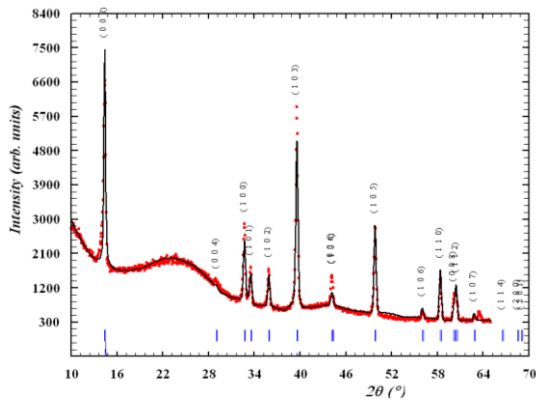
На дифрактограмі композитів MoS₂/C (рис. 5.6), отриманих механохімічним способом, присутні всі характерні піки кристалічної структури 2H-MoS₂, а зі збільшенням вмісту НВМ їх інтенсивність спадає. Проте при кутах 16–30° спостерігається відповідальне за вуглець аморфне гало, інтенсивність якого зі збільшенням кількості вуглецю зростає.



a



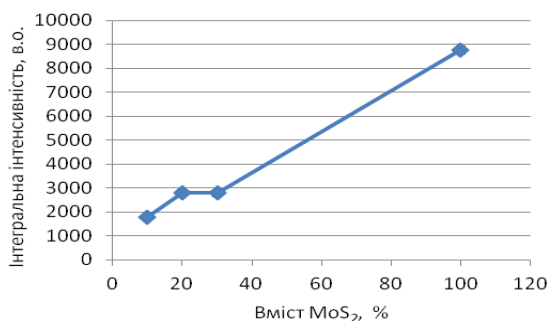
б



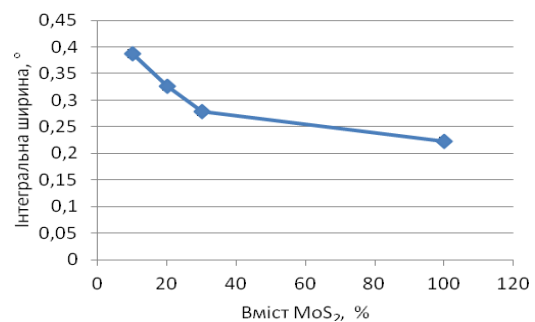
в

Рисунок 5.6 – Наближення експериментальних дифрактограм програмою FullProf: для композитів MoS₂/C з вмістом НВМ 70, 80 та 90 % (*a–в* відповідно)

Інтегральна інтенсивність рефлексу (002) із збільшенням вмісту вуглецю зменшується (рис. 4.8), причиною чого є зміни законів згасання X-променів при входженні в ґратку дисульфиду молібдену атомів вуглецю, а його інтегральна ширина – зростає, що пов'язано з різним ступенем деформації ґратки у різних місцях.



a



б

Рисунок 5.7 – Залежність інтегральної інтенсивності (*a*) та інтегральної ширини (*б*) рефлексу (002) композитів MoS₂/C

Як видно з рис. 5.8, наявність НВМ у композитах приводить до зменшення параметра ґратки a і до зростання параметру c композитів MoS_2/C , обчислених методом Рітвельда. Це свідчить про те, що зі зростанням кількості вуглецю відстань між потрійними шарами S-Mo-S збільшується, а сама структура зазнає внутрішніх напруг.

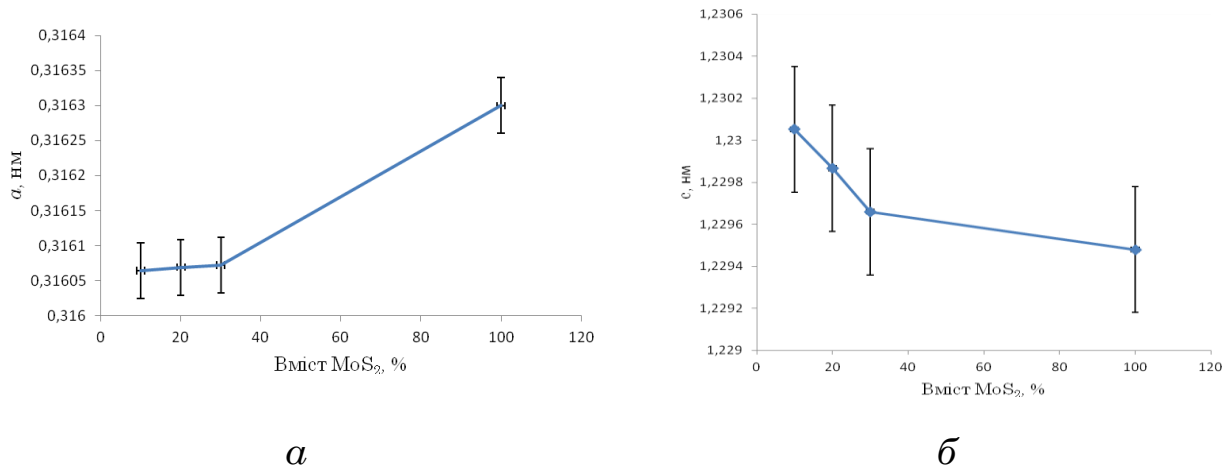


Рисунок 5.8 – Параметри ґратки композитів MoS_2/C
(a – для параметру a ; b – для параметру c)

SEM-зображення композиту $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$ (рис. 5.9) свідчать про збереження пластинчастої структури дисульфідом молібдену після його механохімічного змішування з НВМ, яке приводить до зменшення розмірів кристаликів.

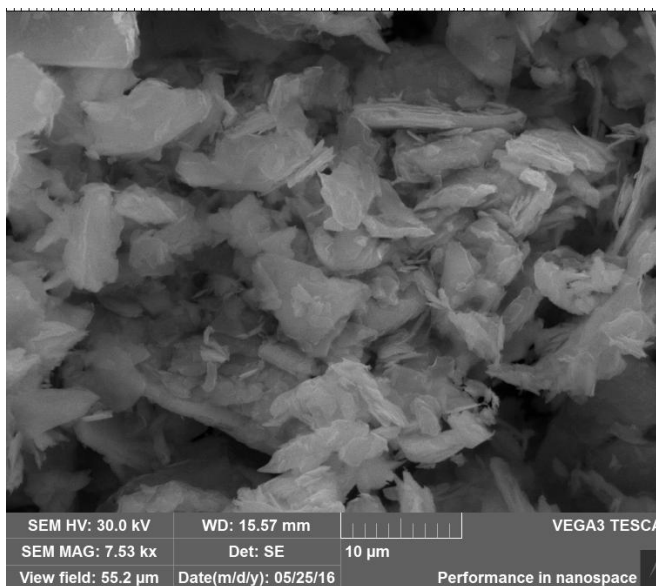


Рисунок 5.9 –
SEM-зображення композиту
 $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$

Сумісна дія лазерного опромінення та ультразвуку на отримані композити (рис. 5.10, криві 1 та 2) приводить до зменшення кількості

рефлексів на X-променевої дифрактограмі, проте основні піки, характерні кристалічній структурі 2H-MoS₂, присутні. Крім того, в області кутів 18–30 ° спостерігається аморфне гало, що відповідає за присутність у композитах НВМ. Цікавим є той факт, що ультразвукове диспергування та гідротермальний метод (рис. 5.10, криві 2 та 3) приводять до зростання інтенсивності піків (100) та (110) і до зменшення інтенсивності піків (103) та (002). Така картина, як стверджують автори [211–213], притаманна нанодисперсному стану речовини. Для композиту MoS₂/C, отриманого гідротермальним методом з поєднанням дії ультразвуку (рис. 5.10, крива 3), пік (002) взагалі не спостерігається, що, згідно з [214], свідчить про формування графеноподібного матеріалу, в якому відсутні зв'язки між окремими шарами MoS₂.

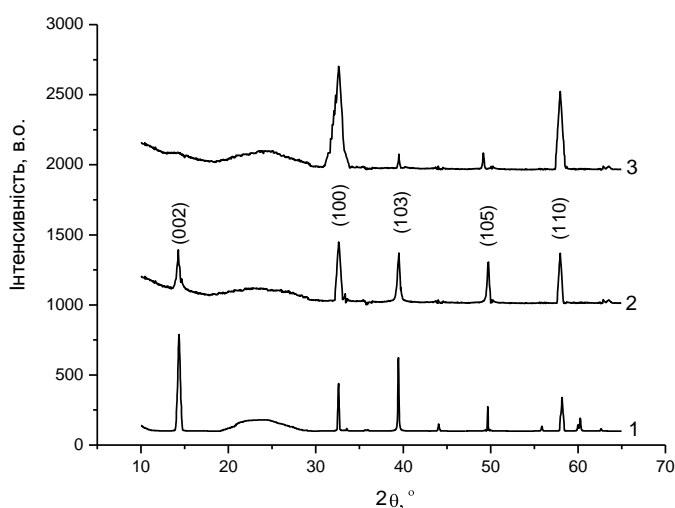
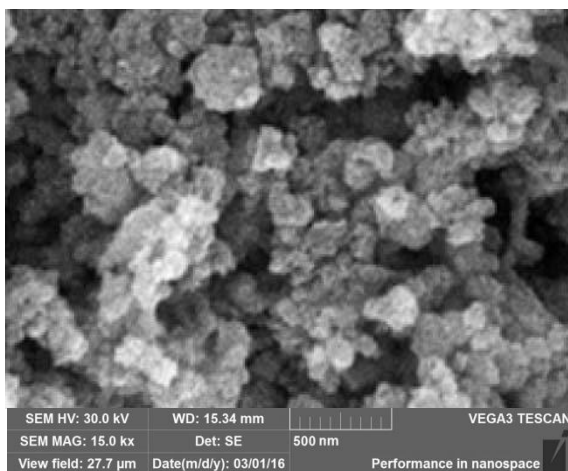
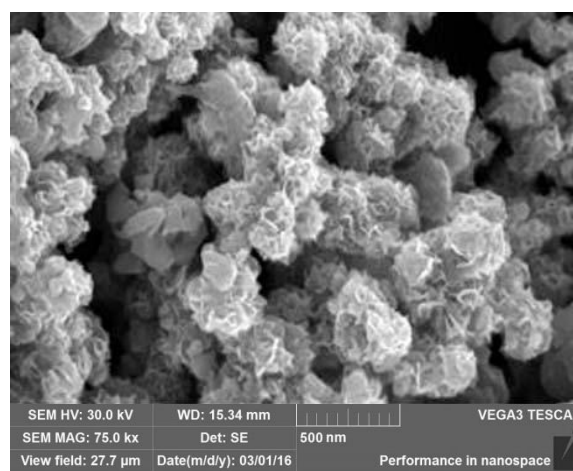


Рисунок 5.10 –
X-променева дифрактограма композиту MoS₂/C=30/70: 1 – лазерно опроміненого, 2 – отриманого ультразвуковим диспергуванням, 3 – отриманого поєднанням гідротермальної методики з ультразвуковим диспергуванням

Такі припущення підтверджуються СЕМ-зображеннями композитів MoS₂/C, отриманих ультразвуковим диспергуванням (рис. 5.11 а) та поєднанням гідротермального синтезу з дією ультразвуку (рис. 5.11 б), з яких видно, що дані методи синтезу композиту приводять до різної морфології поверхні. Композит MoS₂/C, отриманий ультразвуковим диспергуванням в ацетонітрилі, являє собою сукупність агломерованих сфероподібних наночастинок, в утворенні яких важливу роль відіграє кавітація та розчинник, молекули якого, збільшуючи міжшарові відстані дисульфиду молібдену, приводять до ослаблення взаємодії між шарами та до утворення наночастинок.



a



б

Рисунок 5.11 – СЕМ-зображення поверхні композиту MoS_2/C , отриманого: *a* – ультразвуковим диспергуванням в ацетонітрилі, *б* – поєднанням гідротермального синтезу з дією ультразвуку

Як видно з рис. 5.11 б, гідротермальний метод у поєднанні з дією ультразвуку дозволив отримати матеріал у вигляді сукупності квіткоподібних наночастинок, що вказує на пористу структуру даного матеріалу. Відстані між шарами нанолістів квіткоподібних наночасток можуть служити транспортними каналами для йонів електроліту а також збільшують питому площу поверхні композиту. Крім того, така структура підвищує стабільність отриманого матеріалу [143].

Структурно-адсорбційні характеристики, що оцінювалися згідно DFT [125], вказують на те, що питома площа композиту, отриманого поєднанням гідротермального синтезу з дією ультразвуку, становить $556 \text{ м}^2/\text{г}$, що майже у 2 рази більше за питому площу поверхні композиту, отриманого ультразвуковим диспергуванням і більше ніж у сім раз перевищує дане значення для композиту MoS_2/C , отриманого механохімічним методом.

§ 5.2. Мікро-КРС композитів дисульфід молібдену / нанопористий вуглець

Оскільки MoS_2 належить до просторової групи $R\bar{6}3/mmc$ (точкова група $D6h$), з елементарною коміркою, що складається з двох атомів Mo в позиціях з точковою групою $D3h$, і чотирьох атомів S в позиціях з

точковою групою C_{3v} [215], піки інтенсивності комбінаційних спектрів кристалічного MoS_2 відрізняються від таких же максимумів для малошарових дисульфідів молібдену [216], навіть, якщо вони виходять від подібних коливальних мод. Відомо [217], що основними особливостями спектру КРС більшості вивчених дисульфідів молібдену є наявність чотирьох мод, а саме, E_{2g}^2 (32 см^{-1}), E_{1g} (286 см^{-1}), E_{2g}^1 (383 см^{-1}), A_{1g} (408 см^{-1}). A_{1g} мода відповідає позаплощинним коливанням атомів сірки по відношенню до площини (001), це так звані «out of plane» коливання (рис. 5.12), тоді як інші три моди відповідають коливанням атомів молібдену і сірки у базисній площині – «in plane» коливання [218].

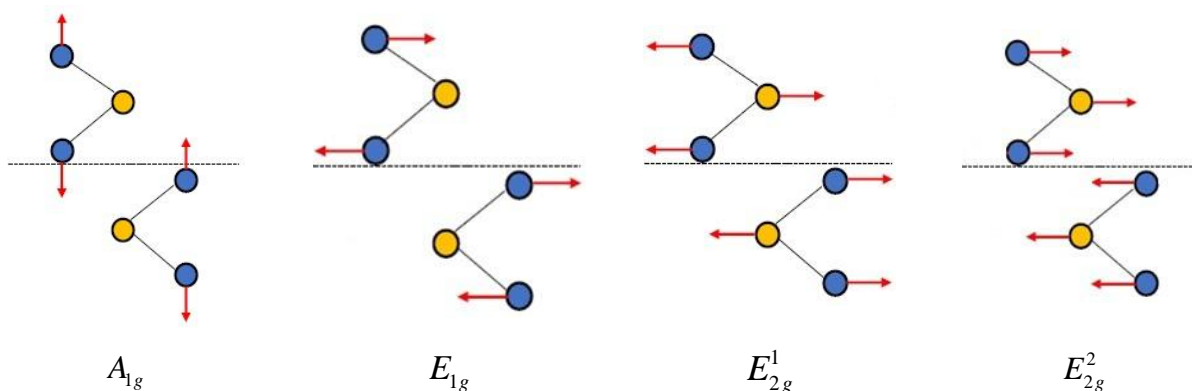


Рисунок 5.12 – Вектор зміщення атомів Mo (●) та S (●) у кристалі MoS_2 , що відповідає A_{1g} , E_{1g} , E_{2g}^1 , E_{2g}^2 фононным модам, які є активними в спектрах мікро-КРС першого порядку при зворотному розсіянні в напрямку [100]

Спектр мікро-КРС вихідного дисульфиду молібдену (рис. 5.13) характеризується наявністю двох явно виражених максимумів, що відносяться відповідно до E_{2g}^1 (381 см^{-1}) та A_{1g} (407 см^{-1}) мод та менш вираженим максимумом – E_{1g} (284 см^{-1}) мода. Частотне положення, півширина, відношення інтенсивностей та різниця спектральних положень цих смуг дозволяє отримати інформацію про структурну досконалість шаруватого кристалу MoS_2 та кількість шарів структури. Із зменшенням кількості шарів від об'ємного до одношарового (три атомні шари S–Mo–S кристалу MoS_2) змінюються частотні положення

A_{1g} та E_{2g}^1 смуг та спектральна відстань між ними [219]. А саме, E_{2g}^1 смуга зміщується у високочастотну область приблизно на 2 см^{-1} (значення для об'ємного MoS_2 становить $\sim 383 \text{ см}^{-1}$), тоді як A_{1g} смуга (значення для об'ємного MoS_2 становить $\sim 408 \text{ см}^{-1}$) – у низькочастотну область на $\sim 4 \text{ см}^{-1}$, а відповідна відстань між ними зменшується від 25 см^{-1} до 19 см^{-1} [219].

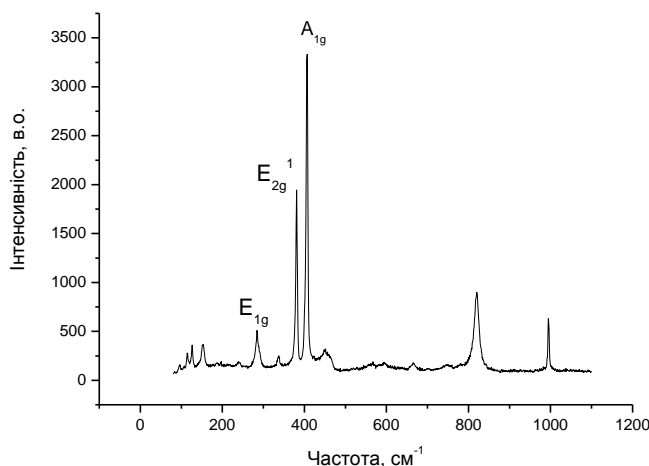


Рисунок 5.13 – Спектр КРС MoS_2

У нашому випадку мають місце невеликі зміщення частотних положень цих смуг в низькочастотну область (табл. 5.2), а відстань між смугами становить 26 см^{-1} , що, як стверджують автори [219], спостерігається за наявності внутрішніх напружень у кристалі. Таким чином основні характеристики E_{2g}^1 і A_{1g} смуг та відношення їх інтенсивностей відповідають об'ємному кристалу 2H-MoS_2 , відхилення яких від характеристик для ідеального кристалу дисульфиду молібдену може бути спричинене наявністю внутрішніх напружень та структурним розупорядкуванням.

Таблиця 5.2 – Положення максимумів мікро-КРС MoS_2

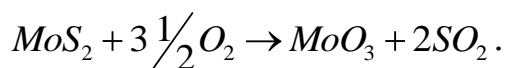
Мода	E_{2g}^1	E_{1g}	E_{2g}^1	A_{1g}	E_{1u}^2 A_{2u}	$2A_{1g}$	A_{1g} B_{1g}
Частота, см^{-1}	153	284	381	407	452	820	995

Крім того, зареєстровано низькочастотну E_{1g} моду – смугу слабкої інтенсивності при $\sim 286 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5.13.) Низьку інтенсивність останньої

пов'язують з поляризаційними ефектами [218], так як E_{1g} мода є забороненою для s -поляризованого світла, що падає на поверхню кристалу MoS_2 (вектор напруженості електричного поля E перпендикулярний до вісі c кристалу). У той же час для p -поляризованого світла найбільш інтенсивною є E_{1g} мода.

У табл. 5.2 наведено положення наявних максимумів мікро-КРС для досліджуваного матеріалу при використанні збуджуючого лазера з довжиною хвилі 514,5 нм та потужністю 100 мВт.

Як бачимо, така достатньо висока потужність лазера (100 мВт) дозволяє виявити нові групи смуг при 995 та 820 cm^{-1} . Ці смуги, ймовірно, представляють коливні енергетичні стани MoO_3 [218], що вказують на індуковане високою потужністю лазера окислення, зокрема, згідно такої реакції:



Наявність асиметричного максимуму при 452 cm^{-1} автори [220] пояснюють як суперпозицію процесів другого порядку, а саме, поздовжнє акустичне розсіяння фононів (мода E_{1u}^2) та резонансний ефект (мода A_{2u}). Цей максимум також можна пов'язати з наявністю у зразку включень MoO_2 [221].

Механохімічне змішування дисульфиду молібдену з НВМ призводить, як показує X-променевий дифрактометричний аналіз, до зміни параметрів кристалічної ґратки та виникнення механічних напружень, що, як правило, веде до зміщення частотних положень A_{1g} , E_{2g}^1 смуг та до їх уширення, в порівнянні з ідеальним кристалом, що спостерігається у нашому випадку (рис. 5.14, 5.15). Як видно з рис. 5.15, обидві смуги зміщуються в одному напрямку, або в високо-, або в низькочастотну область, причому відстань між смугами залишається приблизно сталою: $(25,1 \pm 0,1) \text{ cm}^{-1}$.

У спектрах мікро-КРС композитів MoS_2/C також реєструються дві фононні смуги слабкої інтенсивності, так звані G (“Graphitic”) і D (“Defect”) смуги при $\sim 1594 \text{ cm}^{-1}$ і 1350 cm^{-1} , поява яких зумовлена

однофононними процесами непружного розсіяння світла на валентних коливаннях sp^2 -зв'язаних атомів вуглецю та розсіянням на дефектах структури відповідно [222].

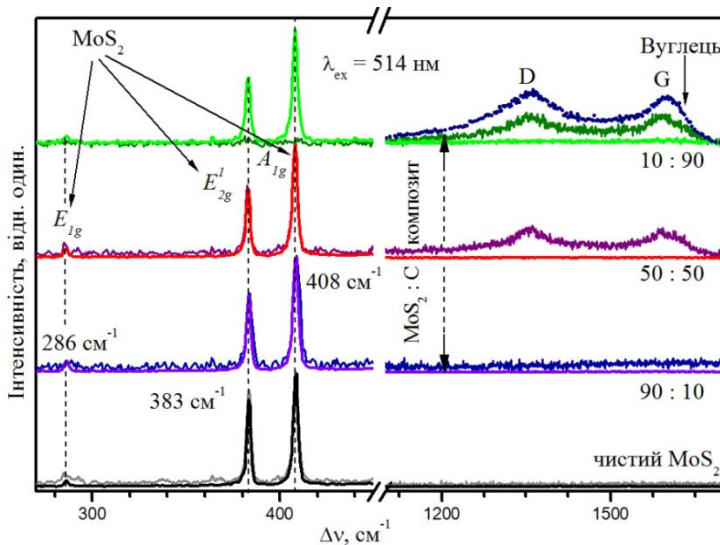
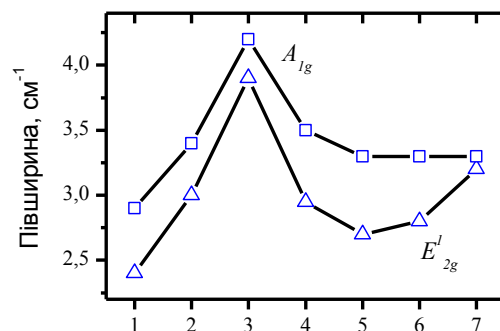
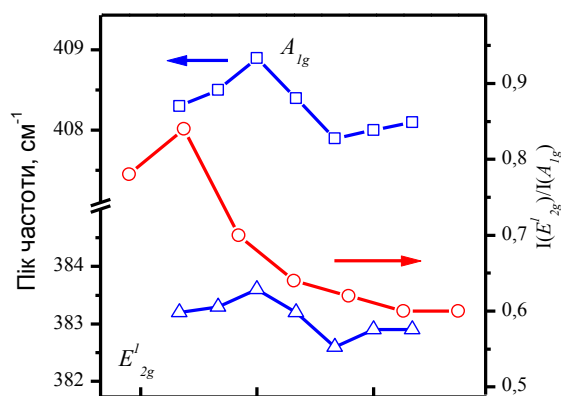


Рисунок 5.14 – Спектри мікро-КРС чистого MoS_2 та композитів MoS_2/C з різним вмістом НВМ



a

б

Рисунок 5.15 – Еволюція частотного положення E_{2g}^1 та A_{1g} смуг досліджуваних зразків: *a* – відношення їх інтенсивностей; *б* – півширина. Точки 1, 2 відповідають чистому MoS_2 ; 3-7 – композитам з вмістом НВМ: 10 % (точки 3, 4), 50 % (точки 5, 6), 90% (т. 7)

Зауважимо, що вуглецеві смуги вдається зареєструвати для композитів з відсотковим співвідношенням MoS_2/C рівним 50/50 та 10/90 (рис. 5.14); їх форма, як і для чистого вуглецевого порошку, відповідає аморфній фазі вуглецю [121].

Спектри мікро-КРС композитів MoS_2/C , підданих дії лазерного опромінення, ультразвуку та отриманого поєднанням гідротермального

синтезу з дією ультразвуку (рис. 5.16) характеризуються наявністю сигналів для мод A_{1g} , E_{2g}^1 . Як видно з табл. 5.3, лазерне опромінення приводить до зміщення максимумів обох мод у високочастотну область, що пов'язано з тепловою дією лазера [219].

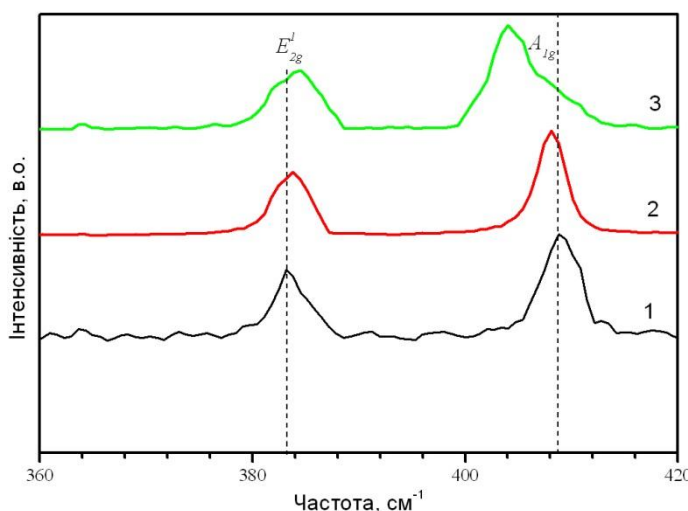


Рисунок 5.18 – Спектри мікро-КРС композитів MoS₂/C: 1 – лазерно опроміненого, 2 – отриманого ультразвуковим диспергуванням, 3 – отриманого поєднанням гідротермального синтезу з дією ультразвуку

Таблиця 5.3 – Положення мод A_{1g} і E_{2g}^1 мікро-КРС композиту MoS₂/C

Матеріал	Частота піку моди E_{2g}^1 , см ⁻¹	Частота піку моди A_{1g} , см ⁻¹
MoS ₂ /C	382,8	408
MoS ₂ /C, ЛО	383	408,9
MoS ₂ /C, ультразвук	383,5	406,5
MoS ₂ /C, гідротермальний синтез	384,5	404,1

Таким чином, зміну частоти максимумів мод A_{1g} , E_{2g}^1 можна пояснити за допомогою моделі ван-дер-ваальсового зв'язку [218]. Із збільшенням відстані між шарами дисульфиду молібдену, сили між S–S зв'язками послаблюються, що відповідає зменшенню частоти максимуму позаплощинної моди A_{1g} . Разом з цим, максимум моди E_{2g}^1 зміщується у високочастотну область, що свідчить про перехід об'ємної структури до одно- чи кількшарової і підтверджується авторами [218]. Оскільки класична модель для взаємодіючих гармонічних осциляторів, яка бере до уваги тільки слабку міжшарову взаємодію, не може

пояснити даний факт, тому слід враховувати додаткову взаємодію між шарами, яка у [223] моделюється далекодією кулонівською силою та зменшенням відстані S–Mo–S у малошарових структурах, що в нашому випадку може бути спричинено входженням атомів вуглецю у міжшаровий простір дисульфідну молибдену та дією ультразвуку.

§ 5.3. Питома електропровідність композитів MoS₂/C

Дисульфід молибдену володіє достатньо високою, у порівнянні з аналогічними шаруватими структурами, питомою електропровідністю, яка, в залежності від умов його отримання, може змінюватися більше ніж у 10⁵ раз і знаходиться в межах 10⁻¹–10⁻⁶ Ом⁻¹см⁻¹ [208]. Такий великий розкид може бути спричинений, насамперед, дефектами структури та неконтрольованими домішками. Очевидно, що на величину електропровідності впливає також і розмір зерен, збільшення якого приводить до зменшення кількості міжзеренних контактів, опір яких може бути достатньо великим. Крім того, електропровідність дисульфідну молибдену володіє надзвичайно великою кристалграфічною анізотропією. У напрямку, паралельному до шарів, питома електропровідність більша, ніж у напрямку, перпендикулярному до шарів, у 10²-10³ раз [208].

З метою визначення електропровідності досліджуваних матеріалів [224], чистий дисульфід молибдену і отримані композити MoS₂/C змішували з струмопровідною добавкою (ацетиленова сажа) у пропорції 75/25 % та наносили на нікелеву сітку розміром 0,49 см², формуючи електроди. Електропровідність досліджуваних матеріалів вивчалась за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT12.

Відомо [225] три механізми електропровідності у високочастотному діапазоні:

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

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (5.1)$$

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

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

$$\sigma(\omega) = \sigma'(0) \omega \ln \left(\frac{\gamma_{ph}}{\omega} \right), \quad (5.2)$$

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

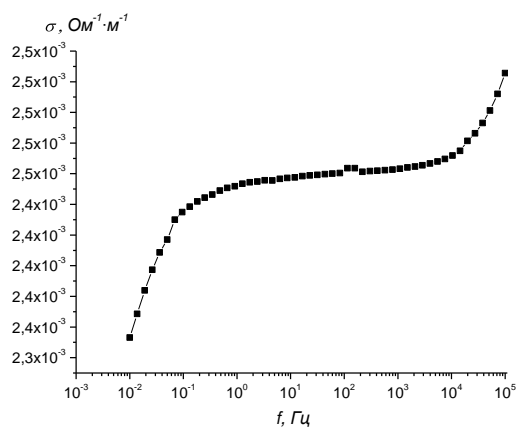
– вклад носіїв поблизу рівня Фермі. Електропровідність зростає за степеневим законом ω^n , де n описує процес перенесення заряду у неупорядкованих матеріалах і є мірою взаємодії заряджених частинок, що беруть участь у процесах поляризації та провідності. У даному випадку змінна провідність не залежить або слабо залежить від температури. Цей третій механізм, характерний для стрибкоподібного механізму провідності у розупорядкованих твердих тілах [226] згідно з

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^n \right], \quad (5.3)$$

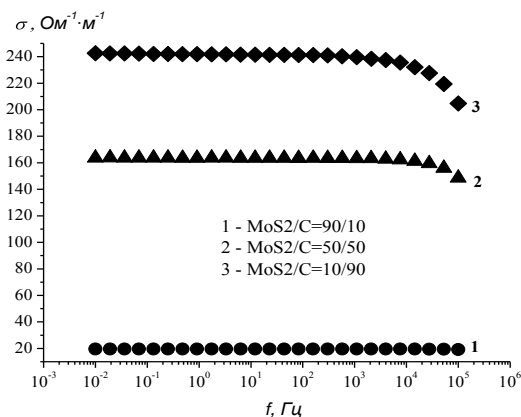
де ω_c – середня частота стрибків носіїв заряду, добре підтверджує отримані нами експериментальні результати при частотах вище 10^4 Гц (рис. 5.17 а).

У низькочастотному діапазоні (рис. 5.17 а) проявляється вплив зерен, що пов'язано з неоднорідністю зразка: всередині зерен опір нижчий, ніж між ними. Добре відомо, що такі неоднорідності приводять до ефектів Максвелла-Вагнера [225], які для полікристалів можуть проявлятися внаслідок процесів поляризації у міжкристалічній області. В діапазоні частот 10^{-1} – 10^4 Гц крива залежності електропровідності від частоти для чистого дисульфиду молібдену практично виходить на плато, що, ймовірно, пов'язано з механізмом поверхневої провідності, а саме, у зв'язку з особливим розміщенням площин у пластинчастій структурі MoS_2 , текстура якого підтверджена X-променевим

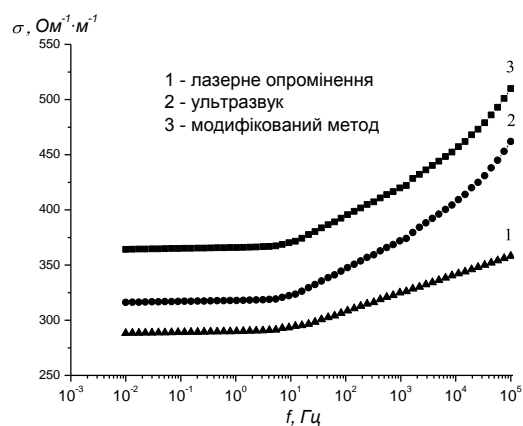
дифрактометричним аналізом, як вище зазначалось, електропровідність у паралельній до поверхні площині на декілька порядків вища, ніж у площині, перпендикулярній до поверхні.



а



б



в

Рисунок 5.17 – Частотні залежності повної електропровідності для чистого дисульфиду молібдену (а); композитів MoS₂/C (б); модифікованих композитів MoS₂/C (в)

Крім того у [227] така слабка залежність електропровідності від частоти пояснюється тим, що при низьких частотах електропровідність на постійному струмі набагато вища ніж внесок доданка $\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^n$, де значення n для MoS₂, обчислене апроксимуванням експериментальних результатів законом Джоншера (4.3), становить 0,41. У [228, 229] показано, що при частотах $< 3 \cdot 10^6$ Гц значення n знаходиться в межах 0–0,4, а провідність матеріалу зумовлена, в основному, наявністю провідних зерен, розділених менш провідними бар'єрами. Причому кожне зерно, внаслідок міграції можливого негативного заряду на його

поверхню, поводить себе як макроскопічний диполь, який взаємодіє зі своїми сусідами, що призводить до так званої низькочастотної дисперсії [229]. Зі зростанням частоти до $2 \cdot 10^9$ Гц значення n знаходиться в межах 0,5–1 [229], а провідність досліджуваного матеріалу зумовлена, в основному, стрибкоподібним механізмом провідності носіїв заряду через межі розділу зерен, або між шарами структури зразка [230], що вказує на локалізовану природу йонних позицій та електронів у кристалічній структурі MoS_2 .

Збільшення вмісту НВМ приводить до різкого зростання значення питомої електропровідності ($240 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ для композиту $\text{MoS}_2/\text{C}=10/90$) (рис. 5.17 б та рис. 5.18), завдяки високопровідному НВМ, питома електропровідність якого визначена авторами [188] становить $393,6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.

Оскільки дисульфід молібдену за нормальних умов, як правило, є напівпровідником n -типу зі стрибкоподібним механізмом провідності (обмін електронів між йонами молібдену) [225], то НВМ може бути для нього донором електронів. Як видно з розрахунків, при збільшенні кількості нанопористого вуглецю у композиті значення n зростає до 0,81, що свідчить про те, що провідність композиту зумовлена, в основному, стрибкоподібним механізмом провідності носіїв заряду. Це підтверджується також результатами роботи [231], де доведено, що кожен атом вуглецю віддає дисульфиду молібдену $0,027e$, і ці електрони локалізуються на атомах сірки. Таким чином наявність додаткових електронів покращує рух зарядів та приводить до зростання питомої електропровідності композиту.

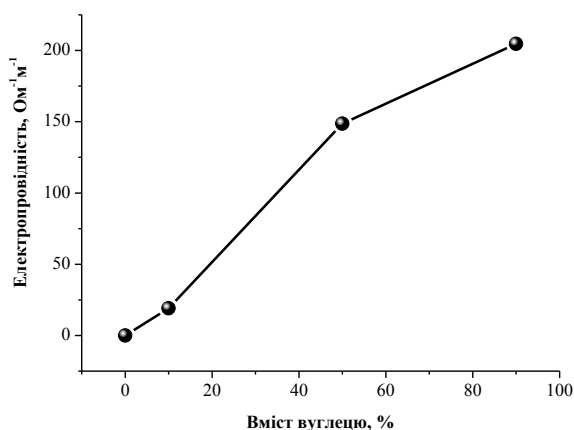


Рисунок 5.18 – Залежність питомої електропровідності композитів MoS_2/C від вмісту НВМ

Як видно з рис. 5.17 в, модифікація композитів лазерним опроміненням, ультразвуком та застосування гідротермальної методики дозволяють отримати високі значення електропровідності, причому зі зростанням частоти електрична провідність збільшується (зокрема, для композиту, отриманого модифікованим методом ця величина зростає від 370 до 510 (Ом·м)⁻¹).

РОЗДІЛ 6

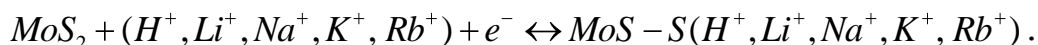
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСУЛЬФІДУ МОЛІБДЕНУ

§ 6.1. Електрохімічна поведінка MoS_2 у різних електролітах

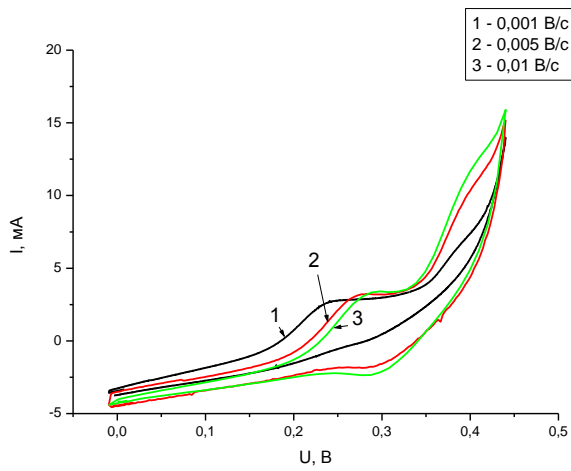
Для досліджень електрохімічної поведінки дисульфиду молібдену та композитів у водних електролітах використовували трьохелектродні електрохімічні комірки. В якості робочих електродів були досліджувані матеріали, допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння був хлор-срібний електрод Ag/AgCl . В якості електроліту використовувалися водні розчини оптимальних концентрацій (з найбільшою питомою електропровідністю) KOH , KCl , RbCl , Li_2SO_4 та Na_2SO_4 . Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 гальваностатичним та потенціодинамічним методами.

Як видно з рис. 6.1, всі досліджувані електрохімічні системи, в тій чи іншій степені, демонструють оборотні окислювально-відновні піки, що свідчить про псевдоємнісні властивості дисульфиду молібдену [233].

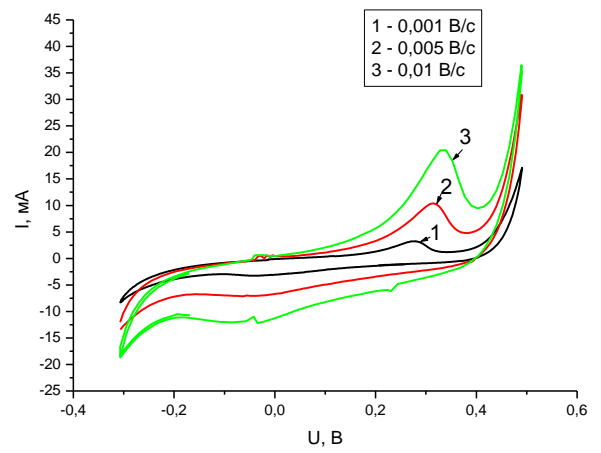
Загалом для дисульфиду молібдену можна розглянути два можливих механізми накопичення заряду. Перший, переважаючий, ґрунтується на псевдоємнісній поведінці у зв'язку з фарадеївським процесом перенесення заряду [232]. У процесі швидких оборотних окислювально-відновних реакцій йони, такі як протони водню, катіони Li^+ , K^+ , Na^+ чи Rb^+ можуть дифундувати між шари структури MoS_2 :



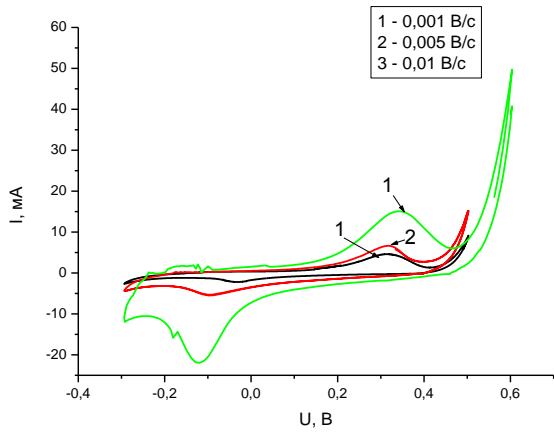
Серед них йон Li^+ характеризується найменшим радіусом (табл. 6.1), далі йде збільшення розмірів йонів, і найбільший серед них йон Rb^+ .



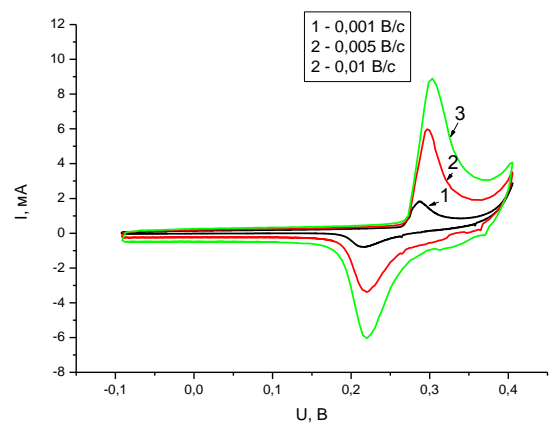
a



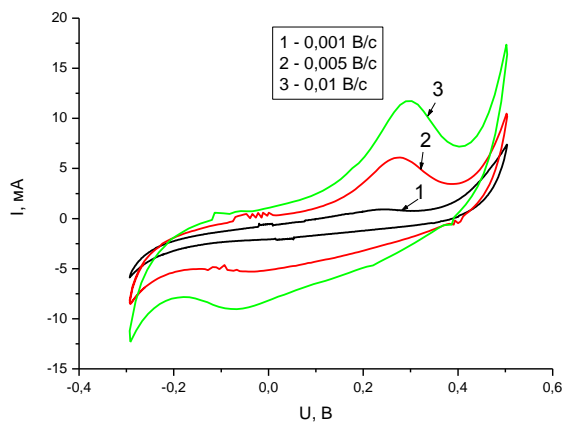
б



в



г



д

**Рисунок 6.1 – Циклічні
вольтамперограми MoS_2 у різних
електролітах:
a – KOH ; *б* – KCl ; *в* – RbCl ;
г – Li_2SO_4 ; *д* – Na_2SO_4**

Таблиця 6.1 – Деякі характеристики йонів водню та лужних металів [233]

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

На перший погляд, відносно великий йон рубідію повинен проходити між молекулами води у електроліті набагато повільніше, ніж йон літію. Однак, як видно з табл. 6.1, рухливість катіона літію є найменшою. Це можна пояснити тим, що у розчині йони оточені молекулами розчинника. Не дивлячись на те, що заряд всіх цих катіонів однаковий і становить +1, напруженості полів, які створюють ці катіони, суттєво відрізняються: чим менший розмір зарядженого тіла, тим вища напруженість поля, яке він створює. Саме тому найменший із катіонів, йон літію, насправді є найбільшим, оскільки оточений великою кількістю шарів молекул води. Кількість молекул води, що оточують катіон натрію, дещо менша, відповідно менші і його розміри у водних розчинах. Ще тоншою є оболонка катіона калію, і найменшим розміром у водних розчинах характеризується найбільший катіон рубідію.

Цікавим фактом є те, що у катіона водню (табл. 6.1) рухливість дуже висока, що викликано іншим способом «переміщення». Як відомо йонів H⁺ у воді немає, а є H₃O⁺ (ці йони, в свою чергу, можуть об'єднуватись з молекулами води, утворюючи H₅O₂⁺, H₇O₃⁺, H₉O₄⁺). «Мігрує» не сам йон H₃O⁺, а протон, перескакуючи з одної молекули води на іншу, переносячи при цьому додатний заряд за схемою (рис. 6.2):

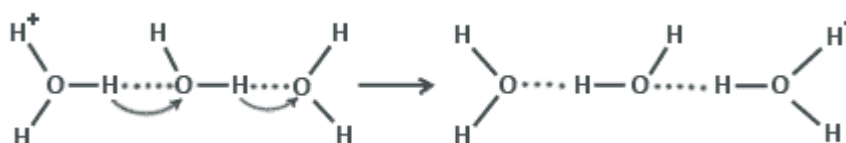


Рис. 6.2. Схема переміщення протона водню

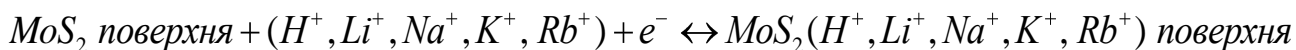
Так само «мігрує» і йон OH^- (рис. 6.3).



Рис. 6.3. Схема переміщення йона OH^-

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

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



За результатами даних ЦВА встановлено, що значення розрядної питомої ємності (табл. 6.2) є найбільшим (85,1 Ф/г) під час використання у якості електроліту 33 % розчину KOH , що може бути пов'язано з легкою доступністю йонів K^+ до внутрішніх шарів дисульфиду молібдену, у порівнянні з іншими йонами.

Таблиця 6.2 – Питома ємність для MoS_2 у різних електролітах, обчислена за ЦВА

Шв. скан., В/с	KOH		KCl		RbCl	
	$C_{\text{зар}}$, Ф/г	$C_{\text{роз}}$, Ф/г	$C_{\text{зар}}$, Ф/г	$C_{\text{роз}}$, Ф/г	$C_{\text{зар}}$, Ф/г	$C_{\text{роз}}$, Ф/г
0,001	91,3	85,1	71,4	60,3	88,4	83,0
0,005	65,2	59,3	40,8	39,8	57,8	56,1
0,01	39,7	36,4	35,6	33,6	35,9	35,8
	Li_2SO_4			Na_2SO_4		
0,001	69,8	66,5	66,2	55,2		
0,005	39,8	35,9	30,2	28,7		
0,01	29,9	25,6	25,2	24,9		

Як видно з рис. 6.1 а, різниця анодного та катодного піків становить 0,013–0,037 В (у залежності від швидкості сканування), що свідчить про те, що фарадеївські процеси є оборотними [4]. Для квазіоборотних систем можна записати рівняння Рендльса-Шевчика,

яке при 298 К визначає коефіцієнт дифузії D як нахил лінійної ділянки залежності пікових струмів I_p від квадратного кореня швидкості сканування s [234–235]:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} c^0 s^{1/2} \quad (6.1)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в реакції, A – площа поверхні, c^0 – початкова концентрація реагентів.

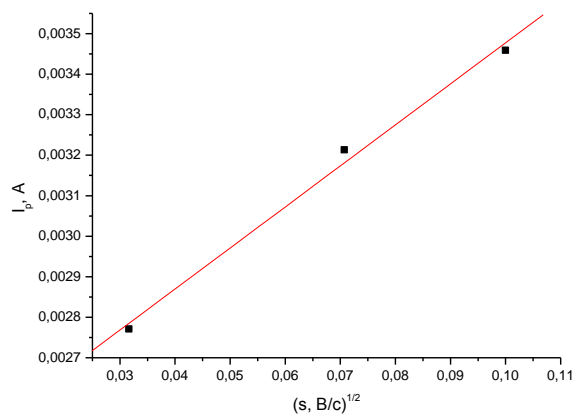


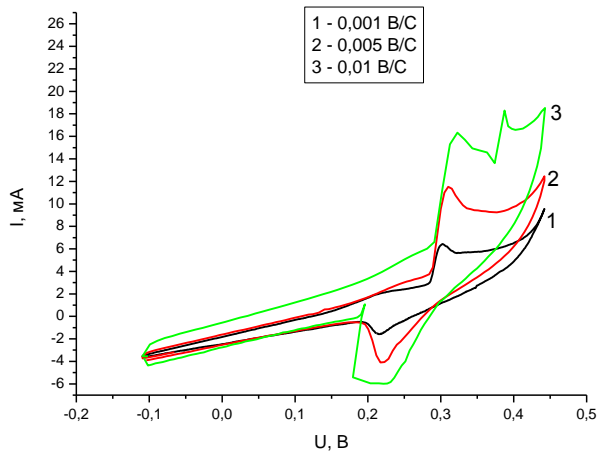
Рисунок 6.4 – Залежність величини піків струму від квадратного кореня швидкості сканування, розрахованих з ЦВА для MoS_2 у KOH

Таким чином коефіцієнт дифузії йонів, обчислений згідно (6.1), для чистого дисульфиду молібдену (електроліт KOH) становить $3,62 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, а пряма, яка характеризує залежність величини піків струму від квадратного кореня швидкості сканування (рис. 6.4) не перетинає початок координат, що свідчить про складні процеси певної обмеженої швидкості, які мають місце під час процесу заряд/розряду [236].

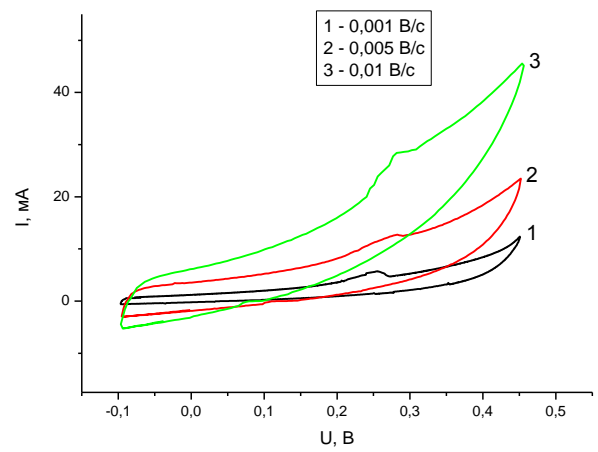
§ 6.2. Електрохімічні властивості композиту MoS_2/C , отриманого механохімічним методом

Дослідження електрохімічних властивостей композиту MoS_2/C проводилось із застосуванням електроліту KOH . При вмісті у композиті 90 % дисульфиду молібдену на циклічних вольтамперограмах (рис. 6.5 а), знятих при різних швидкостях сканування у діапазоні потенціалів - 0,1–0,45 В, явно виражені окислювально-відновні піки, причому характер анодного піку є складним з максимумами на 0,32 і 0,38 В. Це

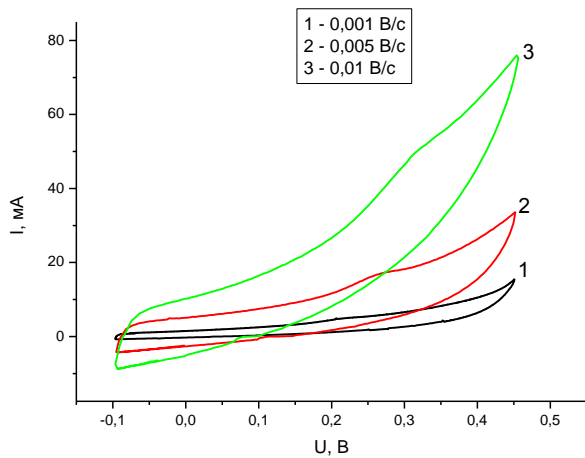
свідчить про те, що вклад у провідність композитів вносить як ємнісний характер накопичення заряду, притаманний високопровідному вуглецю, який, покращує перенесення заряду під час процесів заряд/розряду, так і швидкі оборотні фарадеївські процеси, властиві дисульфиду молібдену.



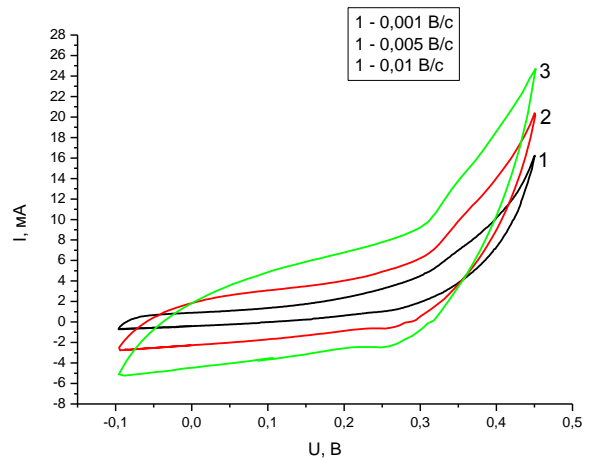
a



б



в



г

Рисунок 6.5 – Циклічні вольтамперограми композитів MoS_2/C з різним вмістом НВМ: *a* – 10 %, *б* – 50 %, *в* – 70 %, *г* – 80 %

Оскільки вуглець, як пориста структура, характеризується великою питомою поверхнею, він може ефективно зменшувати дифузійний шлях йонів, що сприяє швидкому електронному перенесенню заряду між електродом та електролітом і призводить до збільшення питомих характеристик досліджуваних матеріалів. Однак, при збільшенні вмісту

вуглецю у композиті до 80 % форма циклічних вольтамперограм наближається до прямокутної, притаманної вуглецю, а значення питомої ємності (табл. 6.3) зменшується, що, ймовірно, пов'язано з відсутністю швидких оборотних фарадеївських процесів, оскільки зменшується кількість дисульфиду молібдену.

Таблиця 6.3 – Значення питомих ємностей композитів MoS₂/C при швидкості сканування 0,001 В/с

Матеріал	C _{зар} , Ф/Г	C _{роз} , Ф/Г
MoS ₂	91,3	85,1
MoS ₂ /C=90/10	101,1	90,5
MoS ₂ /C=50/50	112,9	92,6
MoS ₂ /C=30/70	137,4	107,6
MoS ₂ /C=20/80	106,6	94,8
MoS ₂ /C=10/90	93,9	82,0

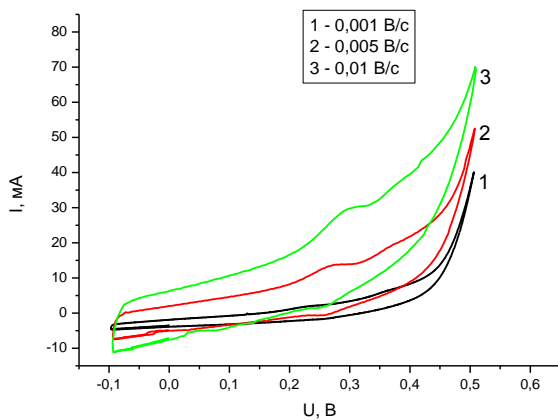
Як видно з табл. 6.3, найвищою питомою ємністю володіє композит MoS₂/C з вмістом вуглецю 70 %, що пов'язано з найкращим поєднанням двох описаних вище механізмів накопичення заряду, які, як видно з рис. 6.5, найбільш ймовірно, привносять співмірний вклад у зростання величини питомої ємності. Дане припущення підтверджується авторами [237], де експериментально доведено, що композит MoS₂/C у співвідношенні вихідних компонент 1:2 демонструє найкращі електрохімічні характеристики як анодний матеріал у ЛДС, завдяки фарадеївському і ємнісному накопиченню заряду.

§ 6.3. Заряд/розрядні процеси в електрохімічних системах, створених на основі композиту MoS₂/C, модифікованого лазерним опроміненням та ультразвуком

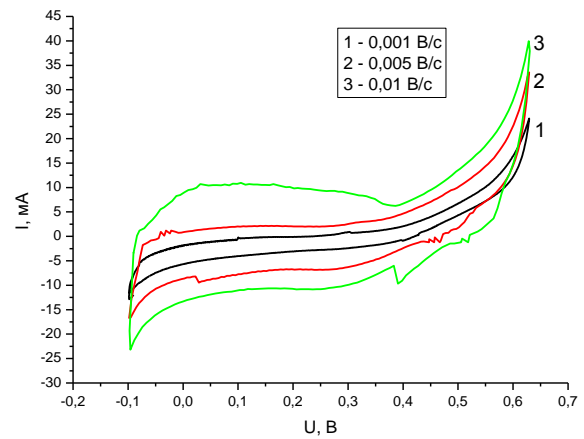
Проблема отримання нових функціональних матеріалів для електродів ЕК актуалізує завдання ефективного керування їх фізичними та електрохімічними властивостями, яке можна здійснити шляхом їх термічної обробки, дією ультразвуку чи потужного лазерного випромінювання. Одним з ефективних способів впливу на стан

гостьових позицій у дисульфіді молібдену та його композиті з нанопористим вуглецем є лазерне опромінення, яке, завдяки своїм унікальним властивостям, дозволяє вибірково впливати на стан поверхні та дефекти структури. Тому особливий інтерес представляє дослідження впливу лазерного опромінення на активацію існуючих та створення нових дефектів, які можуть служити гостьовими позиціями [238].

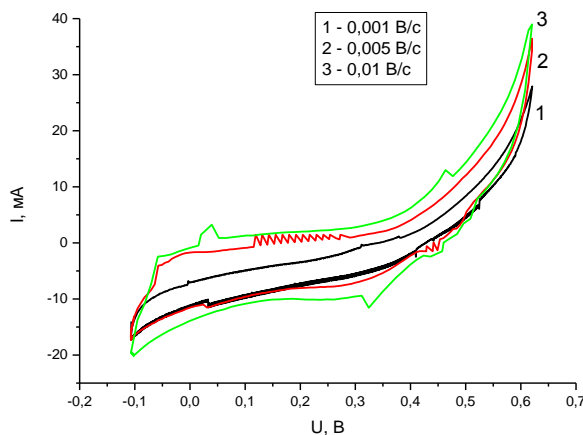
Як видно з наведених у табл. 6.4 значень питомих ємностей, обчислених з ЦВА для чистого дисульфиду молібдену (рис. 6.6) та композиту $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$ (рис. 6.7), лазерне опромінення приводить до збільшення питомих електрохімічних характеристик.



a



б



в

Рисунок 6.6 – Циклічні вольтамперограми MoS_2 , опроміненого лазером (час опромінення: *a* – 3 хв.; *б* – 5 хв.; *в* – 7 хв.)

Таблиця 6.4 – Значення розрядної питомої ємності (Ф/г), обчисленої за ЦВА

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

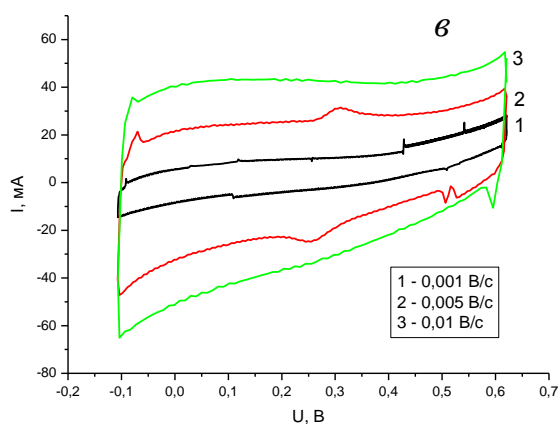
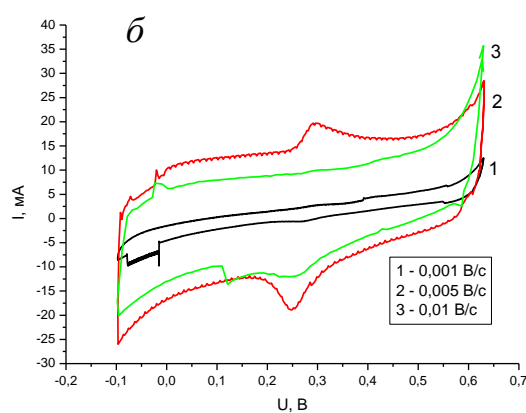
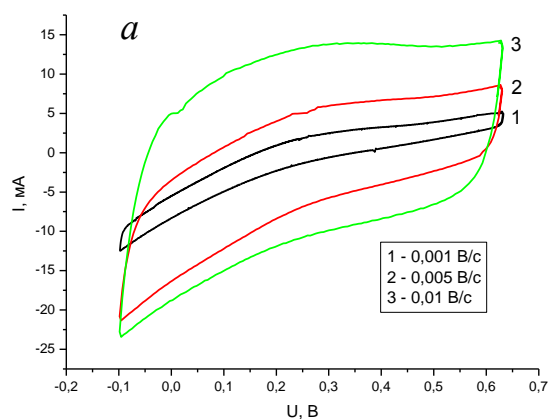


Рисунок 6.7 – Циклічні вольтамперограми композиту MoS₂/C=30/70, опроміненого лазером (час опромінення: а – 3 хв.; б – 5 хв.; в – 7 хв.)

Зокрема, при лазерному опроміненні MoS₂ протягом 7 хв. значення розрядної питомої ємності зростає у 2–5 раз у залежності від швидкості сканування, а для композиту воно досягає 218 Ф/г, що у 2 рази більше від значення питомої ємності неопроміненого композиту і в 3 рази – від неопроміненого чистого дисульфиду молібдену. Ймовірно,

це можна пояснити тим, що швидкі оборотні фарадеївські процеси під дією лазерного опромінення інтенсифікуються, про що свідчать катодні і анодні піки, які появляються на ЦВА зі збільшенням часу опромінення композиту (рис. 6.7).

Проте, форма ЦВА для лазерно опромінених композитів стає більш прямокутною, що є характерним для ЕК. Таким чином високі значення питомої ємності досліджуваного матеріалу є сумою ємнісних і фарадеївських процесів.

Хід розрядних кривих, наведених на рис. 6.8, на яких спостерігається певний спад напруг ΔU , який визначає внутрішній опір R даного матеріалу чи еквівалентну серію опорів ESR [239], підтверджує отримані дані з циклічної вольтамперометрії про те, що лазерне опромінення композиту MoS_2/C приводить до збільшення ємнісних характеристик даних матеріалів, що, ймовірно, пов'язано зі зростанням дефектності структури та активацією носіїв заряду під впливом лазерного опромінення.

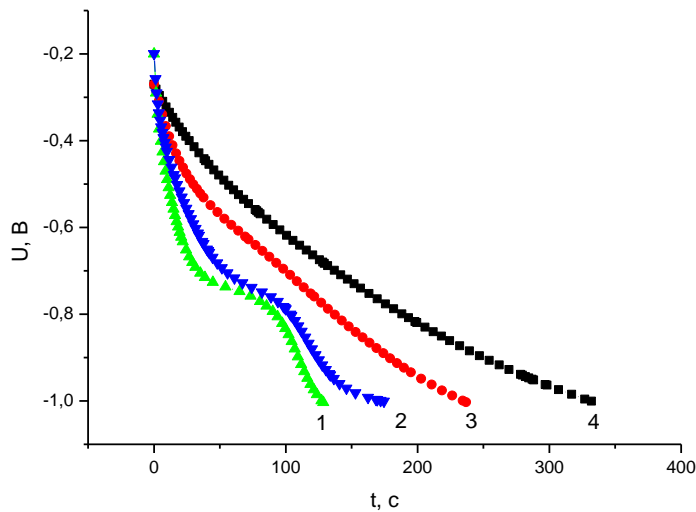


Рисунок 6.8 – Розрядні криві для: MoS_2 (1), $MoS_2/C=30/70$ (2), лазерно опроміненого MoS_2 (3), лазерно опроміненого $MoS_2/C=30/70$ (4) (час опромінення 7 хв.)

Питома ємність даних матеріалів (табл. 6.5) практично співпадає з обчисленими величинами питомої ємності з даних ЦВА.

Таблиця 6.5 – Значення розрядної питомої ємності, обчисленої за допомогою гальваностатичного методу

Зразки	MoS ₂	ЛО MoS ₂	MoS ₂ /C=30/70	ЛО MoS ₂ /C=30/70
Питома ємність, Ф/г	78	147	106	209

На рис. 6.9 а подано діаграми Найквіста для чистого дисульфиду молібдену, та його композиту до і після лазерного опромінення, які складаються з двох півкіл в областях високих та середніх частот зі зміною нахилу лінії Варбурга в області низьких частот. Еквівалентну модель відгуку імпедансу зображено на рис. 6.9 б. Високочастотне півколо (рис. 6.9 а) відповідає опору перенесення заряду (ланка R1 – CPE1 на еквівалентній схемі Найквіста) через сформовану твердотільну плівку на межі електрод/електроліт, середньочастотне півколо – опору переносу заряду хімічної реакції на електроді (ланка R2 і CPE2), а нахил лінії в низькочастотній області – дифузії йонів K⁺.

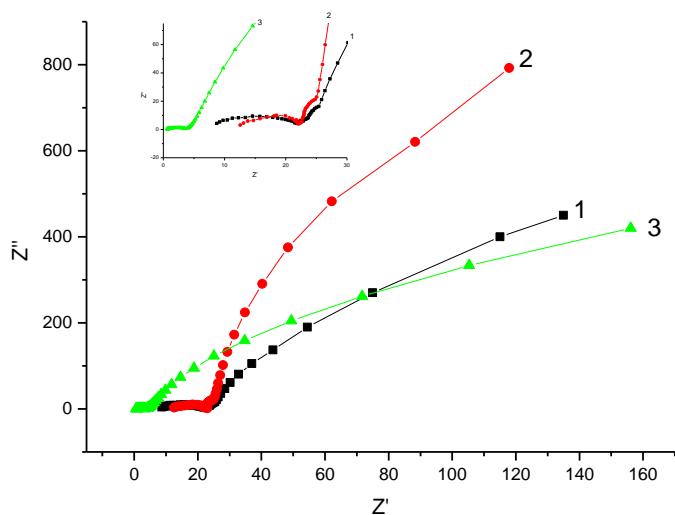
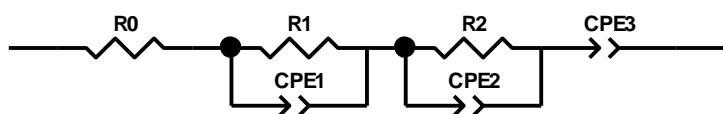


Рисунок 6.9 – Діграми Найквіста (а) для:
 1 – MoS₂; 2 – композиту MoS₂/C=30/70;
 3 – опроміненого лазером композиту MoS₂/C=30/70 (час опромінення 7 хв.);
 еквівалентна модель відгуку імпедансу (б)



б

Як видно з рис. 6.9 а, діаметр півкола на високих частотах помітно скорочується для композиту, в порівнянні з чистим MoS₂, вказуючи на

те, що значно зменшується опір перенесення заряду на межі розділу електрод / електроліт, із-за присутності нанопористого вуглецю. Для лазерно опроміненого композиту MoS_2/C два півкола переходять в одне в області високих частот, діаметр якого різко зменшується, що свідчить про активацію зарядів, та збільшення питомої провідності даного матеріалу. В області низьких частот кут нахилу лінії Варбурга для композиту збільшується, що є притаманним для НВМ і характеризує вклад заряд/розряду ПЕШ у загальну ємність досліджуваних матеріалів. Однак, лазерне опромінення приводить до зменшення цього кута, що свідчить про зростання інтенсивності дифузійних процесів, і, ймовірно, пояснюється самоорганізацією наночастинок у композиті, спричиненою лазерним опроміненням.

Як видно з рис. 6.10, на якому представлено ЦВА чистого MoS_2 та композиту MoS_2/C , підданих ультразвуковій обробці у воді (а, б) і у ацетонітрилі (в, г), з різними швидкостями сканування при використанні 6 М водного розчину КОН, їх форма, в загальному, близька до прямокутної, що є характерним для ємності ПЕШ і відповідає електросорбційним процесам на поверхні MoS_2 та композиту.

Для чистого дисульфиду молібдену (рис. 6.10 в), підданого дії ультразвуку у ацетонітрилі, спостерігається пара окислювально-відновних піків (анодний при $-0,65$ та катодний при $-0,70$ В), які відповідають за проходження швидких оборотних фарадеївських реакцій на межі розділу електроліт/дисульфід молібдену. При збільшенні швидкості сканування анодний пік проявляється чіткіше, а інтенсивність катодного зменшується, що свідчить про необоротність проходження фарадеївських реакцій при вищих швидкостях сканування.

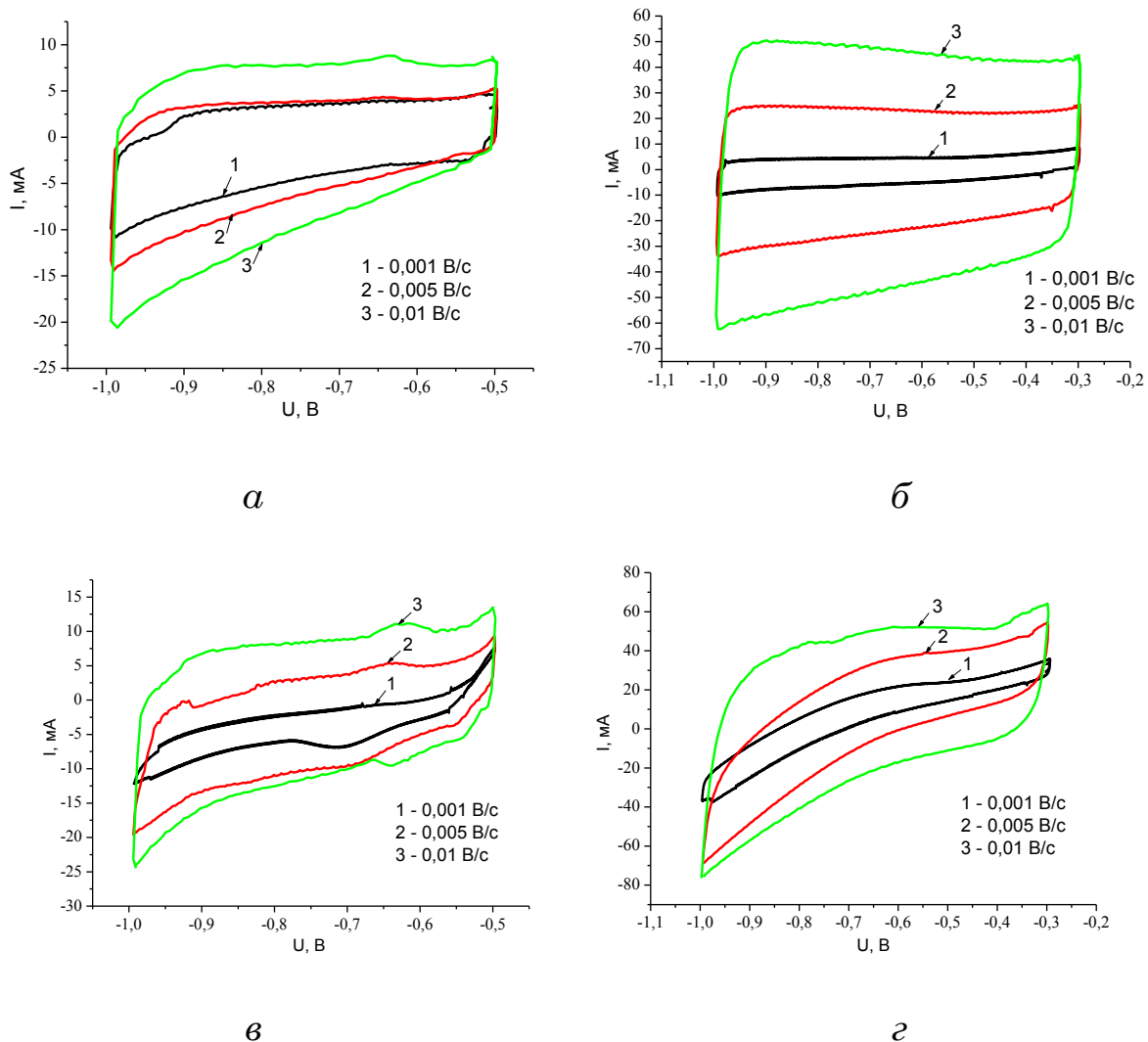


Рисунок 6.10 – ЦВА чистого MoS_2 (а, в) та композиту MoS_2/C (б, г), підданих дії ультразвуку: а, б – у воді; в, г – у ацетонітрилі

Як видно з табл. 6.6, найвищим значенням питомої ємності (212,4 Ф/г) характеризується композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, отриманий ультразвуковим диспергуванням у ацетонітрилі, що пов'язано саме зі способом його отримання, внаслідок якого спостерігається подрібнення частинок та їх заокруглення (рис. 5.13 а), а на поверхні утворюються некомпенсовані фізичні і хімічні зв'язки, які здатні до активної взаємодії з йонами електроліту. Зокрема, сірка на краях дисульфиду молібдену є сприятливішою для зв'язку з електронами вуглецю та йонами електроліту, ніж молібден, що призводить до зростання питомої ємності досліджуваного матеріалу. Крім того сферична форма частинок забезпечує стабільний процес заряд/розряду та зменшує дифузійний

шлях для йонів калію, а присутність НВМ полегшує перенесення заряду.

Таблиця 6.6 – Значення розрядної питомої ємності (Ф/г), обчисленої на основі даних ЦВА

Швидкість сканування, В/с	0,001	0,005	0,01	0,001	0,005	0,01
	MoS ₂			MoS ₂ /C=30/70		
Розчинник	MoS ₂			MoS ₂ /C=30/70		
Дистильована вода	76,1	28,3	19,4	187,6	155,0	135,5
Ацетонітрил	84,8	35,2	29,1	212,4	208,5	177,3

Зі збільшенням швидкості сканування значення питомої ємності (табл. 6.6) спадає, причому для чистого дисульфиду молібдену сильніше, що пов'язано з низькою швидкістю процесів адсорбції/десорбції йонів та малою електропровідністю чистого дисульфиду молібдену.

Розрядні криві, зняті при струмі розряду 0,0025 А, для досліджуваних матеріалів (рис. 6.11) демонструють форму близьку до прямої, що є характерним для процесу накопичення заряду за рахунок заряд/розряду ПЕШ. Проте, на розрядній кривій, чистого дисульфиду молібдену, підданого дії ультразвуку в ацетонітрилі (рис. 6.11, крива 3), спостерігається плато при 0,62 В, яке відповідає за перебіг швидких оборотних окислювально-відновних процесів. Найвищим значенням розрядної питомої ємності (211,5 Ф/г), розрахованої з розрядної кривої, характеризується композит MoS₂/C, отриманий ультразвуковим диспергуванням в ацетонітрилі, що підтверджує дані, отримані з ЦВА.

Для даного композиту оцінено циклічну стабільність протягом 300 циклів при струмі 0,0025 А, представлену на рис. 6.12, з якого видно, що розрядна ємність після першого циклу падає до 204 Ф/г, подальше збільшення кількості циклів приводить до її зменшення, а після 150 циклу значення питомої ємності стабілізується на рівні ~172 Ф/г.

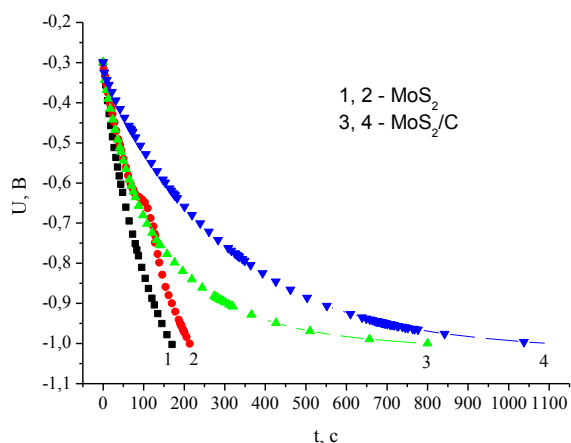


Рисунок 6.11 – Розрядні криві, зняті при струмі розряду 0,0025 А, для MoS_2 , MoS_2/C , підданих дії ультразвуку: 1, 3 – у воді; 2, 4 – в ацетонітрілі

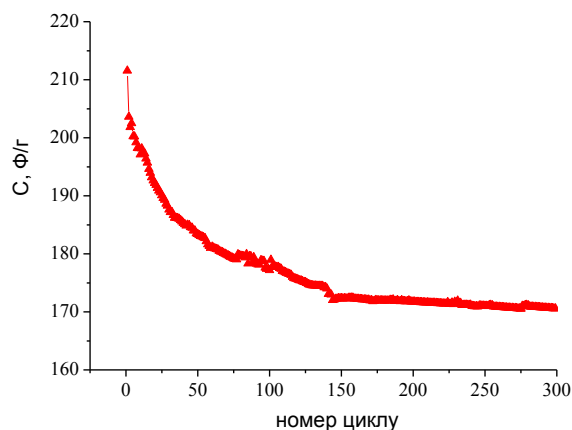


Рисунок 6.12 – Залежність питомої ємності від кількості циклів заряд/розряду конденсаторної комірки на основі композиту MoS_2/C , отриманого ультразвуковим диспергуванням при струмі розряду 0,0025 А

§ 6.4. Питомі енергетичні характеристики ЛДС на основі нанокompозитів MoS_2/C

Оскільки, вплив лазерного опромінення, ультразвуку та застосування гідротермального і темплатного методів дозволяють отримати матеріали зі збільшеною кількістю гостьових позицій, меншими розмірами наночастинок, великою питомою площею поверхні та відповідно високою електропровідністю, то нами дані матеріали використано в якості катодів для ЛДС. Формування електрохімічної комірки здійснювалось за вище описаним зразком (для композитів TiS_2/C).

Для дисульфиду молібдену, отриманого темплатним методом, напруга розімкнутого кола електрохімічної комірки складала приблизно 3,2 В, а робоча напруга 3 В. Як видно з рис. 6.13, розрядна крива є близькою до ідеальної і відповідає заповненню усіх октаедричних позицій між шарами дисульфиду молібдену, що може призвести до фазового переходу (з 2H у 1T фазу). Поява такої двофазної області зумовлена сильною взаємодією катіонів літію з

йонами дисульфиду молібдену, при якій може виникати певний порядок аж до утворення сполуки постійного складу, що знаходиться у рівновазі з попередньою фазою. При цьому розрядна питома ємність для даної електрохімічної комірки становила 180,9 Ф/г.

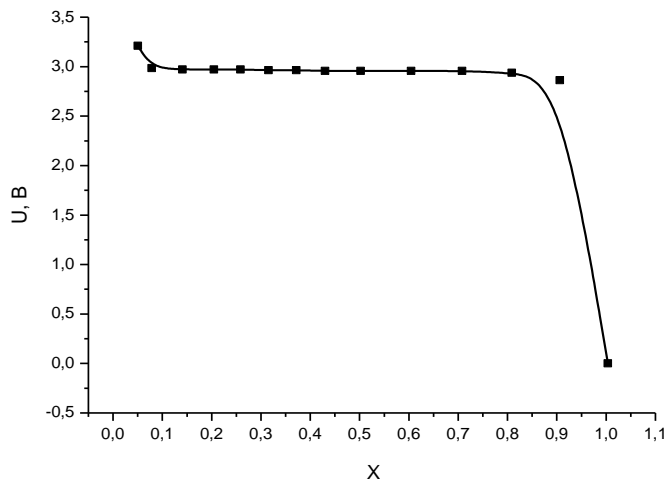
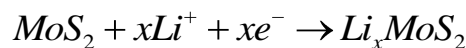
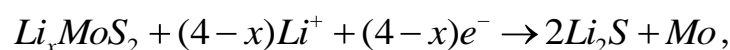


Рисунок 6.13 – Розрядна крива електрохімічної комірки з катодом на основі MoS_2 , отриманого темплатним методом

Як видно з рис. 6.14, на розрядних кривих електрохімічних комірок з катодами на основі модифікованих композитів, знятих при струмі розряду 0,3С, для першого циклу, спостерігаються два плато в околах 1,1 та 0,5 В, які відповідають інтеркаляції йонів літію в композити, згідно реакцій [24]:



та



відповідно.

Інтеркаляція йонів літію в дисульфід молібдену можлива, поперше, тому що валентні електронні стани атомів літію характеризуються вищою енергією, ніж незаповнені катіонами молібдену зони провідності у дисульфіді молібдену (в першу чергу, це 4d орбіталь). Крім того, вплив лазерного опромінення чи ультразвуку сприяє зростанню сталої ґратки c , що призводить до видовження S–S зв'язків і допомагає кращому входженню йонів літію між шари дисульфиду молібдену в початковий момент інтеркаляції.

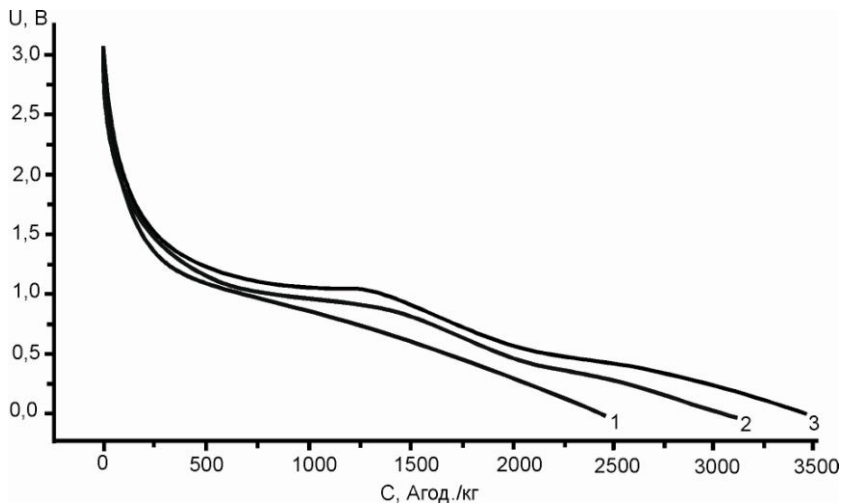


Рисунок 6.14 –
 Розрядні криві, зняті
 при струмі розряду
 0,3С, для ЛДС з
 катодом: 1 – лазерно
 опромінений композит
 MoS_2/C , 2 – композит
 MoS_2/C , отриманий
 ультразвуковим
 диспергуванням, 3 –
 композит MoS_2/C ,
 отриманий
 модифікованим
 методом

Однак, ефект збільшення питомої площі поверхні завдяки зменшенню розмірів частинок та утворенню сферо- чи квіткоподібних наночастинок під впливом ультразвуку і проведення гідротермального синтезу, як очікується, залишиться впливовим протягом усього терміну функціонування електроду. При цьому йони літію займають вакантні октаедричні позиції в гексагональній кристалічній ґратці, оскільки для зайняття тетрапозицій потрібна більша енергія [240]. Трансфер йонів літію в дисульфід молібдену залежить як від наявності високої концентрації носіїв заряду, вакансій і міжвузельних пустот, так і від малої енергії активації йонного перескоку для утворення потрібної сполуки Li_xMoS_2 . Якщо гостьове навантаження літію x становить менше 0,1, то інтеркаляція йонів літію в дисульфід молібдену відбувається з незначними порушеннями ґратки господаря. При збільшенні концентрації йонів літію, відбувається додавання одного або більше електронів до фази господаря, утворюючи йон $(\text{MoS}_2)^-$, що приводить до спотворення октаедричних позицій катіонів молібдену, а, отже, до значних змін у електронній структурі господаря [24]. Таким чином відбувається фазовий перехід (кристалічна ґратка дисульфїду молібдену переходить з 2H у 1T фази), який пов'язує з плато на гальваностатичних розрядних кривих в околі 1,1 В [241]. Однак ефекти, зумовлені зростанням відстані між базисними площинами в

MoS₂ і високим вмістом дефектів стають несуттєвими після того, як структура необоротно розпадається на молібден і Li₂S. І саме, плато в околі 0,5 В може бути пов'язане з поступовою зміною процесів, а саме, спочатку відбувається декомпозиція дисульфїду молібдену до частинок самого молібдену і їх впровадження у матрицю Li₂S з наступним утворенням гелеподібного полімерного шару через деградацію електроліту [242].

Використовуючи гальваностатичний метод, отримано наступні значення питомої ємності. Для композитів MoS₂/C, опромінених лазером, ультразвуком та отриманих модифікованим методом, під час першого циклу роботи ЛДС отримано шляхом використання гальваностатичного методу наступні значення питомих ємності і енергії: 1820, 2205, 2510 А·год./кг та 1980, 2420, 2750 Вт·год./кг. Як вважають автори [25–27], наноструктури (зокрема, нанолісти, нанофулерени), характеризуються високою густиною дефектів у вигляді вакансій (в основному вакансій сірки), що призводить до підвищеної реакційної здатності в зв'язку з наявністю вільних зв'язків. Цілком ймовірно, що ці центри виступають в якості ділянок адсорбції йонів літію, і пояснюють отримані високі питомі ємнісні і енергетичні характеристики ЛДС протягом першого циклу. Таким чином важливу роль тут відіграють саме швидкі оборотні фарадеївські процеси, які мають місце в дисульфїді молібдену та висока провідність НВМ.

Для встановлення закономірностей проходження процесів, що мають місце при заряд/розряді ЛДС, проводились вольтамперометричні дослідження (рис. 6.15) електрохімічної комірки на основі композиту MoS₂/C, отриманого модифікованим методом під час 50 циклів в діапазоні напруг 0–3 В з швидкістю сканування 0,5 мВ/с.

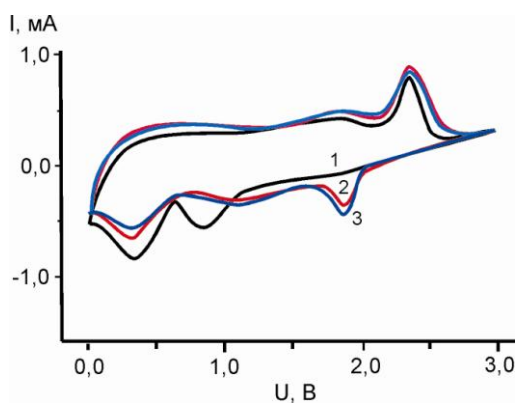
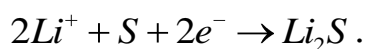


Рисунок 6.15 – ЦВА ЛДС на основі композиту MoS₂/C під час 1, 2, 3 циклів при швидкості сканування 0,5 мВ/с

Як видно з рис. 6.15, ЦВА для першого циклу характеризується трьома катодними піками, два із яких (при 0,4 та 0,8 В) відповідають за проходження вище описаних реакцій. Пік при напрузі ~ 1,85 В, згідно даних [215, 241], відповідає за процес накопичення йонів літію, де основну роль відіграє сірка, а не молібден, і описується реакцією



Малоінтенсивний анодний пік при ~ 1,8 В можна віднести до часткового окислення молібдену та деінтрекаляції йонів літію, а пік достатньо великої інтенсивності при ~ 2,4 В – до окислення Li₂S до S та формування структури дисульфиду молібдену. ЦВА другого та третього циклів характеризуються зменшенням інтенсивності катодних піків і практично сталістю анодного піку, що свідчить про те, що даний матеріал має здатність підтримувати проходження швидких оборотних процесів. Крім того, оскільки загальний вигляд ЦВА близький до прямокутного, що притаманно НВМ, то можна стверджувати, що високі питомі ємнісні та енергетичні характеристики ЛДС на основі досліджуваних нанокompозитів (табл. 6.7, рис. 6.16) є сумою фарадеївських та ємнісних процесів, що мають місце на межі розділу електрод/електроліт, а для композиту, отриманого модифікованим методом, ймовірно, навіть між шарами квіткоподібних наночастинок.

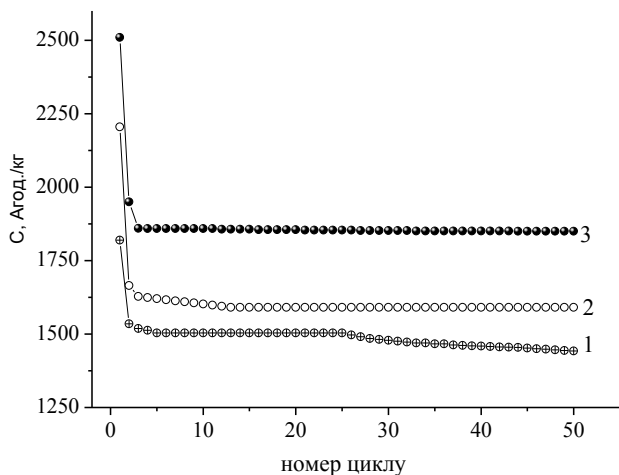


Рисунок 6.16 – Залежність питомої ємності від циклювання для: 1 – лазерно опроміненого MoS_2/C , 2 – MoS_2/C , отриманого ультразвуковим диспергуванням, 3 – MoS_2/C , отриманого модифікованим методом

Таблиця 6.7 – Питомі ємнісні і енергетичні характеристики ЛДС на основі композиту MoS_2/C (для перших п'яти циклів)

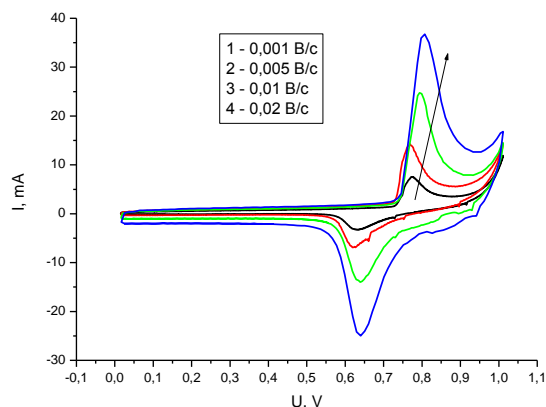
№ п/п	Цикли Матеріал	Питома ємність C , А·год./кг					Максим. питома енергія E , Вт·год./кг
		1	2	3	4	5	
1	MoS_2/C , ЛО	1819	1534	1519	1512	1503	2000
2	MoS_2/C , ультразвук	2205	1665	1628	1624	1620	2426
3	MoS_2/C , модиф. метод.	2510	1950	1860	1859	1859	2761

§ 6.5. Питомі ємнісні і енергетичні характеристики гібридних конденсаторів, сформованих на основі нанокompозитів MoS_2/C

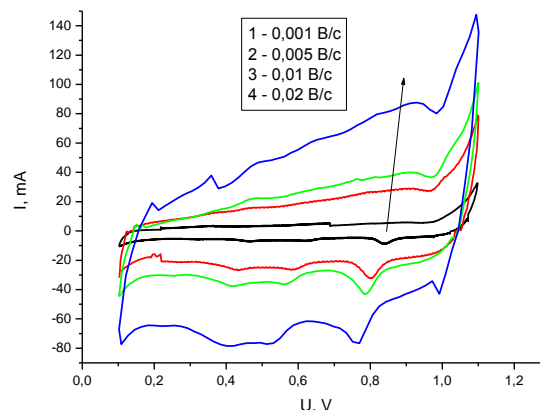
З метою дослідження електрохімічних параметрів пристроїв збереження електричної енергії, нами формувались ГК із позитивними електродами на основі MoS_2 , підданого дії ультразвуку, та композитів $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$ (лазерно опромінені, отримані ультразвуковим диспергуванням в ацетонітрилі та отримані модифікованим методом), а негативними – НВМ, поміщені в 33 % розчин КОН.

Як видно з рис. 6.17, ЦВА гібридних електрохімічних комірок характеризуються наявністю оборотних окислювально-відновних піків, що

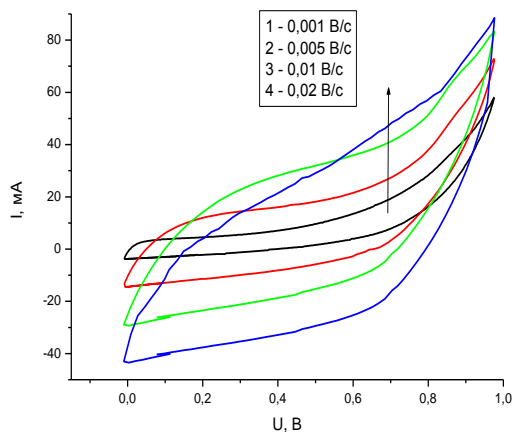
свідчить про фарадеївське накопичення заряду, властиве дисульфіді молібдену.



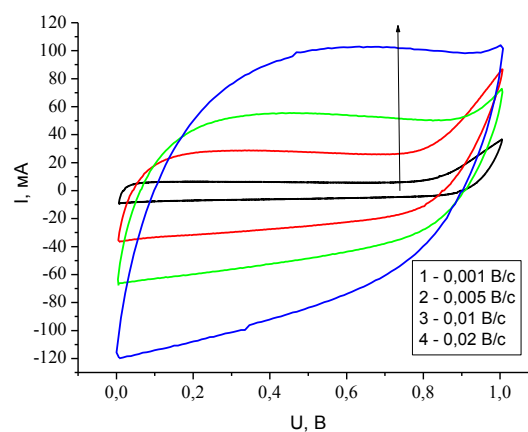
a



б



в



г

Рисунок 6.17 – ЦВА ГК, де в якості катодного матеріалу: *a* – MoS_2 , підданий дії ультразвуку, *б* – лазерно опромінений композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, *в* – композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, отриманий ультразвуковим диспергуванням, *г* – композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, отриманий модифікованим методом

Разом з цим, ЦВА гібридних комірок на основі композитів (рис. 6.17 *б-г*) притаманна прямокутна форма, що свідчить про наявність емнісного характеру накопичення електричної енергії ПЕШ, властивого НВМ. Збільшення швидкості сканування приводить до прискорення проходження процесу заряд/розряду, що знижує доступність і рух йонів електроліту в об'ємі електрода, при цьому ефективна взаємодія між йонами електроліту і електродом значно

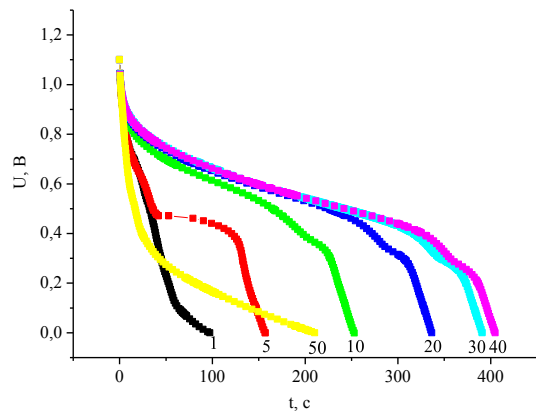
знижується через опір матеріалів електродів, що відображається у відхиленні ЦВА від прямокутної форми. Таким чином катодні матеріали на основі композитів MoS_2/C володіють двома механізмами накопичення заряду внаслідок самоорганізації наночасток, що має місце у композитах при поєднанні високопровідного НВМ і шаруватого дисульфиду молібдену під час дії на них лазерного опромінення, ультразвуку або застосуванні гідротермальної методики синтезу. Це приводить до високих значень питомих ємнісних характеристик (табл. 6.8) ГК на основі досліджуваних матеріалів.

Таблиця 6.8 – Значення питомої ємності ГК на основі композитів MoS_2/C (за ЦВА)

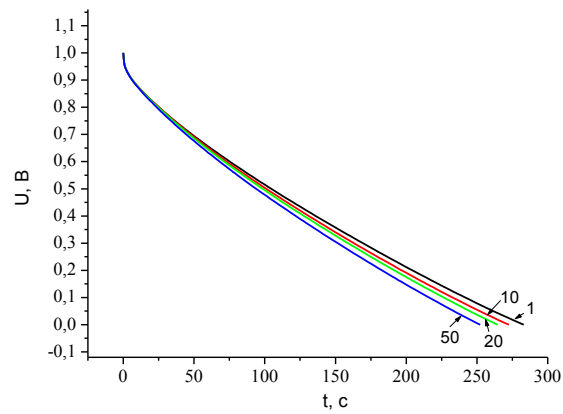
катод. матер. швид. скан., В/с	MoS_2		$\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, ЛО		$\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, ультразвук		$\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, модиф. метод	
	$C_{\text{зар.}}$, Ф/г	$C_{\text{зар.}}$, Ф/г	$C_{\text{роз.}}$, Ф/г	$C_{\text{роз.}}$, Ф/г	$C_{\text{зар.}}$, Ф/г	$C_{\text{роз.}}$, Ф/г	$C_{\text{зар.}}$, Ф/г	$C_{\text{роз.}}$, Ф/г
0,001	71,3	58,2	198,7	195,0	222,5	204,9	348,4	277,1
0,005	24,4	18,3	170,0	159,1	167,7	132,0	319,5	257,4
0,01	16,7	12,0	111,0	106,0	138,7	116,7	273,4	248,1
0,02	9,4	9,4	119,6	92,0	121,8	97,3	232,2	216,9

Як видно з табл. 6.8, енергонакопичувальний пристрій, позитивним електродом якого є композит MoS_2/C , отриманий модифікованим методом, характеризується найвищими значеннями розрядної питомої ємності (277 Ф/г). При швидкостях сканування 0,005 і 0,02 В/с питома ємність ГК становить 257 і 217 Ф/г відповідно, що є вищими значеннями за отримані в [143] для суперконденсаторів, електродним матеріалом в яких був дисульфід молібдену/графен (225 і 186 Ф/г при вказаних швидкостях сканування).

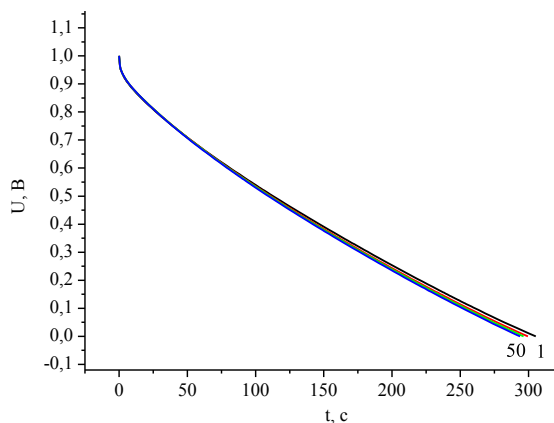
На рис. 6.18 представлено гальваностатичні розрядні криві, зняті при струмі 10 мА протягом 50 циклів, для ГК на основі досліджуваних матеріалів в якості позитивних електродів. Поведінка електрохімічної гібридної комірки на основі композиту, отриманого модифікованим методом, вивчалась протягом 2000 циклів.



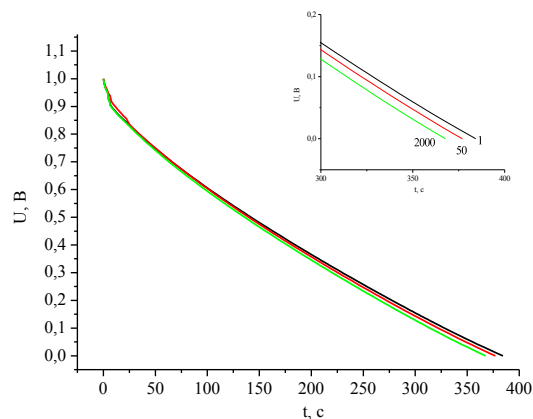
a



б



в



г

Рисунок 6.18 – Розрядні криві ГК, де в якості позитивних електродів: *a* – MoS_2 , підданий дії ультразвуку, *б* – лазерно опромінений композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, *в* – композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, отриманий ультразвуковим диспергуванням, *г* – композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, отриманий модифікованим методом

Збільшення ємності (рис. 6.19, табл. 6.9) в ГК, де позитивним електродом є дисульфід молібдену, до 42 циклу можна пояснити тим, що на початкових етапах активна речовина повністю не використовується для інтеркаляції йонів електроліту, а при збільшенні кількості циклів заряду/розряду електрохімічно активні ділянки всередині електрода повністю піддаються його впливу. Різкий спад питомої ємності після 42 циклу пов'язаний з необоротністю процесів, що відбуваються в дисульфіді молібдену. Для композитів MoS_2/C , модифікованих ультразвуком і лазерним опроміненням та отриманих модифікованим методом, значення питомої ємності з циклюванням

змінюється незначно (на 2–9 Ф/г), що вказує на хорошу електрохімічну цикльованість ГК. Крім того, початковий спад напруги ΔU на кривих розряду для ГК на основі композитів значно менший ніж для ГК, де позитивним електродом є дисульфід молібдену, що вказує на низький внутрішній опір даних пристроїв.

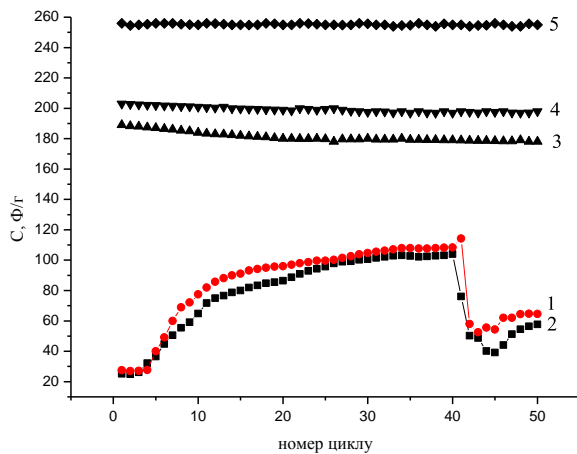


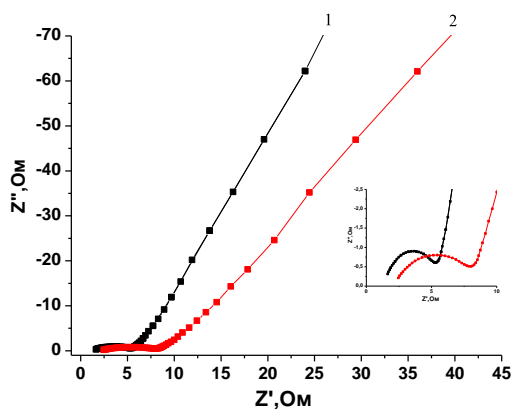
Рисунок 6.19 – Залежність питомої ємності від циклювання при розрядному струмі 10 мА для ГК з позитивним електродом: 1 і 2 – MoS_2 (зарядна і розрядна ємність відповідно); 3 – лазерно опромінений композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, 4 – композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, отриманий ультразвуковим диспергуванням, 5 – композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, отриманий модифікованим методом

Таблиця 6.9 – Параметри гібридних конденсаторів, позитивним електродом яких є MoS_2 та модифіковані композити MoS_2/C

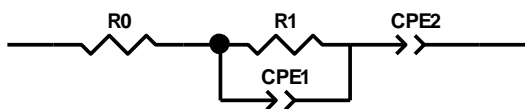
MoS_2			Лазерно опромінений MoS_2/C		
Номер циклу	$C_{\text{роз}}$, Ф/г	$E_{\text{пит}}$, Вт·год./кг	Номер циклу	$C_{\text{роз}}$, Ф/г	$E_{\text{пит}}$, Вт·год./кг
1	25	3	1	189	24
10	65	8	10	184	24
20	86	11	20	180	23
40	104	13	40	179	23
50	54	7	50	178	23
MoS_2/C , отриманий ультразвуковим диспергуванням			MoS_2/C , отриманий модифікованим методом		
1	203	26	1	256	34
10	201	26	10	255	34
20	199	26	20	255	34
40	197	26	50	254	34
50	197	26	2000	245	32

Гальваностатичний метод підтверджує розрахунки значень питомої ємності за ЦВА і вказує на те, що найкращими електрохімічними характеристиками (табл. 4.12) володіє ГК, позитивним електродом якого є композит $\text{MoS}_2/\text{C}=30/70$, отриманий модифікованим методом. При цьому розрядні криві для композитів мають вигляд прямих без плато, що свідчить про переважаючий вклад ємнісного процесу накопичення заряду.

На рис. 6.20 наведено діаграми Найквіста для ГК з композитом MoS_2/C , отриманим модифікованим методом, після 1-го і 2000-го циклів та еквівалентну схему, підібрану на основі експериментальних даних. Обидва спектри імпедансу практично однакові за формою, і складаються з півкола у високочастотній області та прямої лінії в області низьких частот, що відповідає дифузії йонів K^+ в електрод, що свідчить про наявність двох механізмів накопичення заряду, як ємнісного так і фарадеївського. Після 2000-го циклу радіус кола зростає, вказуючи на збільшення опору активного матеріалу, контактів та електроліту.



a



б

Рисунок 6.20 – Діаграми Найквіста (*a*) для ГК з композитом MoS_2/C , отриманим модифікованим методом, після 1-го (1) і 2000-го (2) циклів та еквівалентна схема (*б*), підібрана для апроксимації діаграм Найквіста

Таким чином, проведені дослідження структури, морфології, фізичних та електрохімічних властивостей використовуваних

матеріалів, достатньо високі електрохімічні характеристики ГК на основі композиту MoS_2/C , отриманого модифікованим методом, дають підстави стверджувати, що основними причинами цього є складна квіткоподібна структура композиту, яка приводить до збільшення питомої площі поверхні та сприяє швидшій дифузії йонів електроліту; поєднання фарадеївського і емнісного механізмів накопичення заряду, що приводить до зростання величини питомої ємності; самоорганізація частинок внаслідок поєднання гідротермального синтезу з ультразвуковим диспергуванням, що збільшує електропровідність отриманого композиту за рахунок додаткового надходження електронів з атомів НВМ та перескокового механізму руху зарядів в дисульфіді молібдену.

РОЗДІЛ 7

КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ ГІДРОКСИД НІКЕЛЮ, ТРИОКСИД МОЛІБДЕНУ / НАНОПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЬ

§ 7.1. Кристалічна структура і морфологія поверхні α -, β -Ni(OH)₂ та композитів, сформованих на основі нанопористого вуглецю

Структура α -, β -Ni(OH)₂ та композитів α -, β -Ni(OH)₂/C досліджувалась методом X-променевої дифрактометрії [243]. Як видно з рис. 7.1, на якому представлено X-променеві дифрактограми вихідного, модифікованого β -Ni(OH)₂ та його композитів з НВМ (β -Ni(OH)₂/C = 90/10), всі дифракційні піки при кутах 19,3°, 33,01°, 38,6°, 52,2°, 59,2° та 60°, які відповідають рефлексам (001), (100), (101), (102), (110) та (111) відповідно, свідчать про гексагональну структуру β -Ni(OH)₂ ().

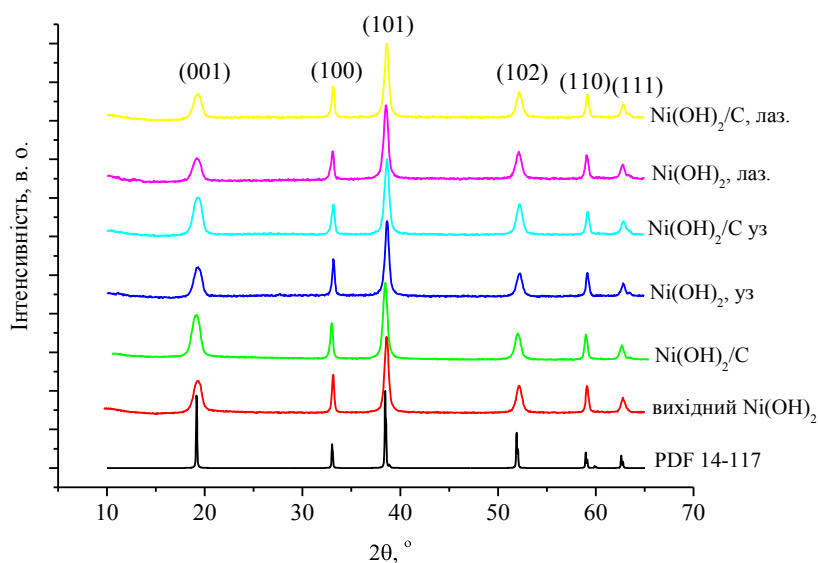


Рисунок 7.1 –
X-променеві
дифрактограми
досліджуваних
зразків

Уширення рефлексів (001), (101) і (102) для модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням гідроксиду нікелю і його композиту пояснюється наявністю в кристалічній структурі дефектів, пов'язаних з розмірами кристалітів, дефектів росту та деформації, наявністю аніонних вакансій [244].

За допомогою програми PowderCell наближено експериментальні дифрактограми до теоретичної (PDF 14-117: $a = 0,313$ нм, $c = 0,463$ нм) та оцінено параметри ґратки і розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), згідно формули Дебая-Шерера (табл. 7.1).

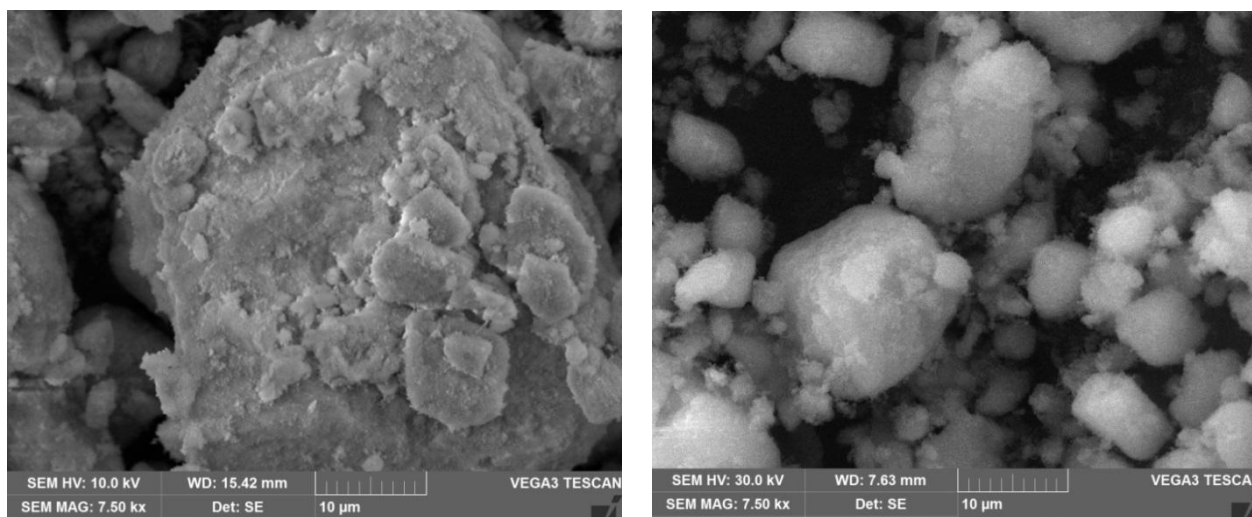
Таблиця 7.1 – Кристалографічні дані та розміри ОКР, обчислені згідно формули Дебая-Шерера

Зразок	Параметри ґратки, нм		Ширина піввисоти піків, нм				
	a	c	(001), e	(100)	(101)	(102)	(110), d
β -Ni(OH) ₂	0,313	0,462	10	37,6	23,5	13,9	31,7
β -Ni(OH) ₂ , ультразвук	0,313	0,461	9,9	29	28,9	15,7	16,4
β -Ni(OH) ₂ , лаз. опр.	0,312	0,460	10,1	32,2	26,8	15,5	17,1
β -Ni(OH) ₂ /C	0,312	0,460	10,3	43,1	25	16,3	27,2
β -Ni(OH) ₂ /C, ультразвук	0,313	0,461	10,2	57,3	21,3	13,5	20,2
β -Ni(OH) ₂ /C, лаз. опр.	0,312	0,460	10,1	35,7	24,8	14,8	27,5

Як видно з табл. 7.1, ультразвукове диспергування та лазерне опромінення призводять до зменшення діаметру кристалітів, а для β -Ni(OH)₂ дана величина зменшується майже у два рази, що, ймовірно, спричинено подрібненням частинок внаслідок опромінення. Крім того, для всіх зразків спостерігається зменшення параметру ґратки c , порівняно з теоретичним значенням, що пов'язано з слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією між шарами Ni(OH)₂.

СЕМ зображення (рис. 7.2–7.4) підтверджують дані X-променевого аналізу. Поверхні чистого β -Ni(OH)₂ та композиту β -Ni(OH)₂/C = 90/10 (рис. 7.2) являють собою сукупність агломерованих частинок. Ультразвукове диспергування та лазерне опромінення (рис. 7.3, 7.4 відповідно) приводять до подрібнення кристалітів та формування окремих пластівців, які являють собою взаємопов'язані пластинчасті

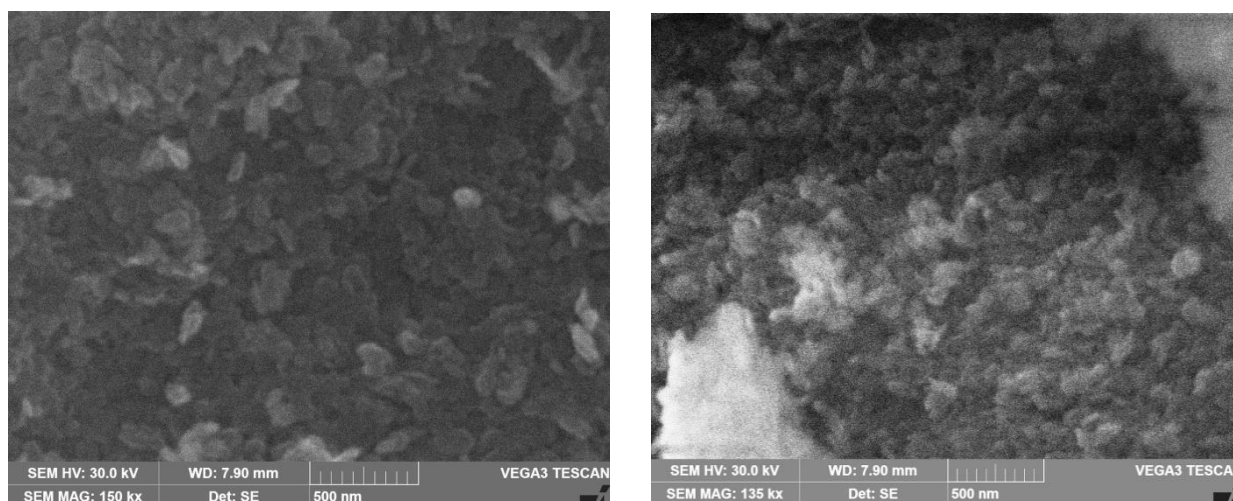
частинки, що утворюють нерегулярні агломерації. СЕМ зображення лазерно-опромінених зразків практично не відрізняються від отриманих ультразвуковим диспергуванням, однак, як видно з рис. 7.4 б, поверхня лазерно опроміненого композиту характеризується більшою рельєфністю.



a

б

Рисунок 7.2 – СЕМ зображення: *a* – $\text{Ni}(\text{OH})_2$, *б* – композиту $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C} = 90/10$

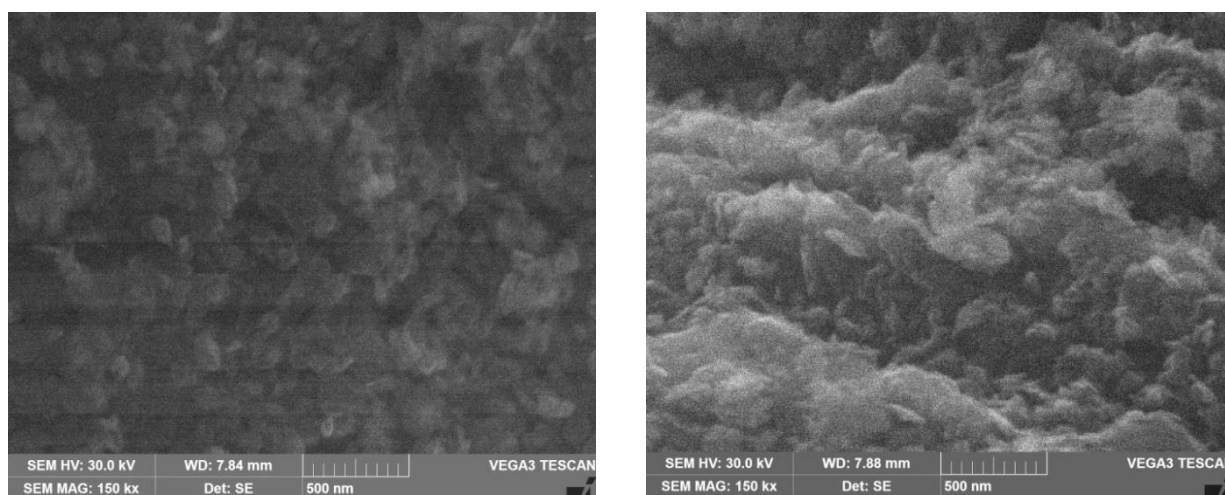


a

б

Рисунок 7.3 – СЕМ зображення підданих дії ультразвуку: *a* – $\text{Ni}(\text{OH})_2$; *б* – композиту $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C} = 90/10$

Таким чином дія ультразвуку та лазерного опромінення приводить до зменшення агломерації частинок та збільшення питомої площі поверхні (табл. 7.2), причому найвищою питомою площею поверхні володіє композит $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$, підданий дії ультразвуку.



а

б

Рисунок 7.4 – СЕМ зображення лазерно опромінених: *а* – Ni(OH)₂; *б* – композиту Ni(OH)₂/C = 90/10

Таблиця 7.2 – Питома площа поверхні досліджуваних матеріалів, обчислена згідно методу BET

Зразок	Площа поверхні S _{BET} , м ² /г
β-Ni(OH) ₂	12
β-Ni(OH) ₂ , ультразвук	40
β-Ni(OH) ₂ , ЛО	39
β-Ni(OH) ₂ /C	48
β-Ni(OH) ₂ /C, ультразвук	83
β-Ni(OH) ₂ /C, ЛО	68
α-Ni(OH) ₂	9
α-Ni(OH) ₂ /C	6

На рис. 7.5 представлено X-променевою дифрактограму отриманих в результаті гідротермального синтезу гідроксиду нікелю та його композиту. Характерні піки на $2\theta = 11,2^\circ$, $33,0^\circ$ і $59,3^\circ$, які відповідають (003), (101) і (110) площинам відповідно, вказують на утворення гексагональної структури α-Ni(OH)₂ (з параметрами ґратки $a = 0,308$ нм та $c = 2,341$ нм), що добре узгоджуються з відповідними стандартами (JCPDS 38-0715) [245, 246].

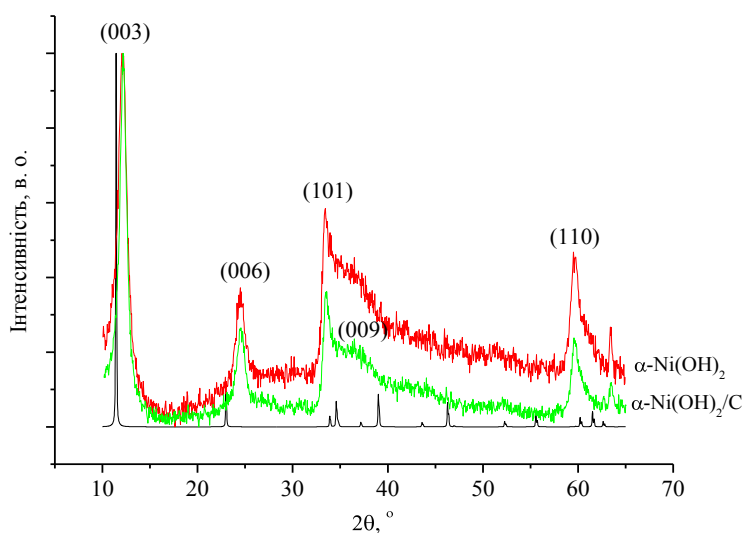


Рисунок 7.5 –
 X-променеві
 дифрактограми
 гідротермально
 отриманих $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ та
 композиту $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$

Асиметричний широкий пік, що спостерігається в області кутів $2\theta = 32\text{--}45^\circ$, характеризує турбостратне розупорядкування, що відповідає за формування чистої α -фази гідроксиду нікелю. СЕМ зображення (рис. 7.6, а) свідчать, що частинки гідротермально отриманого $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ являють собою мікросфери, середній діаметр яких становить 2,5 мкм.

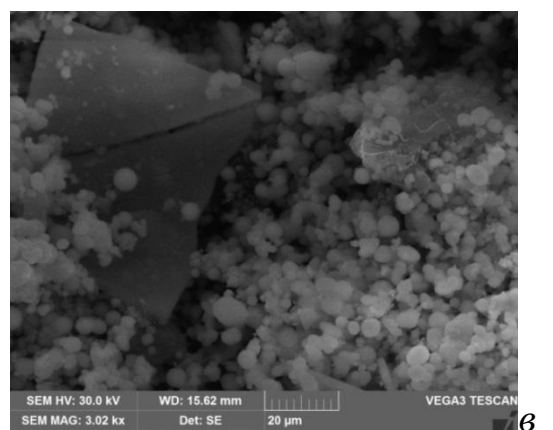
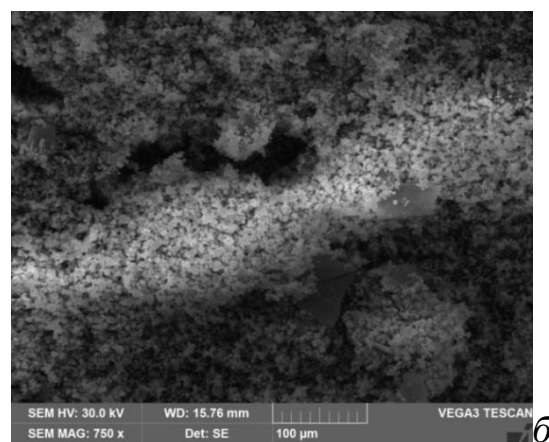
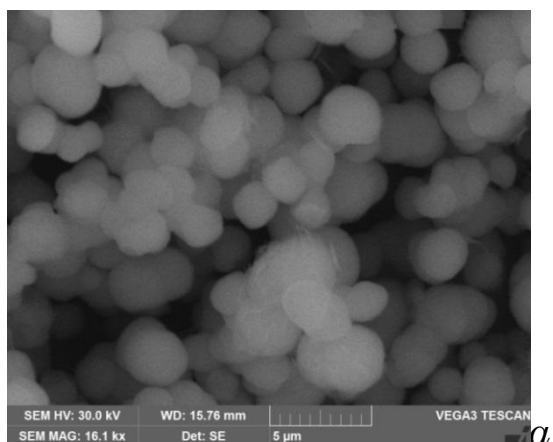


Рисунок 7.6 – СЕМ зображення
 гідротермально-отриманих:
 а – $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$;
 б, в – композиту $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$

Оскільки в шаруватому гідроксиді нікелю взаємодія між шарами є слабкою, а між стеками існує сильний зв'язок, то поверхнева енергія шаруватої площини (001) є найнижчою. Вільна поверхнева енергія є мінімальною тоді, коли відкриті грані складаються з більш низьких за енергією граней (площина (001) для $\text{Ni}(\text{OH})_2$). Таким чином кристали гідроксиду нікелю після формування його ядер переважно ростуть вздовж шаруватої площини [247]. При отриманні композиту за гідротермальною методикою мікросфери гідроксиду нікелю, як видно з рис. 7.6 б, в, заходять в пори вуглецю та покривають його поверхню.

§ 7.2. Термічний аналіз композитів $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$

Термічну поведінку β -гідроксиду нікелю та його композиту з НВМ досліджено з використанням методів ТГ та ДТА [248]. Як видно з рис. 7.7 (крива ТГ), маса $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ в інтервалі температур 558 – 598 К зменшується на 22 %, що, як відомо [249], може бути пов'язано з розкладанням $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на оксид нікелю та воду, яке має місце в інтервалі температур 571–613 К. Таким чином основну масу стабільного залишку можна обґрунтовано віднести до оксиду нікелю. Розташований в околі 593 К ендотермічний пік (рис. 7.7, крива ДТА) добре узгоджується з втратою маси гідроксиду нікелю.

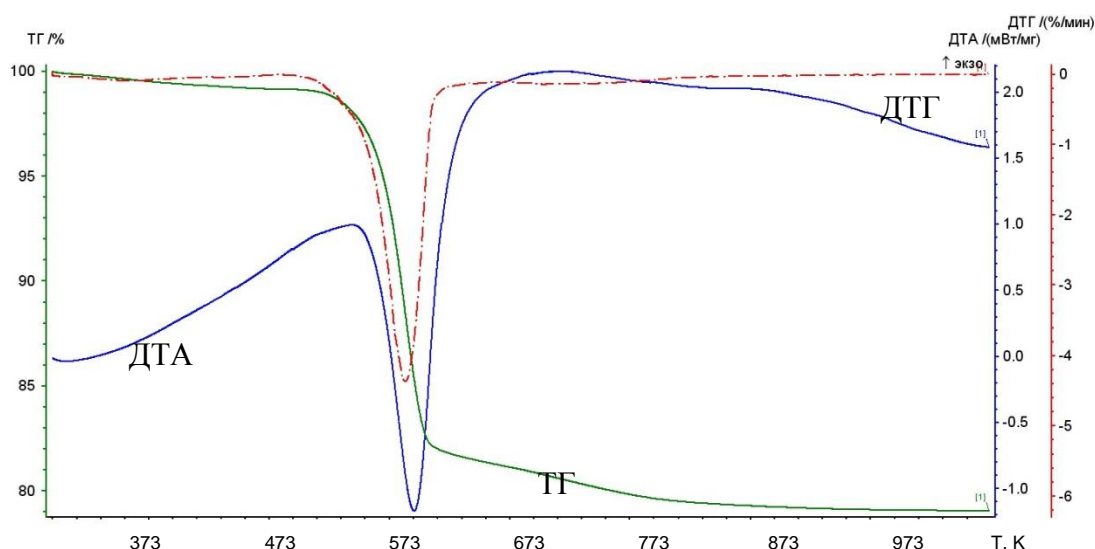


Рисунок 7.7 – Криві термічного аналізу для вихідного $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$

З метою підтвердження даного результату, склад і фазова чистота $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, отриманого внаслідок спікання при 598 К, були досліджені за

допомогою X-променевого дифрактометричного аналізу (рис. 7.8), результати якого показують, що всі отримані піки на КДВ відповідають чистому оксиду нікелю (ГЦК, $Fm\bar{3}m$). Таким чином β -фаза гідроксиду нікелю після нагрівання до 598 К повністю перетворилась в NiO.

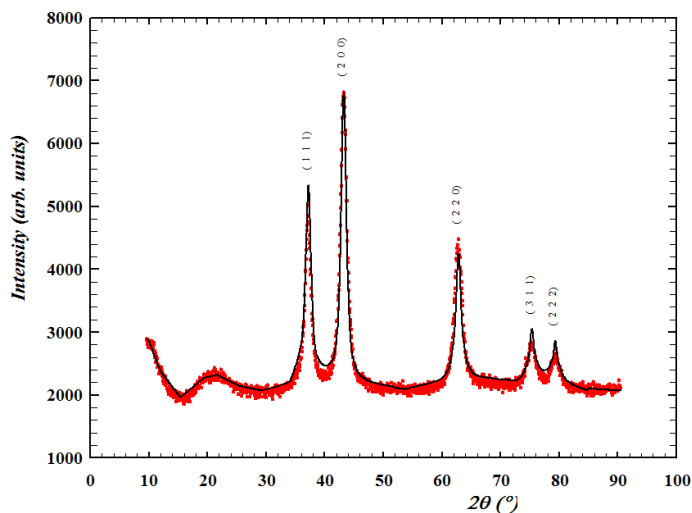


Рисунок 7.8 – X-променева дифрактограма β -Ni(OH)₂, нагрітого до температури 598 К (фаза NiO)

Композит β -Ni(OH)₂/C, внаслідок нагрівання, втрачає масу (рис. 7.9) у два етапи: за рахунок дегідратації та розкладання, про що свідчать два ендотермічні піки в околах 403 та 598 К відповідно. Втрата маси при нагріванні до 413 К, найбільш ймовірно, відбувається за рахунок випаровування поверхнево адсорбованої води, а в діапазоні 413–553 К спричинена видаленням молекул кристалічної води.

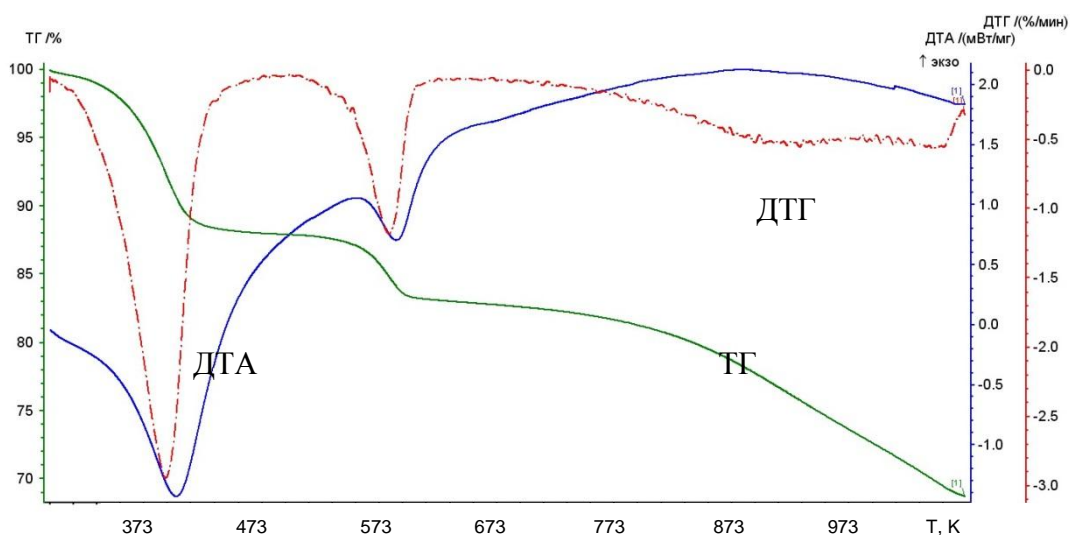


Рисунок 7.9 – Криві термічного аналізу для композиту β -Ni(OH)₂/C

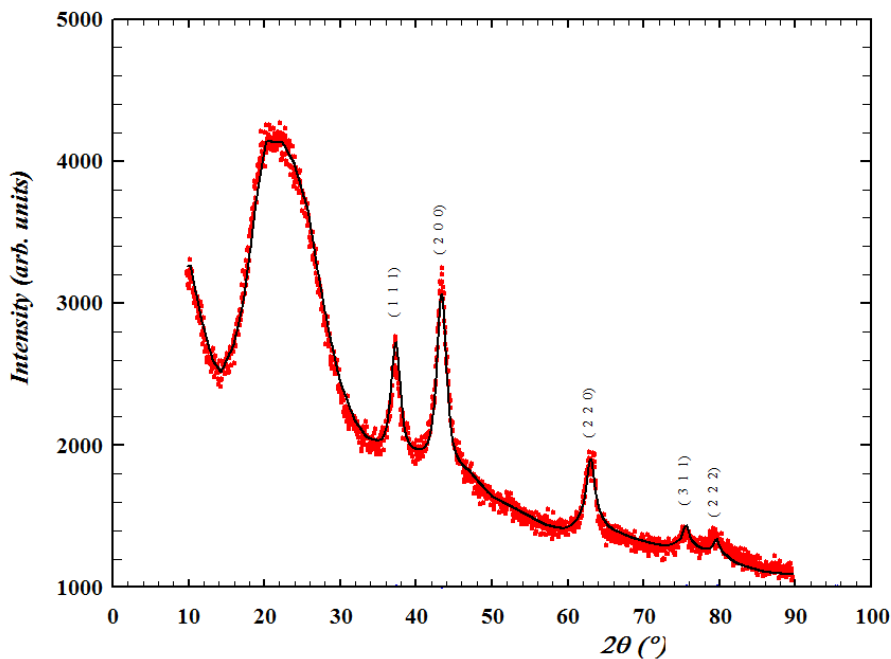


Рисунок 7.10 –
X-променева
дифрактограма
композиту β -
 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$,
нагрітого до 598
К

На X-променевих дифрактограмах композиту, нагрітого до 598 К (рис. 7.10), крім піків характерних для NiO , спостерігається широкий дифракційний пік в околі 23° , який відповідає наявності у композиті НВМ.

§ 7.3. Спектри мікро-КРС гідроксиду нікелю та композиту β - $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$

Спектроскопія КРС є потужним інструментом для дослідження структурних особливостей матеріалів та дає змогу оцінити ступінь однорідності композитів, зокрема наявність чи відсутність в них агломерації частинок. Спектри мікро-КРС вихідного гідроксиду нікелю [250] (рис. 7.11) характеризуються наявністю трьох добре виражених смуг при ~ 312 , 448 і 3582 cm^{-1} , притаманних β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [251]. Максимум при $312,4 \text{ cm}^{-1}$ відповідає коливній оптичній моді E_{1g} симетрії і відображає коливання Ni-OH ґратки, а два інших (при 448 і 3582 cm^{-1}) належать до A_{1g} симетричних мод, що проявляються в результаті коливань розтягу Ni-O зв'язків та симетричних коливань розтягу гідроксильних груп, в яких коливаються лише атоми водню.

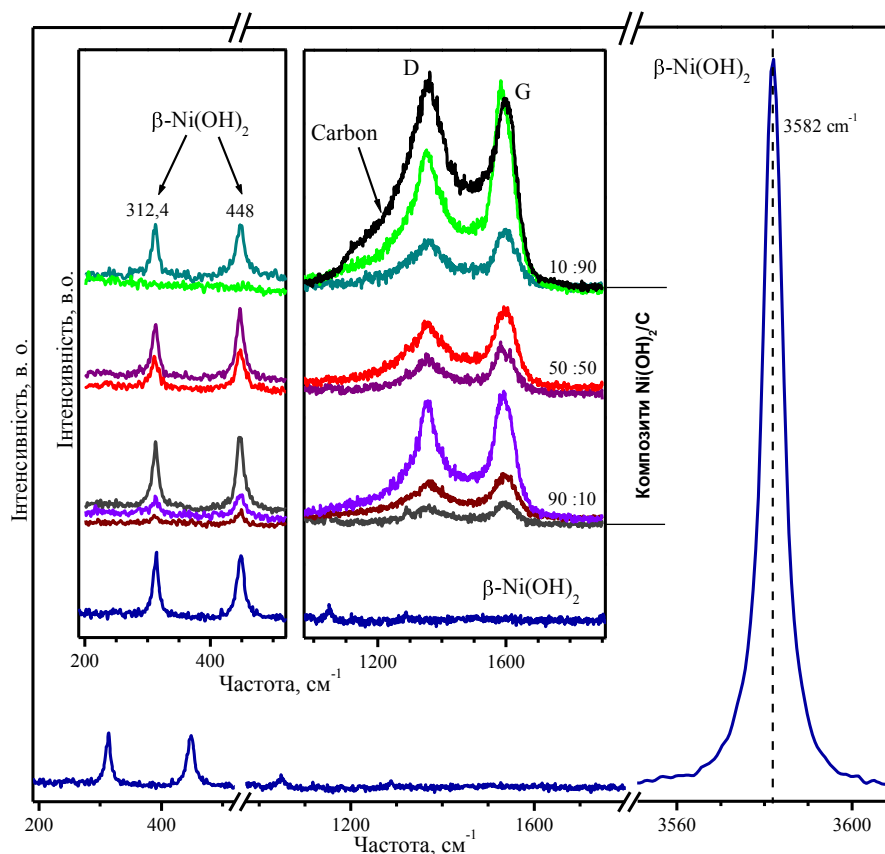


Рисунок 7.11 – Спектри мікро-КРС вихідного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та композитів $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ з різним відсотковим вмістом. $T = 300 \text{ K}$, $\lambda_{36} = 514 \text{ nm}$.

Для всіх досліджуваних композитів реєструються D і G смуги, що відповідають за вуглець, форма яких є типовою для розупорядкованого кристалічного графіту [121]. Як видно з рис. 7.11, одному і тому ж композитному матеріалу відповідають різні спектри: в одних краще проявляються вуглецеві D, G смуги, в інших – смуги характерні для $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ кристалу. Таким чином результати мікро-КРС спектроскопії підтверджують неоднорідність композитів, а саме агломерацію частинок, яку ми спостерігали на СЕМ-зображеннях композитів, отриманих механохімічним методом.

§ 7.4. Електропровідність композитів α -, β -гідроксид нікелю/нанопористий вуглець

Особливістю твердих йонних провідників, є те, що рух йонів може призвести одночасно як до поляризаційної провідності, так і до провідності на постійному струмі (). Схематичне зображення залежності дійсної частини провідності при змінному струмі, представленої в логарифмічному масштабі, від частоти електричного поля (рис. 7.12) містить три області: I – міжфазна поляризація; II – так звана «істинна» провідність на постійному струмі); III – частотно-залежна область, на якій провідність збільшується зі зростанням частоти [252].

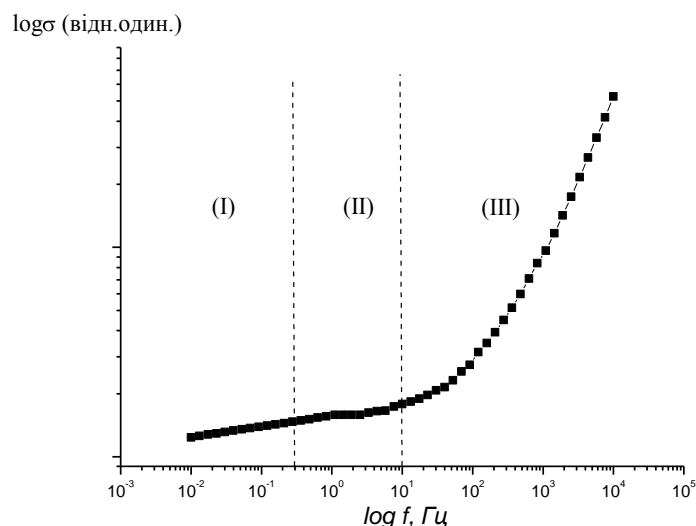


Рисунок 7.12 – Залежність провідності від частоти

Таким чином крім міжфазного поляризаційного ефекту, який є зовнішнім явищем, внутрішню провідність досліджуваних зразків, що відповідає областям II і III, можна записати у вигляді суми двох доданків:

$$(7.1)$$

У чистому $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ дифузія протонів і орієнтації диполів контролюються інтеркальованими молекулами води. Якщо припустити, що перенесення протонів через лужну природу даного матеріалу відбувається через проміжні $\text{OH}\cdot$ групи, то можна побудувати

схематичне зображення транслокації протонів (рис. 7.13 а), з якого видно, що всі протони рухливі і беруть участь в перенесенні заряду. У чистому β -Ni(OH)₂ (рис. 7.13 б) дифузія протонів і дипольна переорієнтація можуть відбуватися тільки між локалізованими протонними дефектами, оскільки в даній фазі протони не беруть участь у водневих зв'язках. Цілком ймовірно, що наявність дефектів упаковки [253] викликає локальні спотворення, які обмежують перенесення заряду на велику відстань.

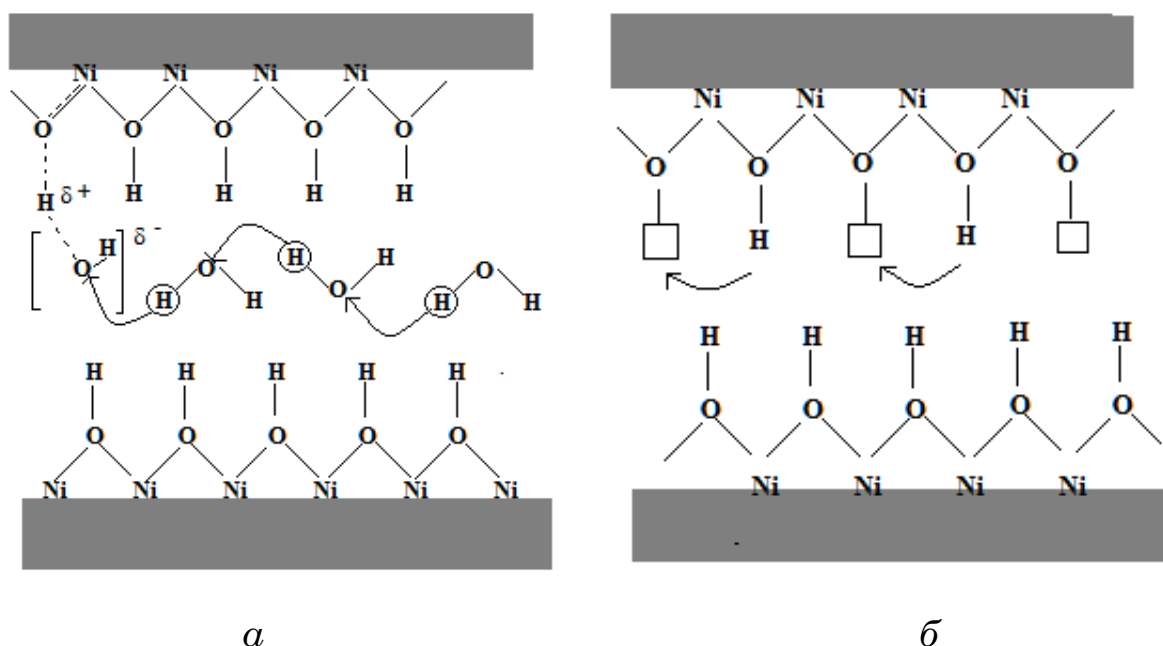


Рисунок 7.13 – Схематичне зображення транслокації протонів (суцільні стрілки) в α -Ni(OH)₂ (а) та β -Ni(OH)₂ (б).

Пунктирні стрілки являють собою надлишок негативного заряду, перенесеного в мережу Ni-O

Відомо [254], що β -Ni(OH)₂ є широкозонним (ширина забороненої зони 4 еВ) напівпровідником *p*-типу з низькою провідністю, тоді як α -Ni(OH)₂ – діелектриком. Як видно з рис. 7.14, для вихідного та модифікованого β -Ni(OH)₂ (криві 1–3) зі збільшенням частоти електропровідність зростає, що пояснюється стрибкоподібним механізмом руху зарядів, причому в області високих частот (> 10³ Гц) спостерігається вихід даного параметра на насичення. У низькочастотному діапазоні проявляється вплив зерен, що призводить до зростання питомого опору матеріалів, а, відповідно, до невисоких

значень питомої електропровідності. Найвищим значенням питомої електропровідності ($2,95 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) у високочастотній області характеризується $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, підданий ультразвуковому диспергуванню, яке призводить до подрібнення частинок матеріалу, а, отже, до зменшення проміжків між ними та кращого контакту, що зменшує опір матеріалу, а, отже, покращує його електропровідні властивості. Питома електропровідність лазерно опроміненого гідроксиду нікелю зменшується, у порівнянні з чистим $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, що, ймовірно, зумовлено ростом дефектності структури досліджуваного матеріалу під дією лазера.

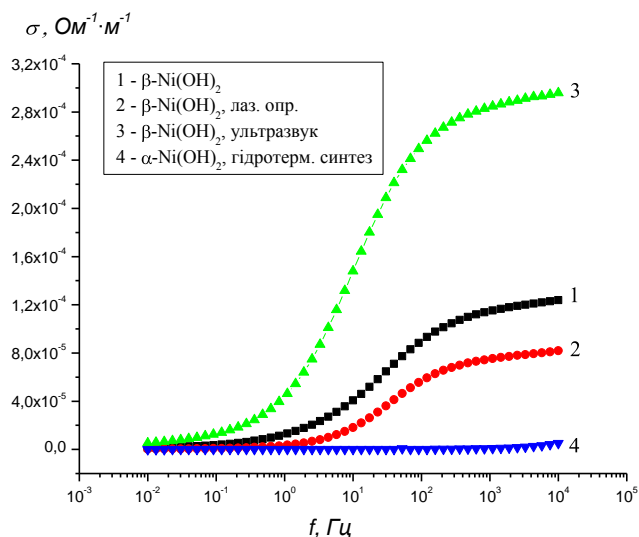
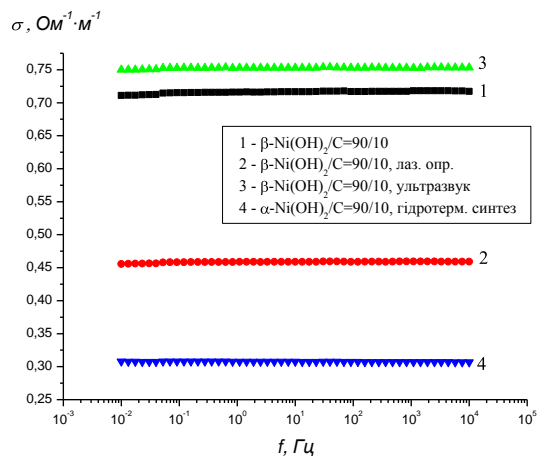
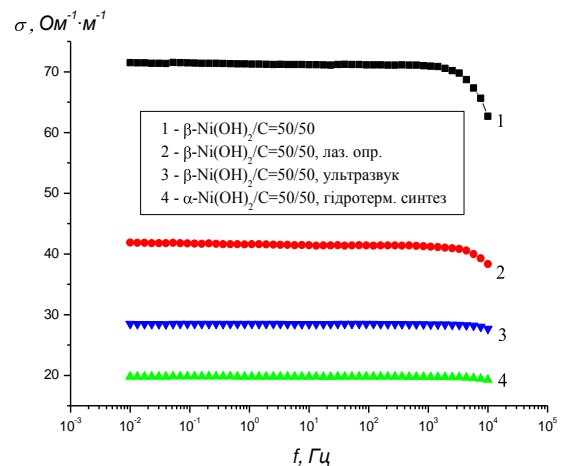


Рисунок 7.14 – Частотні залежності повної електропровідності для гідроксиду нікелю

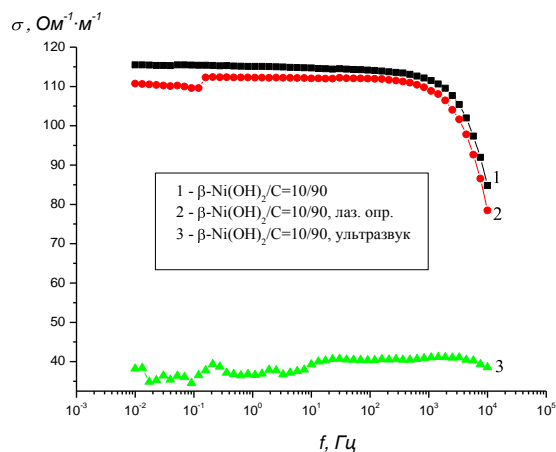
Як видно з рис. 7.15, на якому представлено частотні залежності повної електропровідності для композитів $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ з різним вмістом НВМ, навіть відносно невеликий вміст вуглецю (10 % маси), істотно збільшує електропровідність. Збільшення вмісту вуглецю приводить до зростання електропровідності, зокрема, для композиту $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C} = 90/10$ дане значення становить $115 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (рис. 7.15 в).



а



б



в

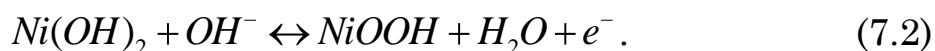
Рисунок 7.15 – Частотні залежності повної електропровідності для композитів з різним вмістом НВМ та модифікацією

§ 7.5. Заряд/розрядні процеси в електрохімічних системах, сформованих на основі лазерно опроміненого та підданого дії ультразвуку композиту $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$

Дослідження електрохімічної поведінки $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ та композитів $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ у водних електролітах проводили у триелектродній комірниці. Робочі електроди формувались з досліджуваних матеріалів шляхом їх змішування з струмопровідною добавкою (ацетиленовою сажею) у пропорції 75:25 % та нанесенням на нікелеву сітку розміром 0,49 см². Допоміжним електродом служив платиновий, а електродом порівняння був хлор-срібний електрод Ag/AgCl. Як електроліт використовувався 33

% водний розчин КОН. Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 у гальваностатичному та потенціодинамічному режимах.

Характерною особливістю поведінки досліджуваних електрохімічних систем є те, що на вольтамперограмі (швидкість сканування 1, 5, 10 мВ/с) чистого β -Ni(OH)₂ (рис. 7.16 а) спостерігаються два окислювально-відновні піки, які відповідають за псевдоємність: один пік анодний (додатна величина струму) при 0,29 В, зумовлений окисленням Ni(OH)₂ до NiOOH, відповідає заряду, а другий – катодний (від’ємна величина струму) при 0,24 В – розряду [255, 256]. Дані піки представляють швидкі оборотні окислювально-відновні процеси, що відбуваються на межі розділу Ni(OH)₂ з одного боку і електроліту з іншого, згідно рівняння:



Механізм розряду можна умовно поділити на три стадії: 1) відновлення йонів нікелю $Ni^{3+} + e^- \rightarrow Ni^{2+}$; 2) входження протона в кристал в ділянки, які характеризуються підвищеною кількістю протонних вакансій, при цьому утворюються дві комірки в кристалічній ґратці гідроксиду нікелю ($[Ni^{3+}(OH)_2]^+$ та $[Ni^{2+}OOH]^-$), які є енергетично нестійкими; 3) міграція електронних вакансій Ni^{2+} до Ni^{3+} , яка не потребує переміщення йонів, є енергетично вигідною та відбувається дуже швидко. Даний механізм дозволяє пояснити довготривалу високу електропровідність на межі електрод/електроліт та в області кристалічної ґратки.

Коефіцієнт дифузії йонів, обчислений згідно (6.1), для β -Ni(OH)₂ становить $9,3 \cdot 10^{-10}$ см²/с, що є достатньо близьким до значення ($1,7 \cdot 10^{-9}$ см²/с), отриманого авторами [257] методом прискороного імпульсного розряду, а залежність пікових струмів від $s^{1/2}$ є лінійною (рис. 7.16 а), що вказує на дифузійну кінетику.

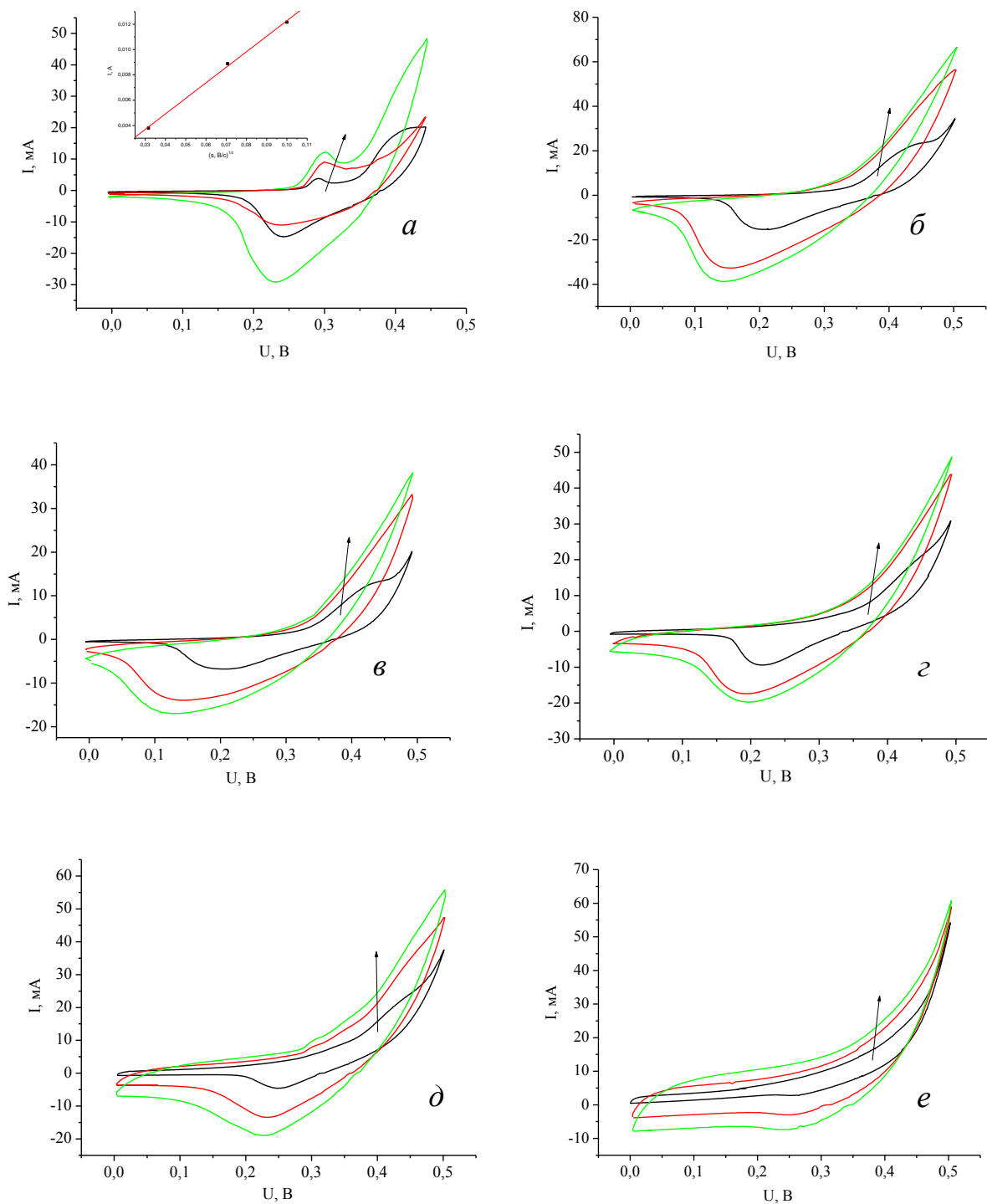
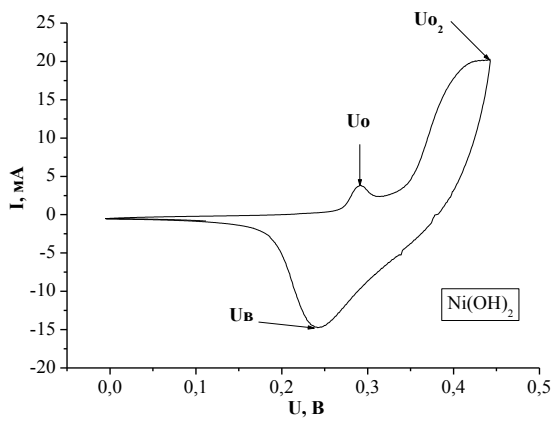


Рисунок 7.16 – Циклічні вольтамперограми β -Ni(OH)₂ (а), композитів β -Ni(OH)₂/C = 90/10 (б), β -Ni(OH)₂/C = 70/30 (в), β -Ni(OH)₂/C = 50/50 (г), β -Ni(OH)₂/C = 30/70 (д), Ni(OH)₂/C = 10/90 (е)

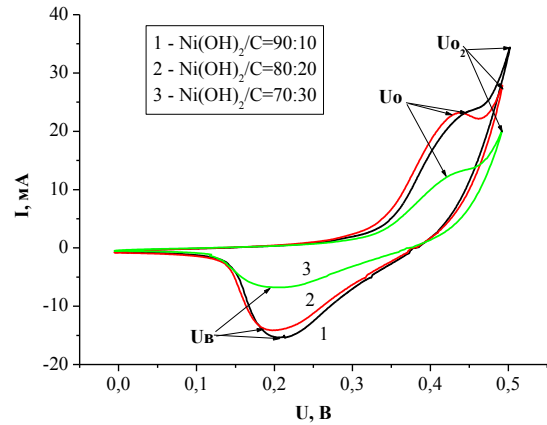
Криві ЦВА композитів характеризуються зменшенням інтенсивності піків з ростом вмісту НВМ (рис. 7.16 б–д), або навіть їх відсутністю у випадку композиту Ni(OH)₂/C = 10/90 (рис. 7.16 е). Крім

того, на кривих ЦВА спостерігається різке збільшення струму на верхній межі напруги, пов'язане з виділенням кисню на поверхні НВМ [258]. Відомо, що різниця напруг анодного та катодного піків характеризує оборотність окисно-відновної реакції [259]. Процес заряду електроду на основі гідроксиду нікелю зазвичай відбувається у конкуренції з реакцією виділення кисню [260], яка обмежує електрохімічну стабільність електроду. Таким чином різниця між напругою піку виділення кисню U_{O_2} та напругою піку окислення U_o є важливим параметром. Велике значення $U_{O_2} - U_o$ відповідає за високу зарядову ефективність електродного матеріалу.

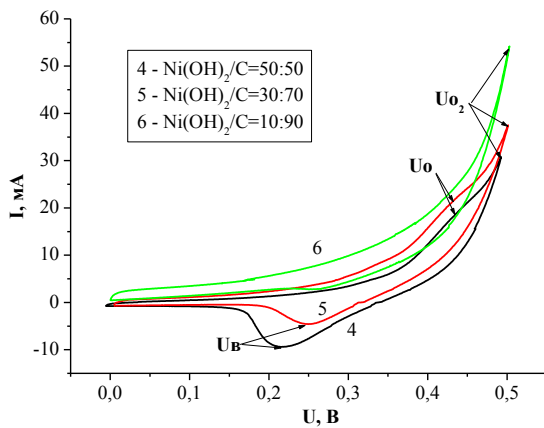
У нашому випадку, пік окислення для чистого β -Ni(OH)₂ відповідає $U_o = 0,29$ В, в той час як катодний пік відновлення відповідає напрузі $U_v = 0,24$ В, у результаті різниця потенціалів $U_o - U_v$ становить 0,05 В (рис. 7.17 а). Для композиту, внаслідок наявності НВМ, анодний пік переміщується в бік більших значень потенціалів, у той час як положення катодного піку майже не змінюється. Зокрема, для композитів на основі β -Ni(OH)₂ з вмістом вуглецю 10, 20, 30, 50 % (рис. 7.17 б, в) $U_o = 0,44$ В, тоді як для композитів з максимальним вмістом вуглецю, він практично не фіксується. Це вказує на те, що окисно-відновні реакції пригнічуються, а заряд накопичується тільки за рахунок утворення ПЕШ. Зміна положення анодного піку струму зазвичай пов'язаний з нуклеацією NiOOH та збільшенням концентрації йонів нікелю (Ni²⁺ або Ni³⁺). Ріст піку струму окислення та зниження піку струму відновлення є результатом відмінної електрокаталітичної активності нанокompозитів β -Ni(OH)₂/C. Детальні особливості циклічних вольтамперограм представлені в табл. 7.3. Потенціальна різниця ($U_o - U_v$) між анодними і катодними позиціями корелюється оборотністю електродної реакції.



а



б



в

Рисунок 7.17 – ЦВА β -Ni(OH)₂ (а) та композитів β -Ni(OH)₂/C (б, в) при швидкості сканування 1 мВ/с

Таблиця 7.3 – Окислювально-відновні піки ЦВА для β -Ni(OH)₂ та його композитів β -Ni(OH)₂/C з різним вмістом вуглецю

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

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

Крім того, форма кривих ЦВА вказує на те, що ємнісна характеристика даних матеріалів відрізняється від ємності ПЕШ, ЦВА якого, як правило, близька до прямокутної форми, тобто вона відображає не тільки ємність ПЕШ, але і швидкі оборотні фарадеївські реакції. Поряд з цим, електроди на основі композитів з НВМ мають більші інтегровані площі при різних швидкостях сканування, тобто дані матеріали можуть досягати відносно більш високої ємності.

При швидкості сканування 1 мВ/с питома ємність чистого β -Ni(OH)₂ становить 238 Ф/г, а композиту β -Ni(OH)₂/C=90:10 – 292 Ф/г; збільшення вмісту вуглецю в композиті призводить до зменшення даних значень (рис. 7.18).

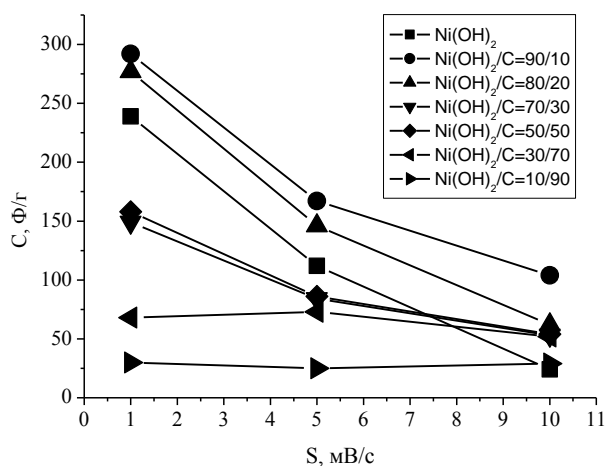


Рисунок 7.18 – Залежність питомої ємності від швидкості сканування для досліджуваних матеріалів

Очевидно, що в композиті β -Ni(OH)₂/C домінуючим є вклад псевдоємності. Вуглець забезпечує більшу кількість активних центрів для окисно-відновних реакцій, шляхом збільшення питомої площі поверхні, яка приводить до зменшення питомого опору електрода. При швидкості сканування 10 мВ/с, величина питомої ємності для чистого β -Ni(OH)₂ зменшується до 24 Ф/г, а для композиту β -Ni(OH)₂/C = 90/10 – до 104 Ф/г, що викликане ефективним транспортом йонів в пори активних матеріалів при низькій швидкості сканування, у той час як при більш високій швидкості сканування, деякі активні ділянки поверхні пор не встигають накопичувати заряд. Таким чином встановлено, що оптимальна кількість вуглецю повинна становити близько 10 % маси композиту.

На рис. 7.19 представлено гальваностатичні заряд/розрядні криві чистого $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ та нанокompозиту $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}=90/10$, отримані при струмі розряду 5 мА у діапазоні 0-0,4 В, несиметричність яких пояснюється кінетичною необоротністю електроліту на електродних матеріалах у зв'язку з проходженням фарадеївських реакцій.

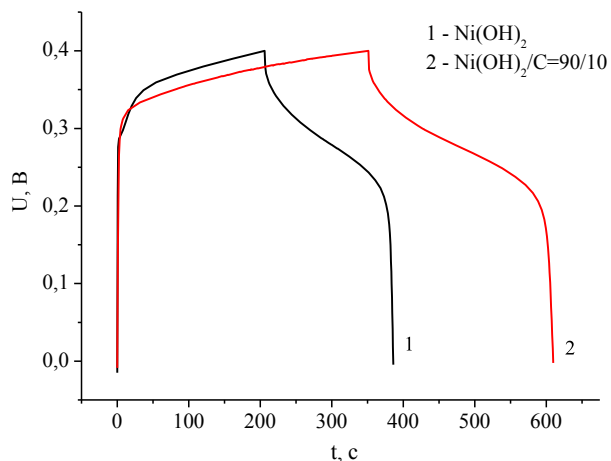
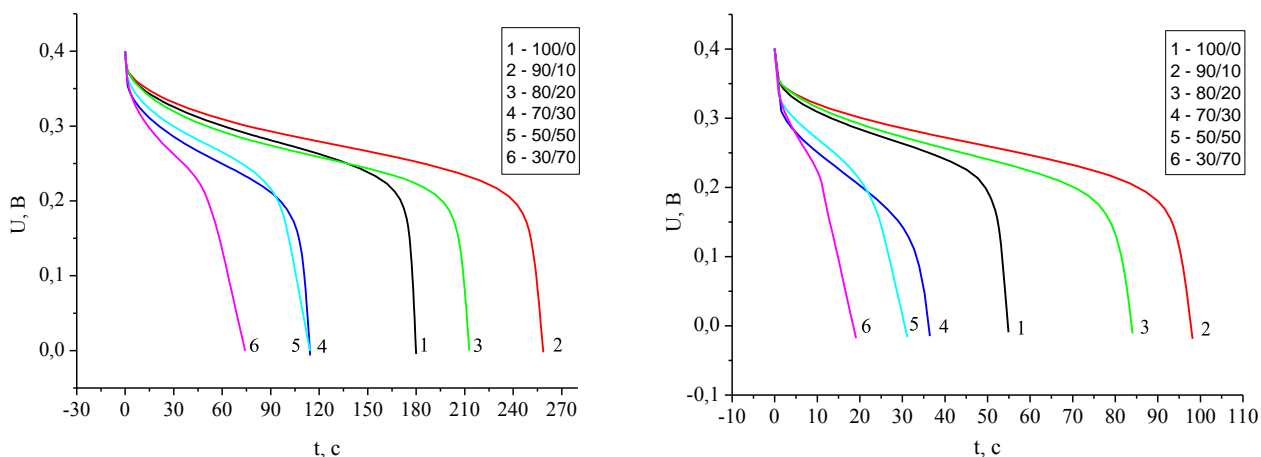


Рисунок 7.19 –
Заряд/розрядні криві
досліджуваних матеріалів

На розрядних кривих для всіх досліджуваних матеріалів (рис. 7.20) спостерігаються лінійні ділянки у діапазоні 0,2–0 В, пов'язані з ємністю ПЕШ, яка утворюється на межі електрод/електроліт, та плато у діапазоні 0,35–0,2 В, пов'язане з псевдоємністю матеріалів; вони вказують на те, що процес відновлення нікелю є домінуючим.



a

б

Рисунок 7.20 – Розрядні криві композитів з різним вмістом вуглецю при струмі 5 (*a*) та 10 мА (*б*)

Однак, при збільшенні вмісту вуглецю до 70 %, розрядне плато скорочується, що свідчить про зниження ймовірності проходження оборотних окислювально-відновних реакцій.

Значення питомої ємності (рис. 7.21), обчисленої з розрядних кривих при струмі 5 мА, для композитів β -Ni(OH)₂/C=90/10 та β -Ni(OH)₂/C=80/20 становить 220 Ф/г та 176 Ф/г відповідно, що перевищує дане значення для β -Ni(OH)₂ (156 Ф/г) та корелює з даними, отриманими з кривих ЦВА.

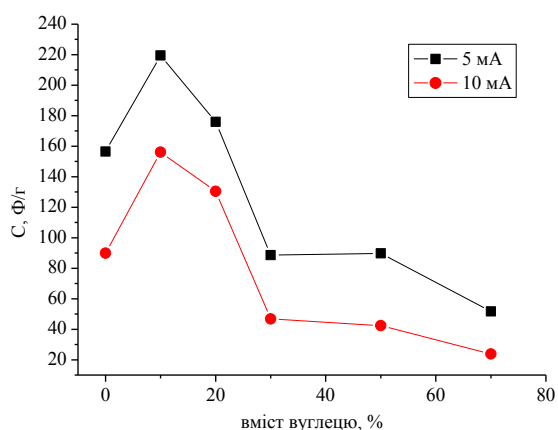
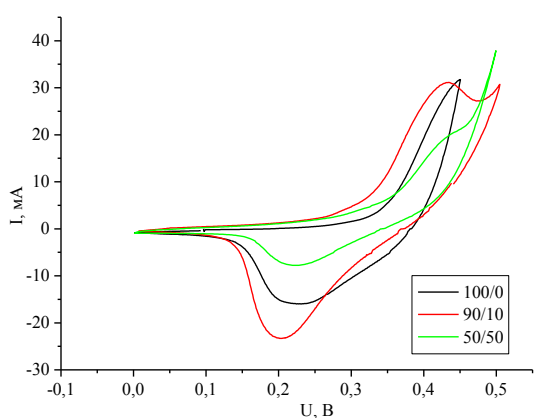
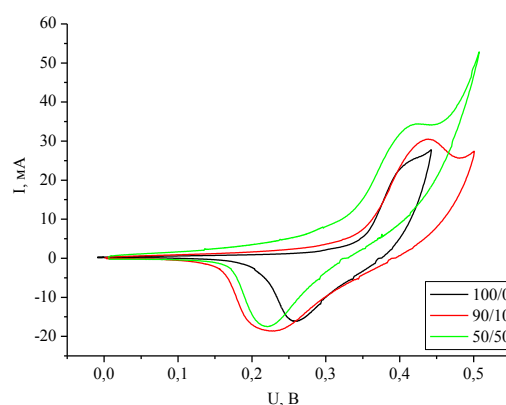


Рисунок 7.21 – Питома ємність, обчислена з гальваностатичних розрядних кривих

Значення питомої ємності, обчисленої з ЦВА (рис. 7.22) та гальваностатичних розрядних кривих (рис. 7.23) матеріалів, підданих ультразвуковому диспергуванню та лазерному опроміненню, подано в табл. 7.4.



а



б

Рисунок 7.22 – ЦВА для досліджуваних матеріалів, підданих ультразвуковому диспергуванню (*а*) та лазерному опроміненню (*б*) при швидкості сканування 1 мВ/с

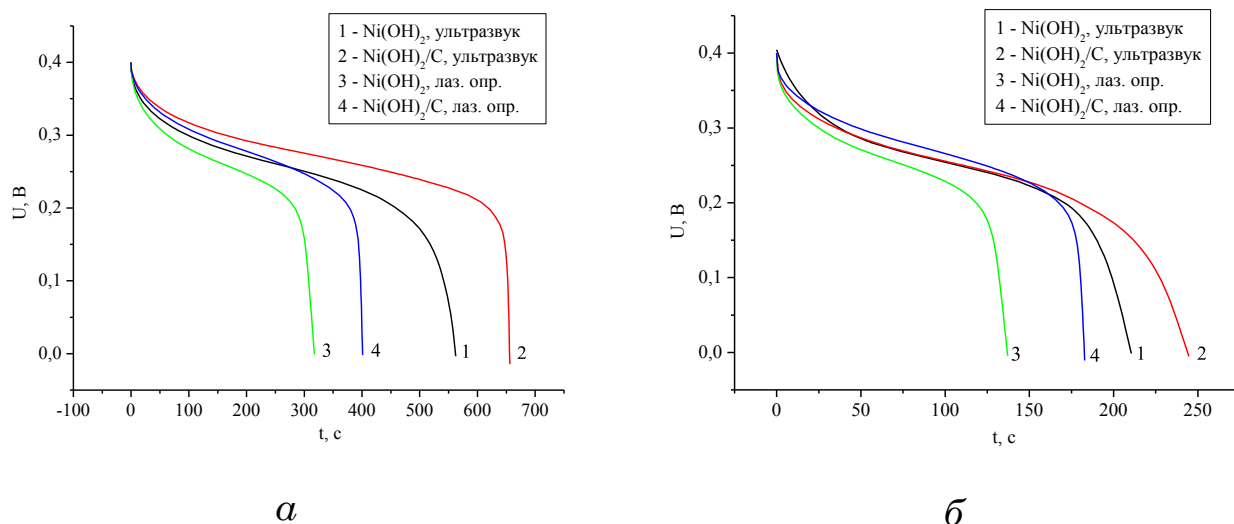


Рисунок 7.23 – Гальваностатичні розрядні криві при струмах 5 мА (а) та 10 мА (б)

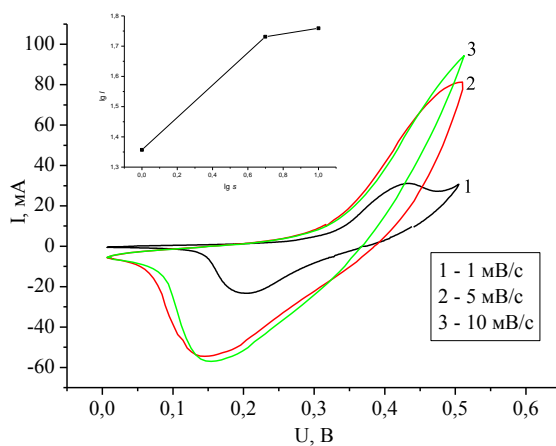
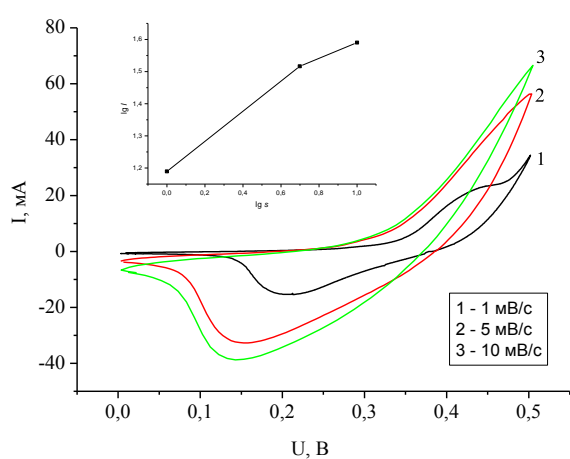
Таблиця 7.4 – Значення питомої ємності композитів β -Ni(OH)₂/C (Ф/г)

Матеріал	Ультразвук					Лазерне опромінення				
	Швидкість сканування, мВ/с			Струм розряду, мА		Швидкість сканування, мВ/с			Струм розряду, мА	
	1	5	10	5	10	1	5	10	5	10
Ni(OH) ₂	341	113	58	433	353	282	146	85	265	215
Ni(OH) ₂ /C=90/10	411	279	140	554	472	326	236	155	328	306
Ni(OH) ₂ /C=70/30	268	118	73	236	193	239	100	74	136	103
Ni(OH) ₂ /C=50/50	182	100	73	89	62	150	81	59	33	32
Ni(OH) ₂ /C=30/70	132	68	57	34	20	74	41	15	39	23

Як видно з табл. 7.4, як ультразвукове диспергування, так і лазерне опромінення приводять до покращення питомих характеристик композитів β -Ni(OH)₂/C. Найвищою питомою ємністю володіє композит Ni(OH)₂/C=90/10, підданий дії ультразвуку (554 та 472 Ф/г при струмах розряду 5 та 10 мА відповідно), що, ймовірно, пов'язано з розривом слабких ван-дер-ваальсових зв'язків між шарами гідроксиду нікелю та утворенням додаткових гостьових позицій для йонів електроліту під дією ультразвуку. Поряд з цим, лазерно опромінений композит також демонструє достатньо високі значення питомої ємності (328 та 306 Ф/г, при струмах 5 та 10 мА відповідно), що спричинено зростанням кількості

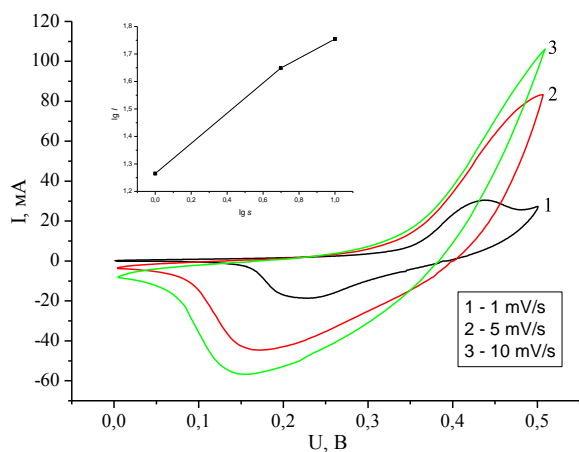
дефектів під дією лазерного опромінення. З ростом концентрації дефектів, зростає і концентрація вільних носіїв заряду.

На рис. 7.24 представлено ЦВА досліджуваних систем та залежності $\lg I = f(\lg s)$ (на вставках до них). Згідно рівняння (6.1), якщо нахил даної залежності дорівнює 1, то система поводить себе як ідеальний ЕК, якщо ж кут нахилу становить 0,5, то даній системі властиві дифузійні процеси.



a

б



в

Рисунок 7.24 – ЦВА для композитів β -Ni(OH)₂/C=90/10 (*a*), після дії ультразвуку (*б*) та лазерного опромінення (*в*). Вставка: графік залежності $\lg I = f(\lg s)$

Для даних композитів кут нахилу прямої становить 0,47–0,55 (з похибкою обчислень 0,01), що свідчить про наявність дифузійних процесів, які внаслідок дії ультразвуку та лазерного опромінення інтенсифікуються, а отже, коефіцієнт дифузії йонів зростає, що можна пояснити меншим розміром частинок та більшою питомою площею поверхні, що забезпечує кращий контакт частинок з розчином електроліту та

сприяє швидкому йонному перенесенню, прискоренню реакції та зменшенню поляризації електрода під час процесу заряд/розряду.

З метою більш детального вивчення електрохімічної поведінки досліджуваних матеріалів застосовано імпедансну спектроскопію з подальшим моделюванням діаграм Найквіста (рис. 7.25). Підбір елементів дозволив отримати еквівалентну електричну схему (рис. 7.26), яка складається з послідовно з'єданого опору R_0 , ланки $R_1 - CPE_1$, та елемента постійної фази CPE_2 .

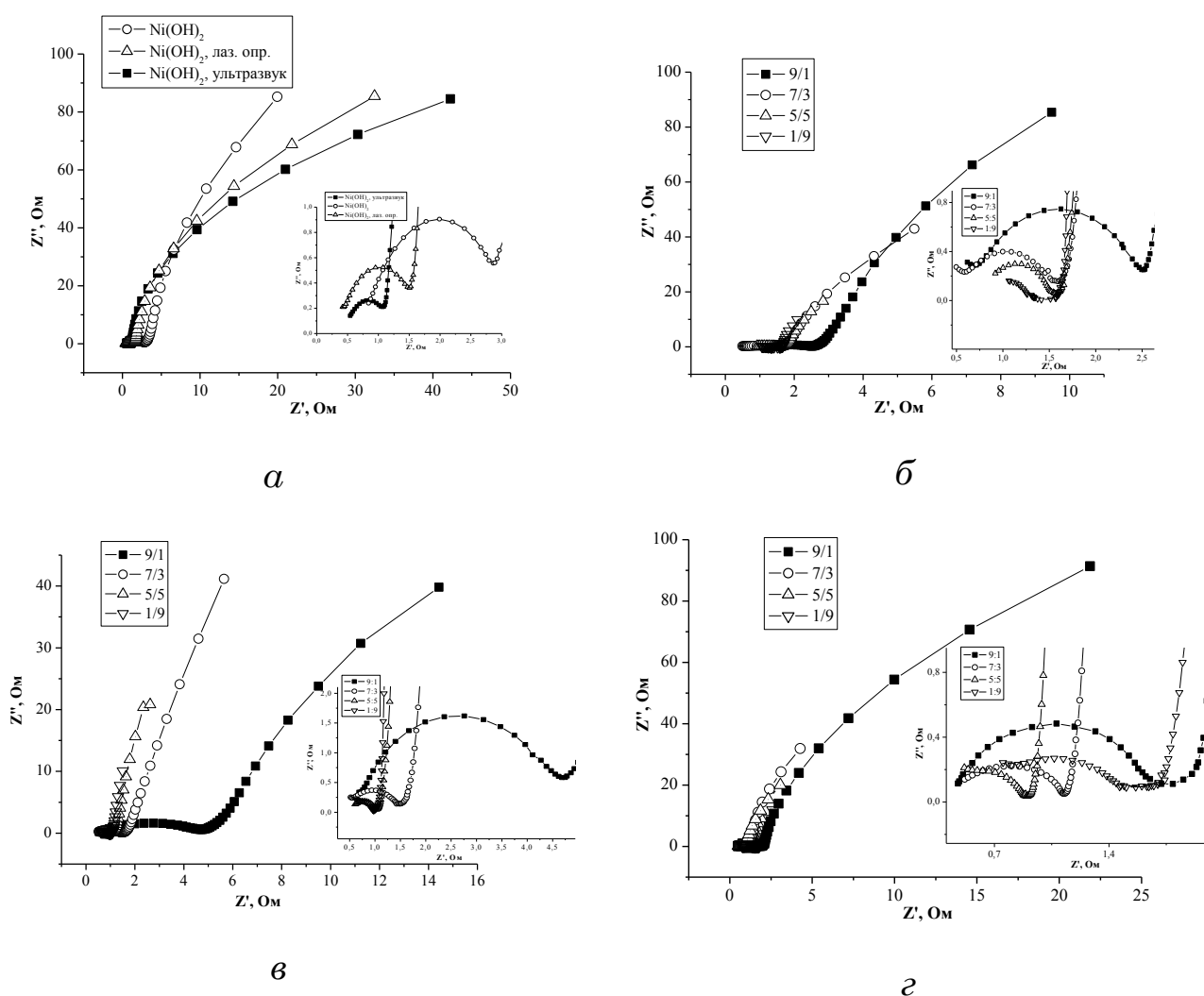


Рисунок 7.25 – Діаграми Найквіста для: *а* – β - $Ni(OH)_2$; *б* – композиту β - $Ni(OH)_2/C$ з різним вмістом вуглецю; *в* – лазерно опроміненого композиту β - $Ni(OH)_2/C$; *г* – композиту β - $Ni(OH)_2/C$, підданого ультразвуковому диспергуванню

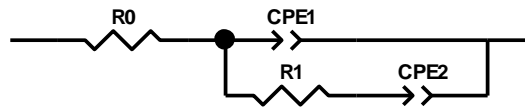


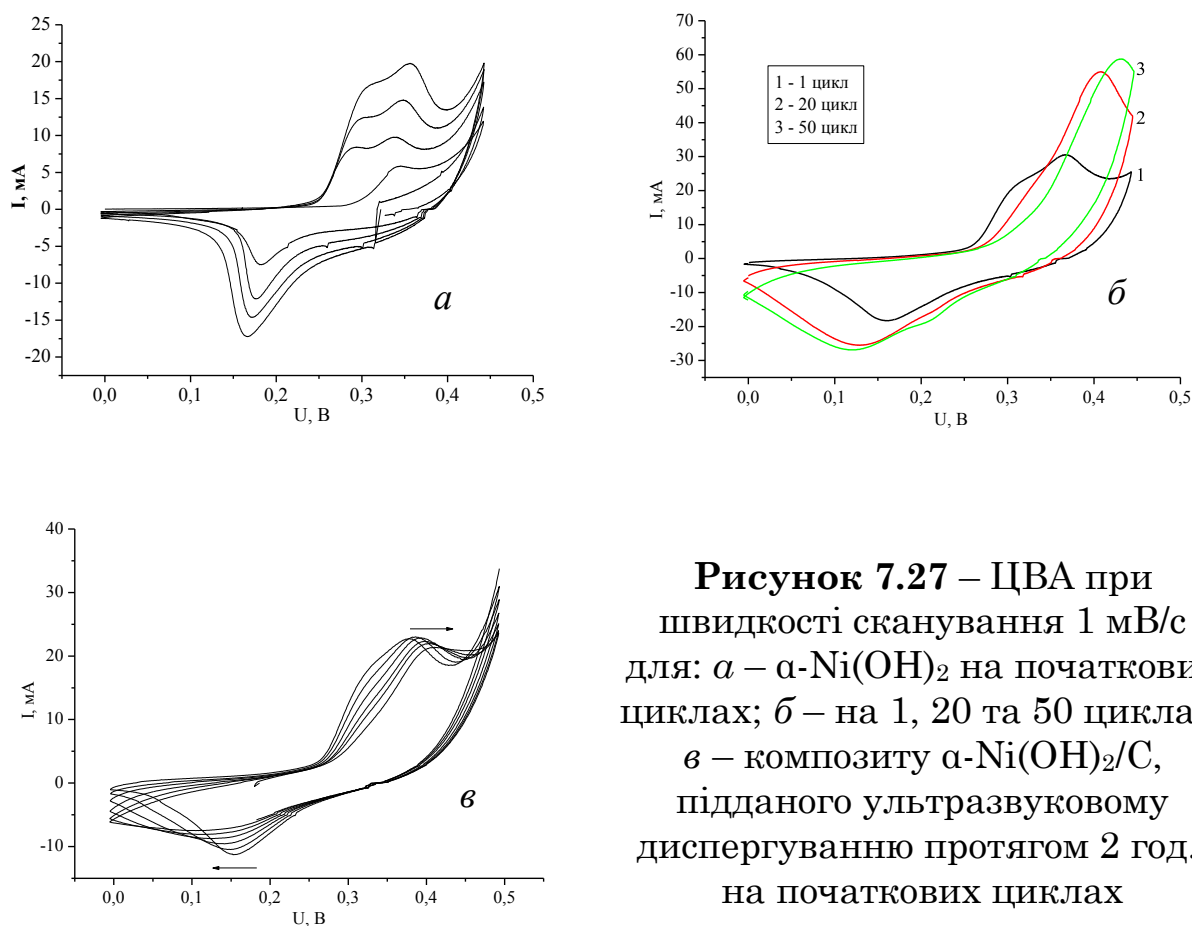
Рисунок 7.26 – ЕЕС, підібрана для апроксимації діаграм Найквіста (рис. 7.25)

Як видно з рис. 7.25 а, модифікація лазерним опроміненням та ультразвуком приводить до зменшення радіуса півкола у високочастотній області, що пов'язано зі зменшенням опору активного матеріалу, контактів та електроліту і пояснюється процесами, що мають місце на межі матеріал/електроліт, які можна змоделювати паралельно з'єднаним елементом постійної фази CPE_1 , що відповідає за ємність ПЕШ та йонним опором R_1 , що виникає при перенесенні заряду через межу електрод/електроліт (рис. 7.26). При нижчих частотах кут нахилу кривої Варбурга, що моделюється послідовно з'єднаним елементом CPE_2 і відповідає за дифузійні процеси перенесення йонів по міжкристалічних межах гідроксиду нікелю та частинках вуглецю, з модифікацією зменшується, що пояснюється зростанням інтенсивності проходження окисно-відновних процесів. Елемент постійної фази CPE відображає експоненціальний розподіл параметрів даної електрохімічної реакції, пов'язаної з подоланням енергетичного бар'єру при перенесенні заряду та маси.

Для композитів $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ після додавання вуглецю, діаметр півкола зменшується, що пов'язано з нижчим опором перенесення заряду, завдяки вищій провідності композитів. Таким чином НВМ зменшує відстань для йонної інтеркаляції, а наявність макро/мезопор, що утворюються чергуванням нанопластівців гідроксиду нікелю, підданого ультразвуковому диспергуванню, сприяє покращенню дифузії йонів електроліту в пористу структуру, що також зменшує значення опору перенесення заряду.

§ 7.6. Електрохімічна поведінка композитів $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, отриманих гідротермальним методом

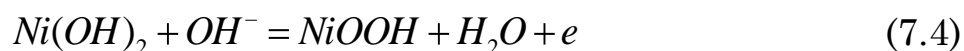
Електрохімічні дослідження за трьохелектродною схемою проводились для отриманих гідротермальним методом $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ та композитів $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, в яких НВМ підданий ультразвуковому диспергуванню протягом 25 хв. та 2 год. і лазерному опроміненню протягом 3 хв. На рис. 7.27 представлено ЦВА для $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ та композиту $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, підданого ультразвуковому диспергуванню протягом 2 год. при швидкості сканування 1 мВ/с. Швидкість сканування підбиралась експериментально з міркувань заповнення гостьових позицій йонами електроліту з врахуванням їх рухливості.



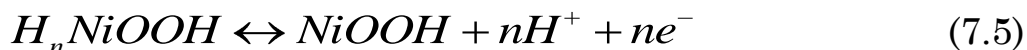
На ЦВА (рис. 7.27 *a*) для $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ спостерігаються два анодні піки при 0,3 та 0,35 В, наявність яких вказує на те, що при анодному окисненні α -гідроксиду нікелю, утворюється система з двома окремими фазами, що існують при різних потенціалах і являють собою, ймовірно,

α - та β -Ni(OH)₂ згідно зі схемою Бодє [261]. У катодній області пік не подвоюється, тобто кінетичні характеристики відновлення двох фаз не відрізняються. Під час циклювання (рис. 7. 27 б) анодний пік струму зсувається в сторону позитивного потенціалу (від 0,37 до 0,44 В відносно Ag/AgCl), що, ймовірно, пов'язано з процесом переходу до більш стабільної β -фази. Оскільки α -фаза є термодинамічно нестабільною, то перетворення в β -фазу або змішану фазу є енергетично вигідним процесом, що і демонструє зсув анодного піку струму в напрямку позитивного потенціалу. Таким чином найбільш ймовірно, перехід між фазами протікає за допомогою двох окремих, але доповнюючих, процесів, а саме переходу до β -Ni(OH)₂ в концентрованому розчині КОН і електрохімічного циклювання між окисленими та відновленими станами.

Трансформація турбостратної α -фази в β -фазу відбувається за рахунок втрати молекул води в кристалічній структурі. Вища електрохімічна активність α -фази пов'язана з активністю води в кристалічній структурі. Відомо, що перехід Ni²⁺ до Ni³⁺ є твердотільною протонною інтеркаляцією/деінтеркаляцією та супроводжується двома процесами: видаленням катіонів лужних металів і йонів нітратів та видаленням гідроксильних йонів / протонів з вільними молекулами води. Реакцію



можна переписати



Істотним фактором є збільшення піку анодного струму від першого (30,6 мА) до 50-го циклу сканування (59,2 мА), що може бути віднесено до електрохімічної активності молекул води, зв'язаних з протонами. Таким чином при анодній поляризації, йони OH⁻ рухаються у напрямку до межі плівка матеріал / розчин:

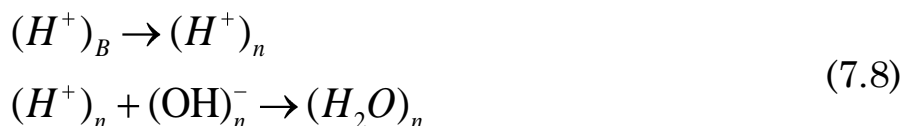


де V являє собою об'ємну частину розчину, а S – поверхню плівки. Залежно від локального електричного поля і товщини плівки, дифузія

ОН⁻ йонів від поверхні до будь-якого місця в середині плівки (B) буде відбуватись:



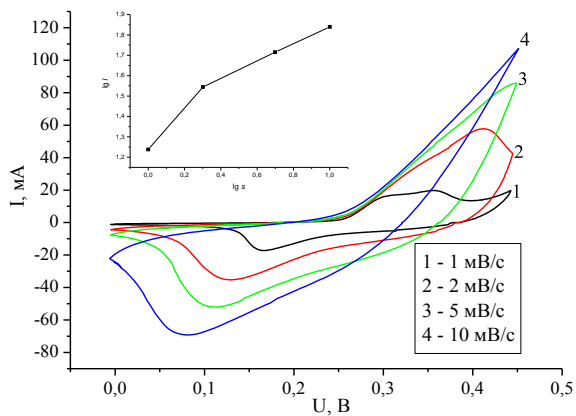
Окислення двовалентних груп гідроксиду вивільняє протони, які дифундують від електрода до місць в оксиді, де вони з'єднуються з йонами ОН⁻ з утворенням води, тобто



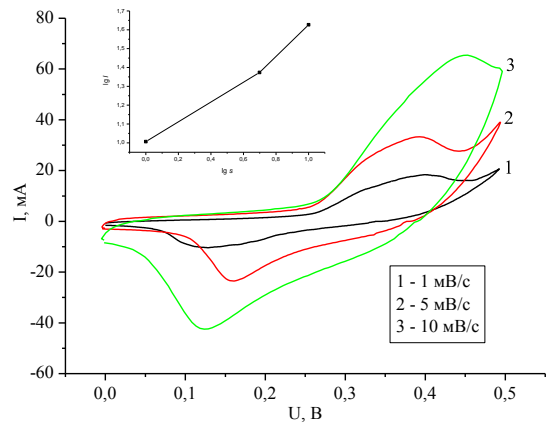
де n є місцем нейтралізації. Під час процесу окислення, місця нейтралізації рухаються в напрямку до розчину і цей процес припиняється після досягнення фази розчину, що пояснює наявність градієнта концентрації води в плівці і, що зміна електрохімічної активності може бути пов'язана з активністю води в твердій фазі [262].

На ЦВА для композиту $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ (рис. 7.27 в) наявний тільки один пік, що відповідає за α -фазу. Таким чином можна стверджувати, що додавання вуглецю підвищує стабільність $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ у процесі циклювання.

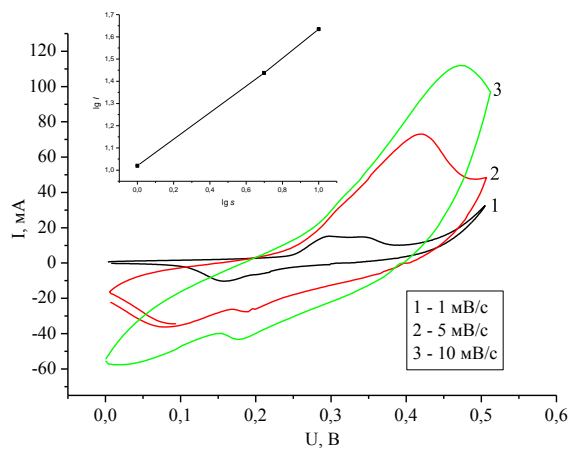
ЦВА при різних швидкостях сканування для $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ та $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$, модифікованих лазерним опроміненням і ультразвуком, та залежності $\lg I = f(\lg s)$ (на вставках) представлено на рис. 7.28, з якого видно, що на ЦВА для композиту $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$, підданого ультразвуковому диспергуванню протягом 25 хв. (рис. 7.28 г), спостерігається два анодних піки, які вказують на наявність як α -фази так і окислених форм β -фази. Прямі залежності пікових струмів від швидкості сканування не перетинають початок координат, що свідчить про складні процеси, які відбуваються під час процесу заряд/розряду.



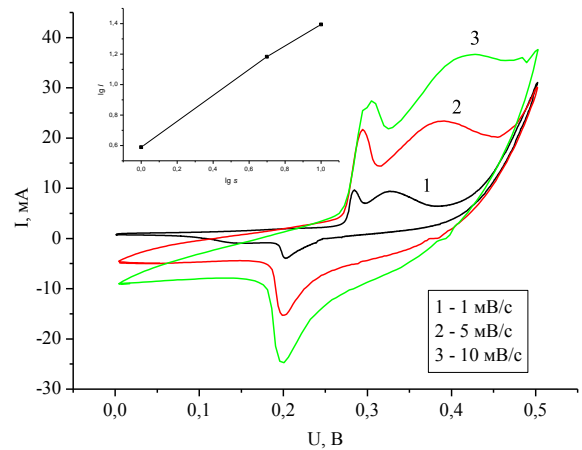
a



б



в



г

Рисунок 7.28 – ЦВА для: *a* – $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, *б* – $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, підданого ультразвуковому диспергуванню (2 год.), *в* – лазерно опроміненого $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, *г* – $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, підданого ультразвуковому диспергуванню (25 хв.)

Згідно розрахунків за результатами аналізу ЦВА, найвищу питому ємність демонструє композит $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, підданий ультразвуковому диспергуванню протягом 2 год. (310 Ф/г, при швидкості сканування 1 мВ/с) (рис. 7.29).

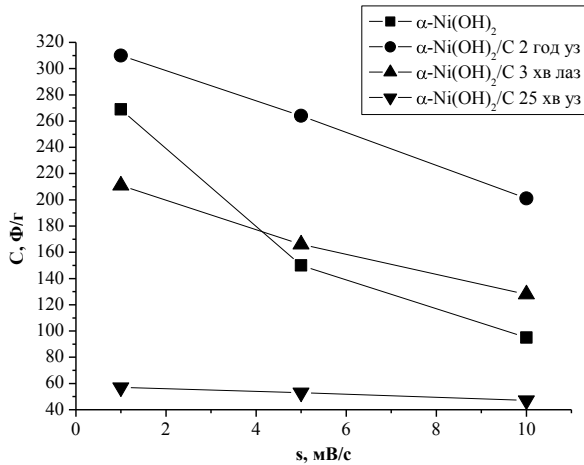
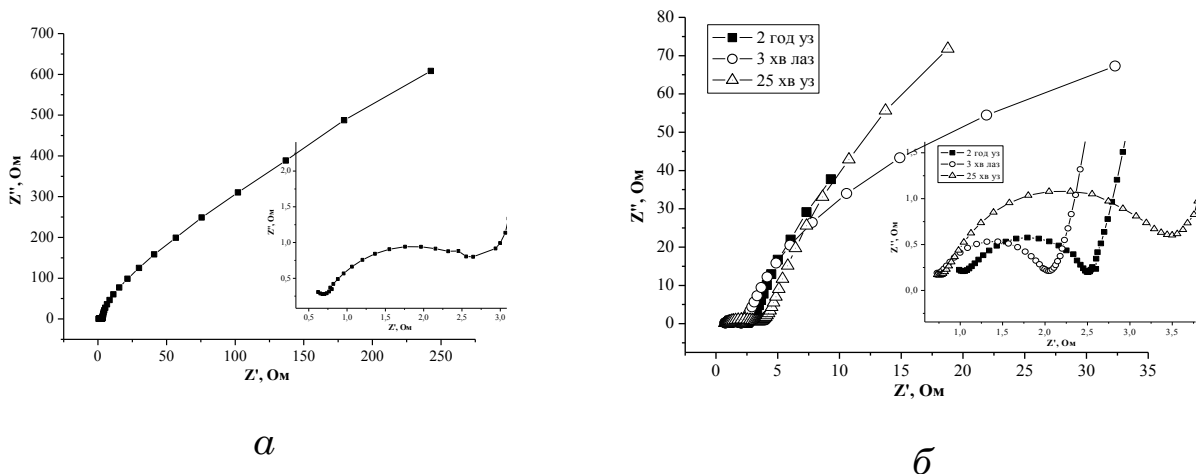


Рисунок 7.29 – Залежність питомої ємності від швидкості сканування для гідротермально-отриманих матеріалів

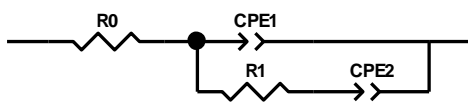
Імпедансні спектри $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ та композитів $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ та ЕЕС, підібрану для апроксимації діаграм Найквіста, представлено на рис. 7.30.



a

б

Рисунок 7.30 – Діаграми Найквіста $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (*a*), композитів $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ (2 год. ультразвук) (*б*), $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ (3 хв. лаз. опр.) (*в*), $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$ (25 хв. ультразвук) (*г*) та ЕЕС (*д*)



в

У високочастотній області півколо, яке є характеристикою опору перенесення заряду, вказує на те, що електроди на основі $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ та композиту $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, підданого ультразвуковому диспергуванню протягом 25 хв., мають більший опір перенесення заряду, ніж інші електроди (табл. 7.5).

Таблиця 7.5 – Параметри еквівалентної схеми для різних матеріалів

Матеріал	R_1	R_2	CPE_{1-T}	CPE_{1-P}	CPE_{2-T}	CPE_{2-P}
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	0,51	3,5	0,0057	0,9	0,011	0,63
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2 / \text{C}$ (2 год УЗ)	0,93	1,5	0,0033	0,88	0,325	0,62
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2 / \text{C}$ (3 хв ЛО)	0,65	1,7	0,0019	0,89	0,169	0,55
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2 / \text{C}$ (25 хв УЗ)	0,71	3,1	0,0033	0,89	0,174	0,75

При нижчих частотах нахил лінії імпедансу Варбурга інтерпретується як емпіричний параметр, пов'язаний лише якісно, а не кількісно, з дифузійним опором, де більший нахил відповідає повільнішій швидкості дифузії, а низький нахил – швидшому темпу дифузії [263]. Таким чином електрод на основі композиту $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, підданого ультразвуковому диспергуванню протягом 2 год., має менший протонний дифузійний опір, ніж інші електроди.

Як видно з табл. 7.5, найнижчим опором перенесення заряду володіє композит $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, підданий дії ультразвуку протягом 2 год. Таким чином введення НВМ в структуру гідроксиду нікелю та дія ультразвуку успішно стабілізують $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ в лужних середовищах та підвищують провідність композитних матеріалів.

§ 7.7. Порівняльні питомі характеристики гібридних систем на основі композитів гідроксид нікелю, триоксид молібдену / нанопористий вуглець

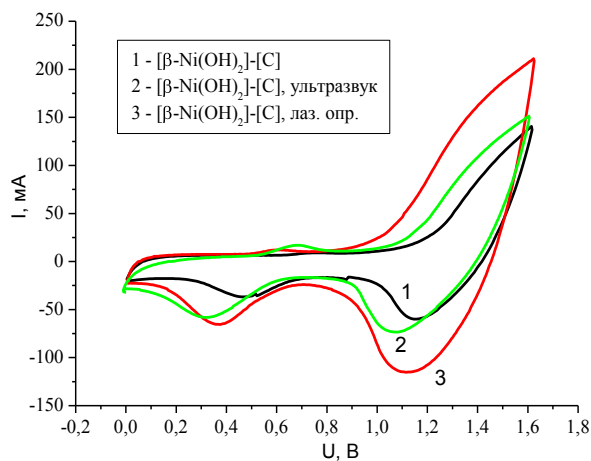
Гібридні конденсатори на основі гідроксиду нікелю та вуглецевого електроду у водних електролітах, привертають все більшу увагу дослідників через низьку вартість і успішну комерціалізацію [234, 235, 254, 258, 264]. Однак, мала питома ($10^{-17} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) електронна провідність гідроксиду нікелю знижує ефективність електронного обміну, що зменшує питому потужність відповідних ГК. Ці недоліки можна подолати шляхом використання пористого вуглецю та оксидів перехідних металів, зокрема MoO_3 [94–96] при формуванні композитів. У

таких композитах гексагональна щільноупакована структура гідроксиду нікелю забезпечує швидкі окисно-відновні фарадеївські реакції, а шарувата структура оксиду молібдену дає змогу інтеркалювати йони в широкому діапазоні. З іншого боку, пориста структура вуглецю забезпечує низькоопірні шляхи для йонів, зокрема K^+ , в пори матеріалу та утворення великої питомої поверхні і формування ПЕШ.

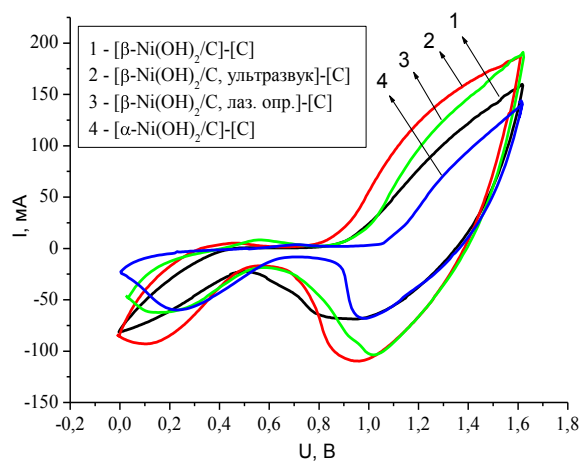
Оскільки, як показано вище, оптимальне співвідношення $Ni(OH)_2/C$ становить 90/10, то нами сформовано позитивні електроди для ГК на основі чистих та модифікованих лазерним опроміненням і ультразвуком $\beta-Ni(OH)_2$, композиту $\beta-Ni(OH)_2/C$ та гідротермально отриманих $\alpha-Ni(OH)_2$ та композиту $\alpha-Ni(OH)_2/C$, підданого ультразвуковому диспергуванню протягом 2 год. Крім цього, механохімічним методом готувались композити $\beta-Ni(OH)_2/MoO_3/C$ у співвідношенні 1:1:1 [265, 266]. Негативним електродом служив НВМ, електролітом – 33 % розчин КОН.

Катодні піки, що спостерігаються на ЦВА досліджуваних матеріалів (рис. 7.31 *а* і *б*), в інтервалах 0,2–0,5 В та 1–1,3 В, відповідають за проходження швидких оборотних фарадеївських процесів. Форма ЦВА електродних матеріалів з вмістом MoO_3 більше наближається до прямокутної форми (рис. 7.31 *в*), що вказує на те, що основний вклад у питому ємність вносить ПЕШ, а різке збільшення струму, що спостерігається на верхній межі напруги, ймовірно, пов'язане з виділенням водню на поверхні НВМ.

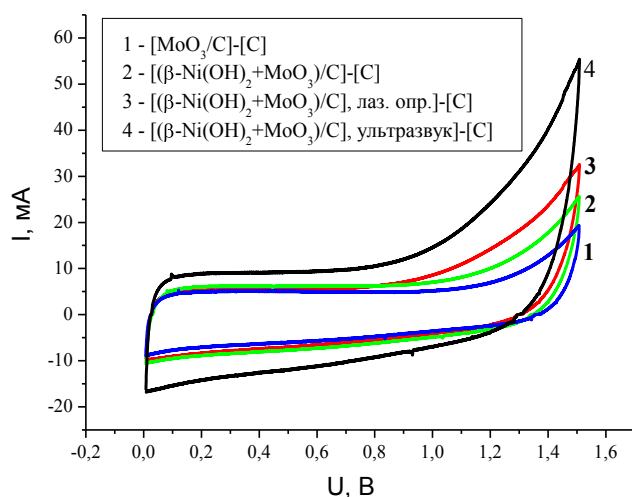
При струмах розряду 10 та 20 мА на розрядних кривих (рис. 7.32 *а* і *б*) спостерігаються плато, які є відповідальними за перебіг швидких оборотних окисно-відновних реакцій або електрохімічну адсорбцію/десорбцію [264], підтвердженням чого є хід ЦВА (рис. 7.31 *а*, *б*).



a



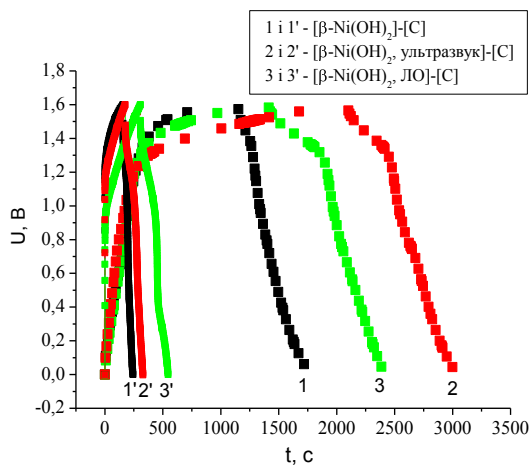
б



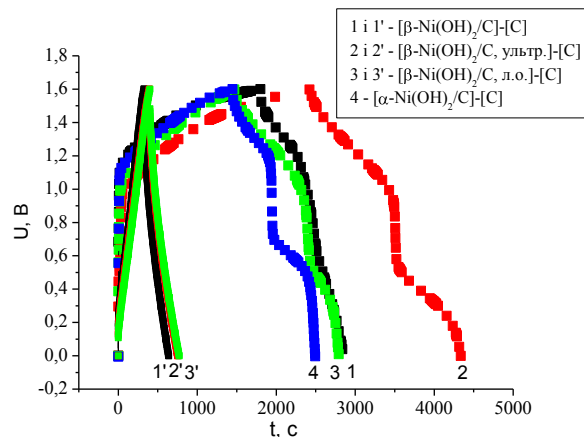
в

Рисунок 7.31 –
ЦВА досліджуваних гібридних систем при швидкості сканування 10 мВ/с

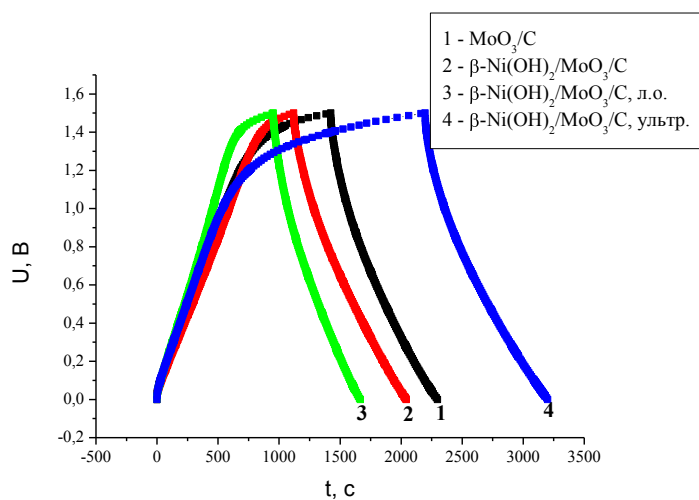
Заряд/розрядні криві для композитів з триоксидом молібдену (рис. 7.32, *в*) також не є лінійними, як у випадку електрохімічних конденсаторів, що вказує і на вклад псевдоємності. При зростанні розрядного струму значення питомої ємності ГК різко спадає (табл. 7.6), що, пов'язано, з однієї сторони, з вуглецевим матеріалом, у якому при зростанні струму розряду збільшується омичний опір у зв'язку з наявністю мікропор [194], що обмежують доступ до внутрішньої поверхні матеріалу, та, з іншої сторони, ймовірно, з необоротністю окисно-відновних реакцій при великих струмах розряду.



а



б



в

Рисунок 7.32 –
Гальваностатичні
заряд/розрядні криві
гібридних систем при
струмах 10 мА (криві 1–4) і
50 мА (1'–3')

Таблиця 7.6 – Питомі ємнісні та енергетичні характеристики ГК, позитивним електродом яких є досліджувані матеріали

Катодний матеріал	C _{роз} , Ф/г				E _{пит. мах} , Вт·год/кг
	I _p , А				
	0,01	0,02	0,05	0,1	
β-Ni(OH) ₂	104	60	50	42	36
β-Ni(OH) ₂ , ультразвук	257	96	76	33	90
β-Ni(OH) ₂ , ЛО	179	80	46	26	63
β-Ni(OH) ₂ /C	169	75	53	45	51
β-Ni(OH) ₂ /C, ультр.	319	282	213	132	112
β-Ni(OH) ₂ /C, ЛО	221	216	137	76	77
MoO ₃ /C	107	85	48	19	33
β-Ni(OH) ₂ / MoO ₃ /C	124	77	61	39	38
β-Ni(OH) ₂ / MoO ₃ /C, ЛО	133	102	87	69	41
β-Ni(OH) ₂ / MoO ₃ /C, ультразвук	213	198	125	79	66

З табл. 7.6 та рис. 7.33 видно, що найвищими питомою ємністю 319 Ф/г і питомою енергією 112 Вт·год/кг володіє ГК, в якому один із електродів сформований на основі композиту β -Ni(OH)₂/C, підданого ультразвуковому диспергуванню. Накопичення заряду в такій системі може відбуватись завдяки реакції катіонів з електроактивним матеріалом, з подальшою окислювально-відновною реакцією. Твердотільна окисно-відновна реакція включає електрохімічне перенесення заряду в поєднанні з інтеркаляцією катіонів H⁺ з електроліту в шарувату структуру гідроксиду нікелю, де вони утримуються і запобігають фазовому переходу. Інтеркаляція йонів може збільшити зберігання заряду в гібридних конденсаторах без впливу на кінетику заряд/розряду.

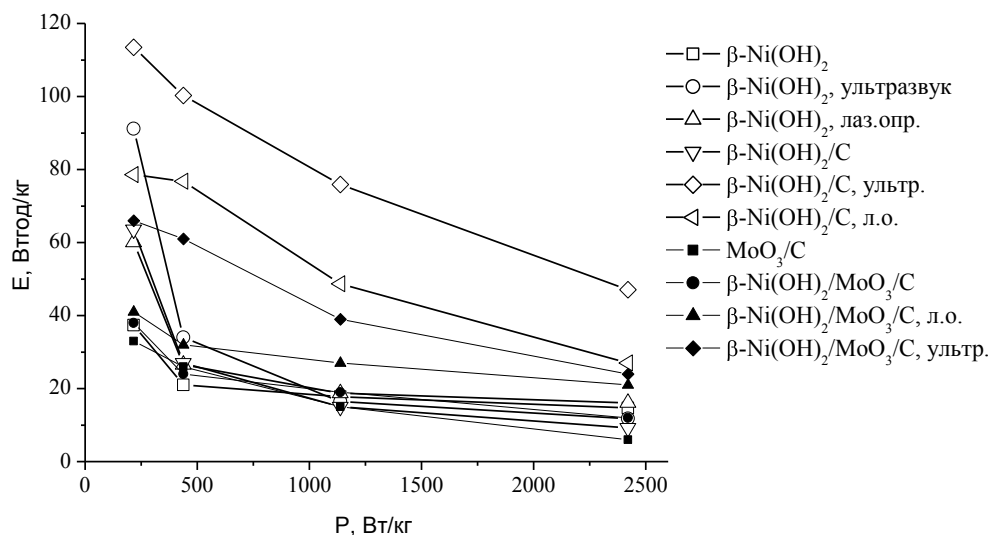


Рисунок 7.33 – Залежність питомої енергії від питомої потужності для ГК, катодними матеріалами у яких є досліджувані матеріали

Для ГК, катодними матеріалами яких є композити β -Ni(OH)₂/C, піддані дії ультразвуку та лазерному опроміненню, що характеризуються найвищими питомими енергетичними характеристиками (табл. 7.6, рис. 7.33), оцінено циклічну стабільність протягом 500 циклів при струмі 50 мА (рис. 7.34).

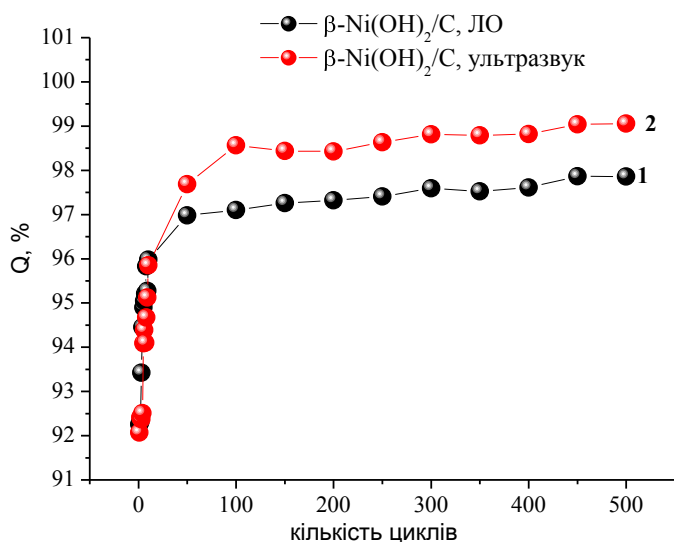


Рисунок 7.34 – Залежність кулонівської ефективності від циклювання ГК, катодними матеріалами в яких є модифіковані композити $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$

Встановлено, що кулонівська ефективність для ГК, в якому в якості катода виступає лазерно опромінений композит $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, досягає 97 % на 50 циклі і практично не змінюється до 500 циклу, а для ГК, катодним матеріалом якого є композит $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{C}$, підданий дії ультразвуку, поступово зростає, досягаючи 99 % на 100 циклі і не змінюється до 500 циклу, що є перспективним для подальшого практичного застосування даного композиту.

РОЗДІЛ 8

ЗАКОНОМІРНОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ НА МІЖФАЗНИХ МЕЖАХ НАНОГІБРИДИЗОВАНИХ СТРУКТУР

§ 8.1. Інтеркаляційне струмоутворення у тальку, легованому киснем і сіркою

Оскільки шарувата структура природного мінералу тальку дозволяє впроваджувати в неї катіони літію, то нами використано тальк, СЕМ-зображення якого наведено на рис. 8.1, як електродний матеріал для створення ЛДС [267, 268].

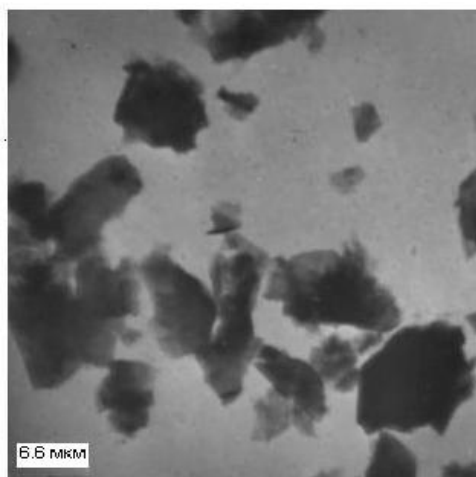


Рисунок 8.1 – СЕМ-зображення поверхні тальку

Наявність у ньому певних домішок (MgO , $Mg(NO_3)_2$) [269] та структурних дефектів, енергетичні стани яких розташовані недалеко від дна зони провідності сприяють ефективній реалізації інтеркаляційно-катіонних струмоутворюючих реакцій.

З метою зміни енергетичної топології системи власних дефектів вихідний дрібнодисперсний тальк (середній розмір частинок ~ 5 мкм) нагрівали у вакуумних кварцевих ампулах до температури 423 і 773 К з швидкістю нагрівання 2 і 5 К/хв., відповідно, та витримували при даних температурах впродовж 90 хв. Після цього ампули заповнювали киснем (або сіркою) і витримували при зазначених температурах 15, 90 і 180 хв. Охолодження до кімнатної температури здійснювалася у режимі виключеної печі.

X-променеві дифрактограми дрібнодисперсного тальку (рис. 8.2) свідчать про те, що досліджуваний матеріал належить до структурної

модифікації з просторовою групою С-1 (триклинна сингонія) та характеризується наступними параметрами: $a = 0,5298$ нм, $b = 0,9173$ нм, $c = 0,9352$ нм, $\alpha = 90,46^\circ$, $\beta = 98,68^\circ$, $\gamma = 90,09^\circ$. Півширина дифракційної лінії площини (003) становила $0,005$ нм.

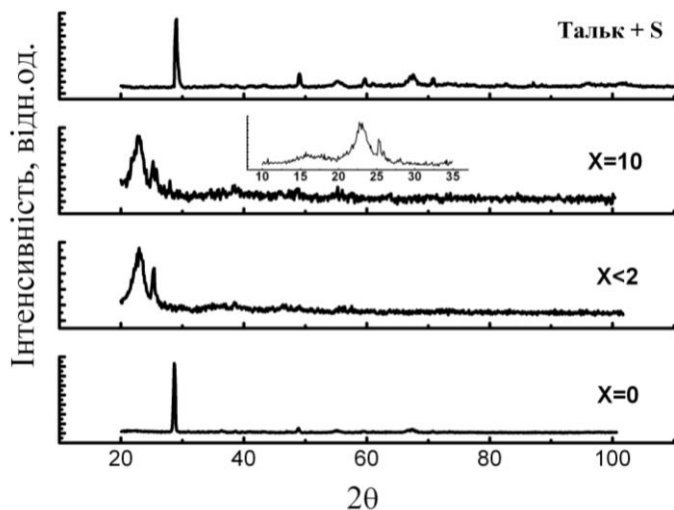


Рисунок 8.2 – X-променеві дифрактограми тальку, де x – ступінь інтеркаляції літієм

Інтеркаляція літієм, навіть невеликими кількостями (мольне літієве навантаження $x < 2$) суттєво змінює структуру тальку (рис. 8.2): міжплощинна відстань (003) зростає від $0,3117$ нм до $0,353$ нм, збільшується параметр ґратки c до $1,059$ нм та зростає півширина дифракційної лінії площини (003) до $0,011$ нм. При високих концентраціях впровадженого літію ($x \sim 10$, рис. 8.2) спостерігається розщеплення дифракційної лінії 003 інтеркальованого тальку (вставка до рис. 8.2, $x \sim 10$), що ймовірно зумовлено входженням літію в різні структурні порожнини кристалічної матриці.

Відпал вихідного тальку в кисневій атмосфері при температурі 423 К не призводить до помітних змін структури, на відміну від відпалу при 773 К. В малокутовій області дифрактограми появляється дифузне гало з максимумом при $d = 0,461$ нм, яке свідчить про часткову аморфізацію тальку, що може бути пов'язана з розпадом кристалічної структури і редукцією окремих фрагментів. Зміни міжшарової відстані не зафіксовано при здійсненні вимірів з точністю $0,0005$ нм. Відпал за тих же умов в атмосфері сірки призвів до трансформації кристалічної ґратки, внаслідок чого відстань між шарами зменшилася на $0,002$ нм (рис. 8.2).

Для електрохімічних досліджень формувались електроди з активного матеріалу (тальку), струмопровідної добавки (ацетиленової сажі), зв'язуючого агенту у масовому співвідношенні 85% : 10% : 5% площею 2 см² на нікелевій підкладці. Маса тальку не перевищувала 30 мг. Електрохімічна комірка сформована з досліджуваного електроду, літєвих протиелектроду та електроду порівняння занурених у 1 М розчин LiBF₄ в γ -бутиролактоні.

На рис. 8.3 наведено розрядні криві електрохімічних комірок з катодами на основі досліджуваних матеріалів, для яких характерним є плато, відповідальне за інтеркаляцію/деінтеркаляцію йонів літію.

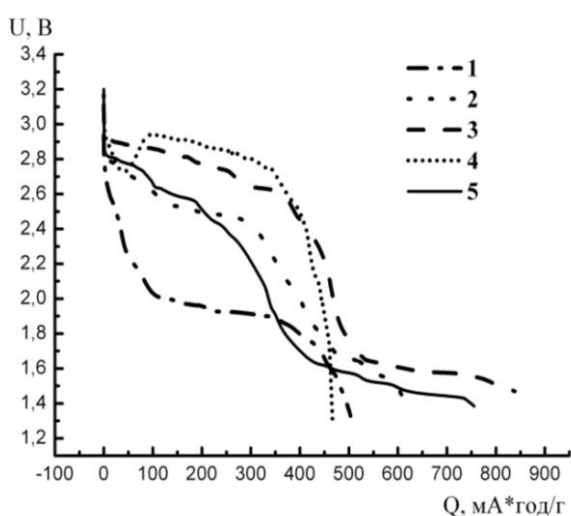


Рисунок 8.3 – Розрядні криві літєвих елементів з катодами на основі тальку відпаленого в атмосфері: 1 – сірки 90 хв., 2 – кисню 15 хв., 3 – кисню 90 хв., 4 – кисню 180 хв. і 5 – вихідного тальку

Порівнюючи розрядні криві з даними X-променевого аналізу, можна відзначити те, що величина зміни відстані між шарами не є адекватною величині зміни енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції $\Delta G(x)$. Незалежність термодинамічних параметрів від ступеня дисторсії геометрії кристалічної ґратки особливо чітко проявляється при порівнянні X-променевих дифрактограм вихідного тальку та тальку, легованого сіркою та киснем. Практично незначна зміна їх після відпалу в парах сірки приводить до сильної зміни $\Delta G(x)$, і навпаки, значне розупорядкування атомних площин після відпалу в атмосфері кисню дуже мало впливає на термодинамічні параметри. Природно припустити, що відпал тальку в різних атмосферах при різних режимах головним чином змінює власний дефектний енергетичний спектр. Тому найбільша зміна енергії Гіббса літєвої інтеркаляції має місце поблизу

рівня Фермі із-за модифікації енергетичної топології електронних станів. Дійсно, в умовах, незалежності енергії локального утворення зв'язку E_0 між інтеркальованими атомами і шарами матриці від ступеня інтеркаляції x ($E_0(x) = \text{const}$), зміну хімічного потенціалу впровадженого атома $\mu_i(x)$ можна подати як суму вкладів: ентропії заповнення гостьових позицій, енергії взаємодії між гостьовими компонентами і зміни положення рівня Фермі та енергетичного вкладу, необхідного для розсунення шарів матриці, відповідно до рівняння [155]:

$$\mu_i(x) = kT \ln|x/(1-x)| + Z\omega x + [E_f(x) - E_f(0)] + L \partial C / \partial x + E_0, \quad (8.1)$$

де k – стала Больцмана; Z – число найближчих гостьових позицій; ω – енергія взаємодії впроваджених гостьових компонентів; E_f – положення рівня Фермі; C – відстань між шарами; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса. Врахувавши відоме співвідношення [270] для електрорушійної сили фарадеївського струмоутворення:

$$\Delta \bar{G} = eU(x) = \mu_i(x) - \mu_0, \quad (8.2)$$

де $\Delta \bar{G}$ – молярна енергія Гіббса, $U(x)$ – електрорушійна сила реакції Li^+ інтеркаляції, e – заряд електрона, $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого літію в тальку, μ_0 – хімічний потенціал літію в металевому аноді, видно, що структура розрядної кривої за виключенням початкової стадії інтеркаляції, для якої суттєвий вклад вносить перший і четвертий члени рівняння (8.1), буде формуватися концентраційними залежностями енергії взаємодії в підсистемі інтеркалянту та зміни положення рівня Фермі. Останній фактор, у свою чергу, буде залежати від енергетичної топології системи власних дефектів через посередництво $E_f(0)$ і його опосередкованим впливом на $E_f(x)$. Електронна спорідненість кисню і сірки складає, відповідно, 1,467 та 2,077 еВ [271] і визначає різну зміну положення рівня Фермі $E_f(0)$ при впровадженні їх в тальк. Така ситуація, у свою чергу, викличе різний характер зміни $\mu_i(x)$, а отже і розрядної напруги. Саме у вищезазначених концентраційних межах гостьового навантаження і

спостерігається сильна відмінність у структурі розрядних кривих (рис. 8.3).

Для більш детального розкриття механізму впливу домішкових станів на термодинамічні параметри процесу необхідно акцентувати увагу на наступних двох аспектах. По-перше, завдання збільшення інтеркаляційної ємності в заданому вольтажному діапазоні за своєю суттю подібна до задачі закріплення рівня Фермі, яка вирішується у радіаційній фізиці легуванням певними домішками [272]. У нашому випадку відповідні домішки можуть не тільки створювати додаткові стани під рівнем Фермі, але й впливати на поведінку $E_f(x)$ і різницю $\mu_i(x) - \mu_0$. По-друге, основна перевага інтеркаляційного струмоутворення полягає у топохімізмі реакції впровадження, тому важлива для практичних застосувань горизонтальність розрядної кривої повинна би визначатись фазовим переходом не за рахунок хімічної взаємодії гостьового компонента з матрицею, а внаслідок притягувальної взаємодії між впровадженим літієм. Очевидно, що останнє також сприятиме і збільшенню ступеня гостьового навантаження. Для з'ясування умови появи такої взаємодії розглянемо модельний гамільтоніан системи у вигляді:

$$\tilde{H} = H_0 + \tilde{H}_{\text{int}} + \tilde{H}_{h-g} \quad (8.3)$$

де

$$H_0 = \sum_{\alpha, k, \sigma} E_{\alpha, k, \sigma} C_{\alpha, k, \sigma}^+ C_{\alpha, k, \sigma} \quad (8.4)$$

гамільтоніан матеріалу-господаря (тут α нумерує валентну зону і зону провідності);

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} = & E_I \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + b_{\sigma}^+ b_{\sigma}) + U (n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + n_{b\uparrow} n_{b\downarrow}) - \\ & - \frac{1}{2} \tilde{A} (n_{a\uparrow} n_{b\uparrow} + n_{a\downarrow} n_{b\downarrow}) + I \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^+ b_{\sigma} + h e) + \\ & + W \sum_{\sigma, \zeta} (n_{a\sigma} n_{b\zeta}) - W \sum_{\sigma} (n_{ab} + n_{bc}) + W_{\text{ion}} \end{aligned} \quad (8.5)$$

гамільтоніан гостьової підсистеми, вибраний у вигляді еквівалентному гамільтоніану Гайтлера-Лондона [273];

$$H_{h-g} = \sum_{\alpha,\kappa,\sigma} (V_{\alpha,\kappa} a_{\sigma}^+ C_{\alpha,\kappa,\sigma} + he) + \sum_{\alpha,\kappa,\sigma} (\ddot{V}_{\alpha,\kappa} b_{\sigma}^+ C_{\alpha,\kappa,\sigma} + he) \quad (8.6)$$

де $V_{\alpha,\kappa} = V_{\alpha,\kappa} \exp(i\vec{k}\vec{d}_z)$, $V_{\sigma,\kappa} = - \int \varphi_{at}(\vec{r} - \vec{R}_1) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} \psi_{\alpha,\kappa}(\vec{r}) d^3\vec{r}$, $\varphi_{at}(\vec{r} - \vec{R}_1)$

– атомарна хвильова функція, $\psi_{\alpha,\kappa}(\vec{r})$ – функція Блоха, що описує взаємодію гостьового компоненту з носіями заряду матриці.

Взаємодія між двома впровадженими атомами літію в одну, або сусідні гостьові позиції, призводить до розщеплення їхньої гібридизованої орбіталі на зв'язуючу і антизв'язуючу вітки з енергетичним положенням відповідно під і над рівнем Фермі. Така топологія енергетичних рівнів інтеркалянту вказує на доцільність трансформації моделі Гайтлера–Лондона в метод молекулярних орбіталей для спрощення знаходження одноелектронних станів. Тоді, вводячи нові оператори:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\sigma} + b_{\sigma}); \\ \hat{A}_{\sigma}^{+} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\sigma}^{+} + b_{\sigma}^{+}); \hat{B}_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\sigma} - b_{\sigma}); \\ \hat{B}_{\sigma}^{+} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\sigma}^{+} - b_{\sigma}^{+}), \end{aligned} \quad (8.7)$$

в апроксимації Хартрі-Фока для модифікованого гамільтоніану (8.3) отримуємо:

$$\tilde{E}_1 = E_I - W - |I| + M_1; \quad \tilde{E}_2 = E_I - W + |I| + M_2, \quad (8.8)$$

та

$$M_1 = \sum_{\varepsilon,\kappa} \frac{|V_{\alpha,\kappa}|^2 \cos^2 \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha,\kappa}}; \quad M_2 = \sum_{\varepsilon,\kappa} \frac{|V_{\alpha,\kappa}|^2 \sin^2 \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha,\kappa}}; \quad (8.9)$$

де E_I – енергія електрона інтеркальованого атома, $W = \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}$

кулонівська взаємодія між двома електронами, I – енергія гібридизації.

Звідси знаходимо умову притягання між впровадженими атомами літію з утворенням зв'язаного стану:

$$E\langle n_{A\uparrow} \rangle + W + E_c + E_c - \langle n_{A\uparrow} \rangle < 2E_F$$

або

$$E_F > E_I - W - |I| + M_1 + T \ln \frac{W}{E_c - E_I + |I| - M_1} \quad (8.10)$$

Із (8.10) чітко видно, що і при ненульовій температурі можливе притягання впроваджених атомів літію, причому без участі фононів. Таке притягання відображає бажану природу фазового переходу I роду, а її реалізації, можна сприяти легуванням.

Дослідження частотних залежностей імпедансу елементів з катодами на основі експериментальних матеріалів показало, що визначальними є процеси з дифузійно-кінетичним контролем. Діаграми Найквіста мають типовий для названих процесів вид (рис. 8.4), що дає підстави для вибору еквівалентної схеми процесів (рис. 8.5).

Тут R_s – внутрішній опір системи, ланка $R1 || C1$ – моделює пасиваційні процеси на літійовому аноді, а ланка $Cdl || R_{ct}W$ – процеси на катоді, при чому, R_{ct} – опір стадії переносу заряду через межу електроліт/тальк, Cdl – ємність подвійного електричного шару на цій межі, W – елемент, який визначає дифузію літію всередині матриці. Значення коефіцієнтів дифузії, розраховані за цією схемою згідно програми *Zwiev-2*, представлено в табл. 8.1.

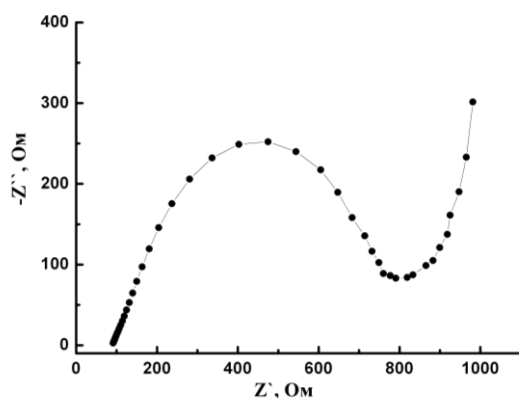


Рисунок 8.4 – Вид діаграми Найквіста досліджуваних елементів

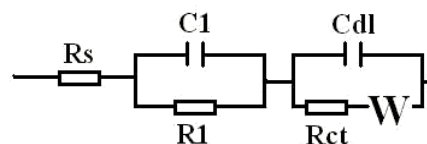


Рисунок 8.5 – Еквівалентна електрична схема процесу літійової інтеркаляції в катоди на основі досліджуваних матеріалів

Таблиця 8.1 – Значення коефіцієнту дифузії літію в катодах на основі досліджуваних матеріалів

Матеріал	Коефіцієнт дифузії $D \cdot 10^{12}$, $\text{см}^2/\text{с}$
Тальк	1,04
Тальк (відпал в атмосфері кисню 15 хв.)	0,13
Тальк (відпал в атмосфері кисню 180 хв.)	0,12

Як видно з табл. 8.1, модифікація тальку киснем призводить до зменшення коефіцієнта дифузії літію, що може бути зумовлене [274] змінами в кількості вакантних позицій, висоті енергетичного бар'єру і енергії взаємодії літію з матрицею. Перших два фактори визначають зміни в структурі матеріалу, а у випадку тальку – з його частковою аморфізацією, яка пов'язана з розкладом його кристалічної структури і редукцією окремих фрагментів. Останній фактор визначається зміною електронної будови матеріалу, що підтверджують результати X-променевого аналізу та вигляд розрядних кривих (рис. 8.2, 8.3).

Таким чином, легування тальку киснем та сіркою з різним часом витримки призвело до зміни термодинамічних та кінетичних параметрів процесу літєвої інтеркаляції, що як показують результати X-променевого аналізу, імпедансної спектроскопії та вигляд розрядних кривих, пов'язано зі зміною структурних і електронних властивостей тальку. Найкращими, з практичної точки зору, енергетичними характеристиками володіє ЛДС на основі тальку відпаленого в атмосфері кисню протягом 180 хв. Це приводить до збільшення значення питомої ємності до 400 А·год/кг і потужності до 1200 Вт·год/кг. Для вихідного тальку ці значення складають 250 А·год/кг та 650 Вт·год/кг, відповідно.

§ 8.2. Лазерна стимуляція інтеркаляційних процесів у тальку

Тальк $(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ з точки зору інтеркаляційної кристалоінженерії викликає значний інтерес через те, що структурний

магній може бути замінений на Fe, Ni, Al, Cr. Для експериментів нами вибирався добре структурований тальк високої чистоти, середній розмір частинок якого не перевищував 10 мкм.

Проведено дослідження впливу імпульсного лазерного опромінення тальку (енергія в імпульсі $E = 0,03$ Дж, $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів 56 Гц, тривалість опромінення 5, 10 та 15 хвилин) на енергетичні характеристики його гостьових позицій [275]. Інтеркаляційна активація гостьових позицій тальку проводилася шляхом впровадження кріоліту (Na_2SiF_6) при температурі 1073 К протягом 2 год. Охолодження здійснювалося в режимі виключеної печі. Дані X-променевого дослідження виявили впровадження фториду натрію, отриманого після розкладу кріоліту при вказаній температурі. При цьому ймовірними є два напрямки модифікації структури: фазовий перехід з утворенням α -кристобаліту та утворення впорядкованого інтеркалату зі зменшеною відстанню між шарами. Для запобігання розкладу Na_2SiF_6 температуру нагріву було зменшено до 673 К при збільшенні тривалості процесу. Деінтеркаляція проводилася шляхом екстракції при кімнатній температурі в децимолярному розчині азотної кислоти в статичному режимі протягом 24 год. (зміна розчину за цей час проводилася 7 разів). Після цього здійснювалася відмивка дистильованою водою при кімнатній температурі до рН дистильованої води. Висушування проводилося при температурі 393 К протягом 8 год.

Результати X-променевого дифрактометричного аналізу (рис. 8.6) вказують на зміщення положень дифракційних максимумів як кристобалітної, так і вихідної фази тальку в сторону менших кутів розсіяння, яке зумовлене збільшенням параметрів кристалічних ґраток фаз в деінтеркальованому зразку ($\Delta d \approx 0,02$). Це повинно призвести до зменшення бар'єру межі розділу електроліту з твердим тілом та збільшення коефіцієнту дифузії. Дійсно, опір стадії перенесення заряду після інтеркаляційної модифікації знижується помітним чином практично в однаковій степені при двох режимах активації, але суттєве збільшення коефіцієнту дифузії спостерігається після другого режиму (рис. 8.7)

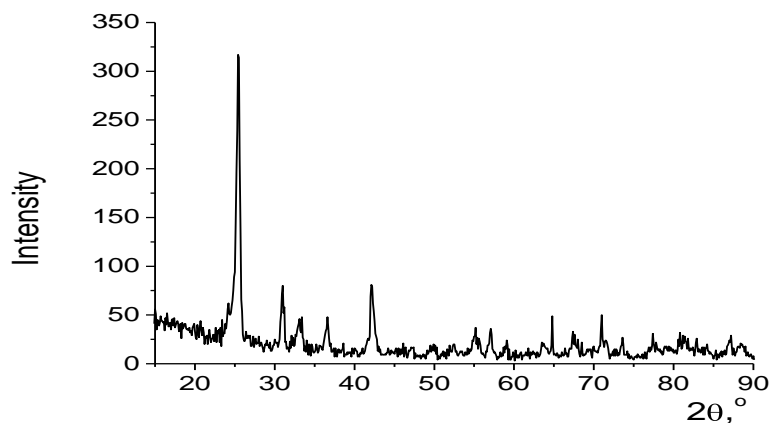


Рисунок 8.6 – X-променева дифрактограма інтеркаляційно-модифікованого тальку за технологією II

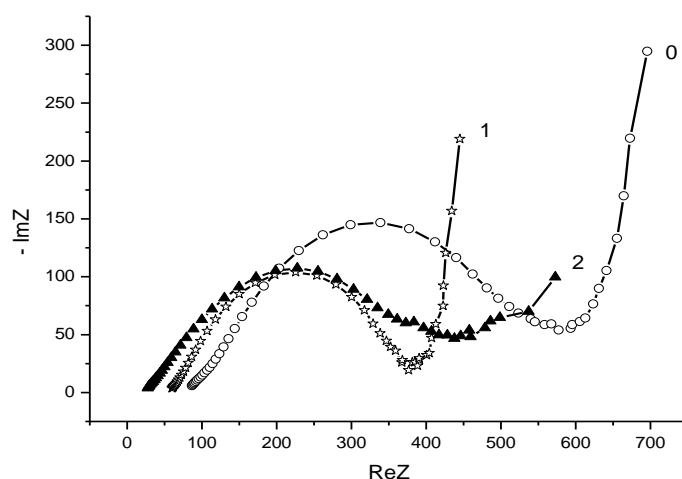


Рисунок 8.7 – Діаграми Найквіста для вихідного тальку (0) та інтеркаляційно активованого режимами I(1) та II(2)

Встановлено, що лазерне опромінення при вказаних режимах опромінення призводить до суттєвого зниження термодинамічної вигідності гостьових позицій. Так, при збільшенні тривалості опромінення від 5 до 15 хв. зміна вільної енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції від початкового значення $\sim 3,25$ В до 2,6 В та розрядної напруги від 2,6 В до 2,4 В відповідає зменшенню гостьового навантаження відповідно від $x = 20$ до $x = 14$ та від $x = 3$ до $x = 0,7$. Тому моделювання діаграм Найквіста (рис. 8.7) відповідними еквівалентними схемами електрохімічних систем тальк-літій вимагає введення в схему великого опору стадії перенесення заряду (R_{ct}), більшого від 10 ГОм, причому це значення зростає при збільшенні

тривалості опромінення. Високе ($n > 0,8$) значення показника степеня для елемента постійної фази (СРЕ) і незалежність його від дози лазерного опромінення дають підстави допустити утворення внаслідок лазерного опромінення видозміненого запірною поверхневого шару на частинках тальку.

Як видно з рис. 8.8–8.10, лазерне опромінення істотно впливає на

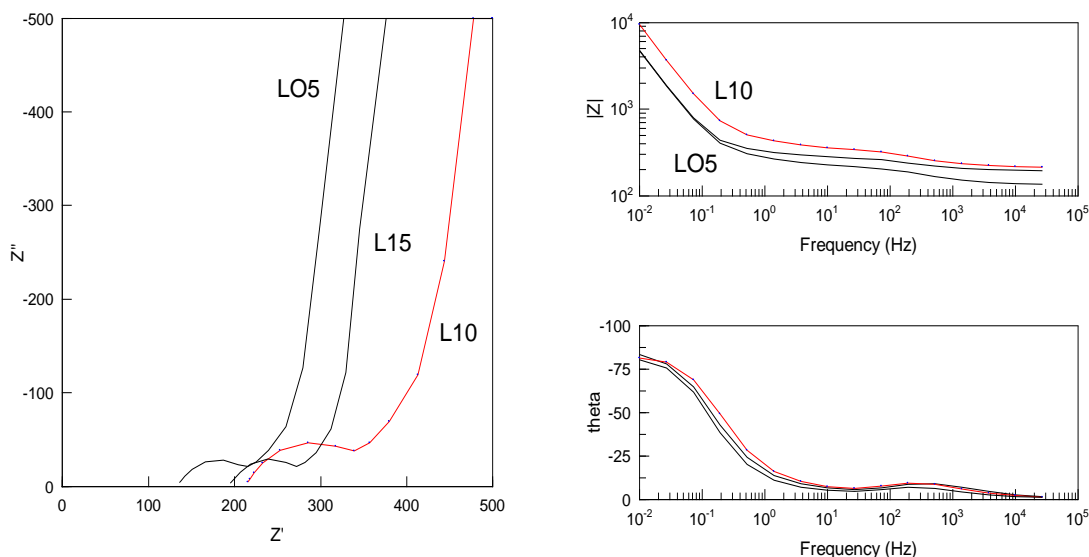


Рисунок 8.8 – Діаграми Найквіста та Bode-залежності неінтеркальованого тальку, опроміненого імпульсами лазера протягом 5 (LO5), 10 (L10) та 15 (L15) хв.

концентраційну залежність кінетичних параметрів літєвої інтеркаляції. Зокрема, немонотонна зміна опору стадії перенесення заряду як в неопроміненому тальку, так і при його опроміненні протягом 5 та 10 хв. змінюється на монотонну, а при 15-ти хв. опроміненні – ще й з одночасним ростом його абсолютного значення. Найімовірніше це зумовлено ростом пасиваційної плівки на поверхні матеріалу і її визначальним впливом на кінетичні процеси.

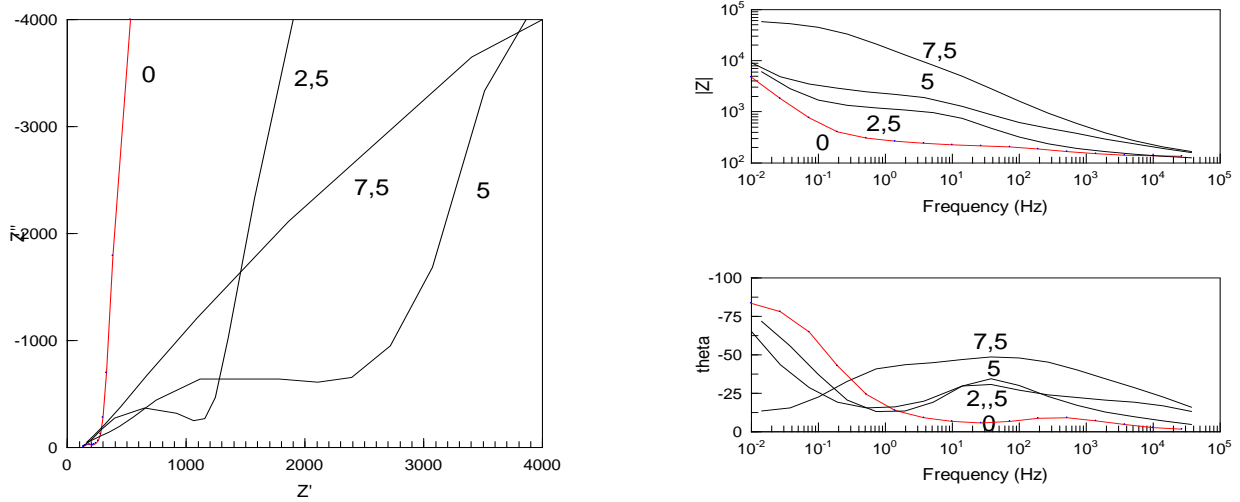


Рисунок 8.9 – Діаграми Найквіста та Бode-залежності для процесу літєвого інтеркалювання лазерно опроміненого тальку протягом 5 хв. для різних значень x

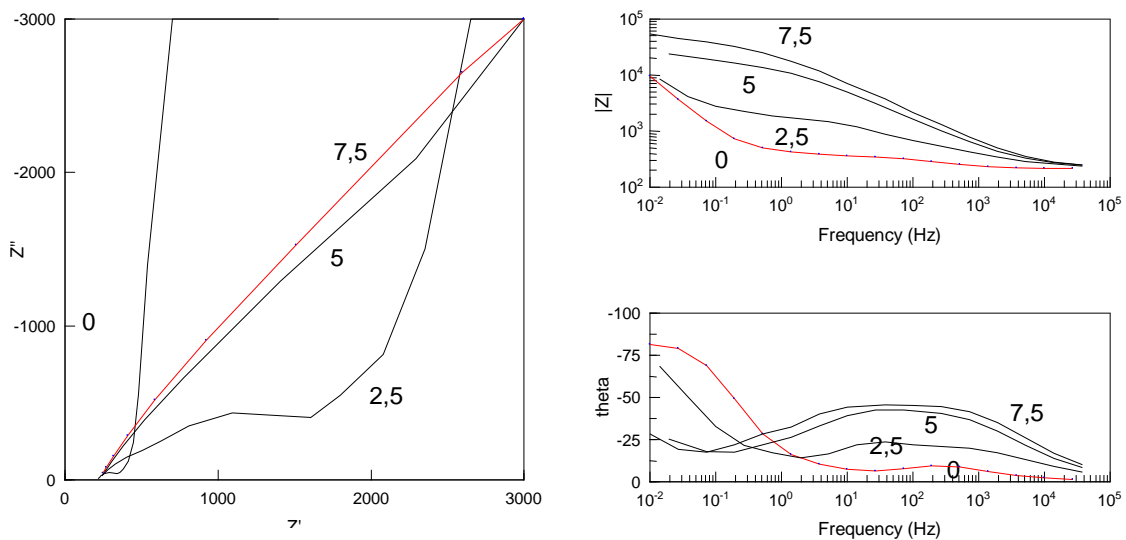


Рисунок 8.10 – Діаграми Найквіста та Бode – залежності для процесу літєвого інтеркалювання лазерно опрацьованого китайського тальку протягом 10 хвилин для різних значень x

§ 8.3. Імпеданс і фотодіелектричні властивості нанопористих кремнеземних матриць з інкапсульованими родаміном-С і родаміном-6Ж

Останнім часом спостерігається бурхливий розвиток досліджень наногібридів, отриманих інкапсуляцією гостей компонентів у моле-

кулярно-граткові матриці. Властивості та структура речовини у гостьових позиціях нанопористих матриць та поза ними можуть значно відрізнятися. Суттєву роль в цьому відіграє ступінь заповнення пористої матриці, взаємодії частинок зі стінками пор та міжчастинкова взаємодія. Водночас, це суттєво позначається на характеристиках самих наноконструктивів.

На сьогоднішній день досить ґрунтовно вивчені особливості поведінки сегнетоелектриків [276–279], феромагнетиків [280–283], надпровідників та суперіоніків [284, 285] у мезопористих матрицях поблизу фазових переходів. Водночас, досить пильна увага прикована і до гостей органічної природи, особливо – до барвника родамін-6Ж. Це пов'язано з тим, що біосумісні і нетоксичні мезопористі кремнеземні частинки з інкапсульованим органічним барвником представляють великий інтерес для створення на їх основі флуоресцентних біомаркерів та для багатофункціональних систем цілеспрямованої доставки лікарств [276, 286, 287]. Перераховані наногібриди є перспективними і для застосування в системах випромінювання і лазерної генерації на основі колоїдних фотонних кристалів, сформованих з цих частинок [288]. Показано, що мезопористі SiO_2 – матриці з барвником фотостабільні [289, 290] і світять на порядок яскравіше від полімерних матриць з впровадженими в них напівпровідниковими квантовими точками відносно вихідного барвника [291, 292].

Очевидно, що для подальшого прогресу в комплексному дослідженні таких наногібридів, спрямованому на розширення сфер їх практичного застосування, необхідно здобутий об'єм знань доповнити з'ясуванням закономірностей струмопроходження, зумовленого як носіями заряду, так і струмами зміщення, та поляризаційних процесів у температурному полі і полі світлової хвилі. На жаль, цьому аспекту проблеми найменше надавалася увага, а в багатьох випадках вона відсутня взагалі. Тому нашою метою [293] було заповнення, в певній мірі, зазначеної прогалини в цій галузі знань.

В експериментах використовували МСМ-41 торгової марки Sigma-Aldrich в якості молекулярно-граткового нанопористого регулярного матеріалу-господаря на основі SiO_2 . МСМ-41 має гексагональну структуру типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6...0,8 нм і каліброваним розміром пор, який можна направлено змінювати в діапазоні 3-10 нм. Згідно даних електронної мікроскопії, діаметр пор становив $\sim 3,7$ нм. Відповідно, питома поверхня каналів становить 984 м²/г. Стінки пор МСМ-41 аморфні, але на великих масштабах молекулярні гратки володіють дальнім порядком. Гостьовим контентом виступали барвники родамін-6Ж (R6G) та родамін-С (RC). Застосування останнього, напевно, дозволить більше зрозуміти фізичні закономірності зміни властивостей вихідної матриці завдяки відмінностям електронної будови RC від R6G. Впровадження барвників досягалося за допомогою методики інкапсуляції [294], за якою формувалися зразки для досліджень. Імпедансні виміри виконані в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^6$ Гц при температурах $-30 \div +60^\circ\text{C}$ як в темряві, так і при освітленні інтегральним світлом через тепловий фільтр за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB. Частотні залежності комплексного імпедансу (Z) аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3. Похибки апроксимації не перевищували 4 %. Спектри термостимульованої деполяризації записувалися в режимі короткозамкнутих контактів при лінійному нагріванні зі швидкістю 5 К/хв.

На рис. 8.11 наведені частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу ($Re Z$) досліджуваного МСМ-41 до і після впровадження R6G та RC, виміряні в темряві та при освітленні.

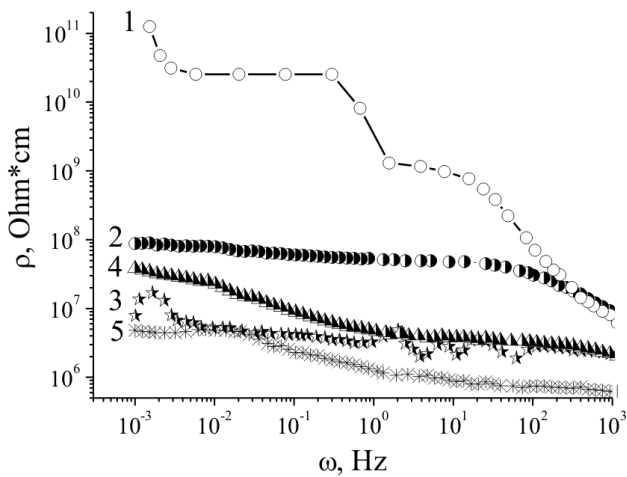


Рисунок 8.11 – Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу МСМ-41<RC> та МСМ-41<R6G>, виміряні в темряві (2), (4), та при освітленні (3), (5), відповідно; (1) – вихідна молекулярно-ґраткова матриця МСМ-41

Як видно з рис. 8.11, при кімнатній температурі (293 К) низькочастотна вітка $Re Z$ для вихідної матриці МСМ-41 переходить у низпадаючу при високих частотах, зокрема і за рахунок вкладу перескокової провідності з участю локалізованих станів поблизу рівня Фермі, або процесів збудження – захоплення носіїв у хвості зон чи в зони делокалізованих станів [295]. При цьому $Re Z$ є монотонною функцією частоти. Після інкапсуляції барвників реальна складова комплексного питомого імпедансу в низькочастотній області зменшуються більш як на два порядки. Інкапсульований родамін-6Ж спричиняє сильніше зменшення $Re Z$, ніж родамін-С, однак ріст фоточутливості, викликаний інкапсуляцією, навпаки – дещо більший у випадку останнього гостя. При освітленні наногібриду МСМ-41<RC> спостерігається деформація (немонотонна частотна дисперсія) низько- та середньочастотних ділянок $Re Z(\omega)$. Як було показано в [296], така поведінка, як правило, спряжена з появою індуктивного відгуку. Як видно з діаграм Найквіста (рис. 8.12), низькочастотна вітка відповідного годографу переходить у IV – індуктивний квадрант. Це явище «від’ємної» ємності достатньо добре відоме з літературних джерел, хоч його механізм остаточно не з’ясований і, мабуть, він не має єдиної природи [297–300]. За найбільш загальним механізмом, індуктивна поведінка виникає навіть коли заряд вводиться в області малих або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [301]. Для МСМ-41<R6G> індуктивний відгук не візуалізується.

З рис. 8.12. видно, що для обох видів контенту характерною спільною ознакою є чотирьохдуговий характер діаграм Найквіста, який відображає бар'єрний енергетичний рельєф для струмопроходження через матрицю МСМ-41 з інкапсульованим барвником. Абстрагуючись від змін в параметрах високо- і двох середньочастотних дуг, слід звернути увагу на принципову відмінність низькочастотних віток, які відображають струмопроходження через межу поділу господар-гість. Різницю характеру частотного генезису низькочастотного імпедансу слід пов'язати з відмінностями в електронній будові родаміну-6Ж і родаміну-С.

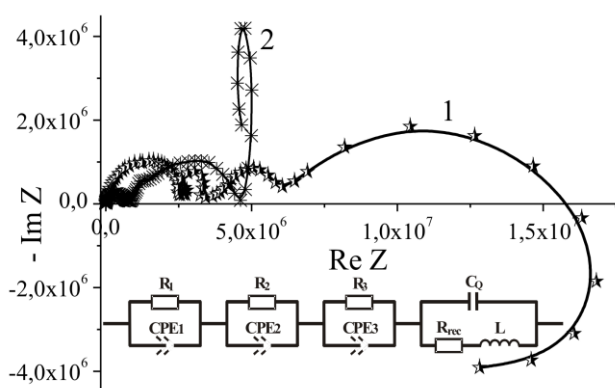


Рисунок 8.12 – Діаграми Найквіста МСМ-41<RC> (1) та МСМ-41<R6G> (2), виміряні при освітленні. Вставка: відповідна ЕЕС

Вперше спостережуваний нами механізм гігантської від'ємної фотоемності найімовірніше пов'язаний з фотозбудженням електронів із зайнятих станів нижче рівня Фермі і формуванням таким чином пасток для інжектованих електронів з часом релаксації більшим від півперіоду синусоїдального сигналу. У відповідності до цього еквівалентна електрична схема може бути представлена у вигляді, наведеному на вставці до рис. 8.12. У ній, високочастотна паралельна ланка $R_1 // CPE_1$ (де CPE_1 – елемент постійної фази емнісного типу [302] моделює розподілену емність, зумовлену наявністю вакансій або домішкових дефектів, які забезпечують електронну провідність при кімнатній температурі), дві середньочастотні ланки відображають струмопроходження через енергетичні бар'єри двох видів у гостьових позиціях. Низькочастотна ланка $C_Q || R_{rec}L$ моделює струмопроходження через межу поділу барвник // кремнеземна матриця. В ній R_{rec} – опір рекомбінації, який моделює заваду для заряджання C_Q , L –

індуктивність, C_Q – квантова ємність [303], яка описується рівнянням $C_Q = e^2 \delta n / \delta E_{Fn}$, де n – концентрація електронів, E_{Fn} – енергетичне положення електронного квазірівня Фермі. Для останньої вітки у низькочастотній границі адмітанс може бути записаний як:

$$Y_{\omega} = \frac{1}{R_{rec} + i\omega L} + i\omega C_Q \quad (8.11)$$

За низьких частот рівняння (8.11) приймає наступний вигляд

$$Y_{\omega} = \frac{1}{R_{rec}} - i\omega C, \quad (8.12)$$

де $C = C_L - C_Q$; $C_L = L/R_{rec}^2$.

Відповідно до рівняння (8.12), на дуже низьких частотах ($\omega < 1/R_{rec}C$) імпеданс останньої ланки еквівалентної електричної схеми для освітленого наногібриду – це паралельне з'єднання опору рекомбінації і постійної від'ємної ємності, величиною C . Очевидно, що за умови, коли $C_L > C_Q$, низькочастотна вітка заходить у IV-індуктивний квадрант, демонструючи індуктивний відгук. Навпаки, коли $C_L < C_Q$, годограф імпедансу залишається в першому квадранті. Виходячи з результатів комп'ютерної параметричної ідентифікації еквівалентної електричної схеми, зведеними в табл. 8.2, бачимо, що умова $C_L > C_Q$ добре виконується для МСМ-41<RC>, для якого і візуалізується індуктивний відгук. Принагідно зазначимо, що величина індуктивного відгуку більше як на порядок перевищує відповідне значення, знайдене в [296] для сонячних елементів. Для синтезованого наногібриду МСМ-41<R6G> в умові $C_L > C_Q$ зміна знаку нерівності забезпечується в основному ростом квантової ємності та опору рекомбінації, оскільки значення L лежать в межах похибки експерименту і моделювання. Розрахунок квантової ємності для потенціальної ями дає нам вираз:

$$C_q = -\frac{e^2}{4kT} \times \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \text{ch}^{-2} \left(\frac{E_n + E_g / 2 + eV}{2kT} \right) + \text{ch}^{-2} \left(\frac{E_n + E_g / 2 - eV}{2kT} \right) \right\}, \quad (8.13)$$

де: E_n – квантові стани системи, $E_n = E_1 n^2$ ($n=1, 2, 3, \dots$ – номер дискретного стану, $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ – енергія основного стану, a – ширина потенціальної ями, m – маса електрона), k – стала Больцмана, T – температура, E_g – ширина забороненої зони.

Таблиця 8.2 – Дані комп’ютерної параметричної ідентифікації ЕЕС

	C_Q, Φ	$R_{rec}, \text{Ом}$	$L, \text{Гн}$
МСМ-41<RC>	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^7$
МСМ-41<R6G>	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$

Графічне зображення цієї залежності для різних температурних областей наведено на рис. 8.13. Бачимо, що абсолютне значення квантової ємності сильно залежить від температури та положення рівня (квазірівня) Фермі.

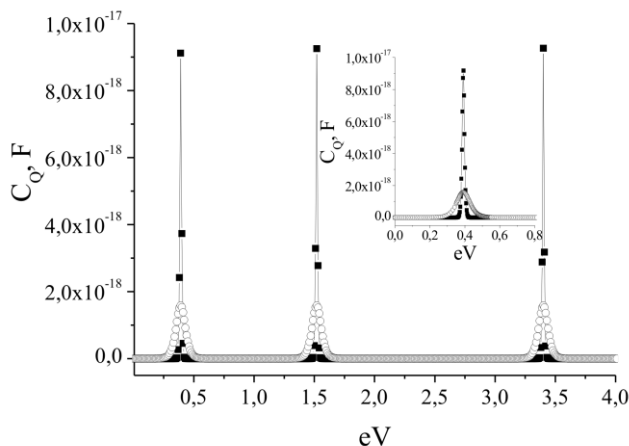


Рисунок 8.13 – Залежність квантової ємності від положення рівня Фермі, розрахована для потенціальної ями з шириною 1 нм

Таким чином причиною різниці величин квантової ємності для МСМ-41<R6G> і МСМ-41<RC> є різне положення в них рівня Фермі. Таким чином, квантова ємність, визначаючись «швидкістю» зміни положення рівня (або квазірівня при освітленні) Фермі при інжекції електронів, залежить від енергетичної топології електронних станів (зокрема і пасткових).

Очевидно, що R_{rec} також залежить від енергетичної топології. Те, що вона є різною для обох синтезованих наногібридів підтверджується даними термостимульованої деполяризації (ТСД), наведеними на

рис. 8.14.

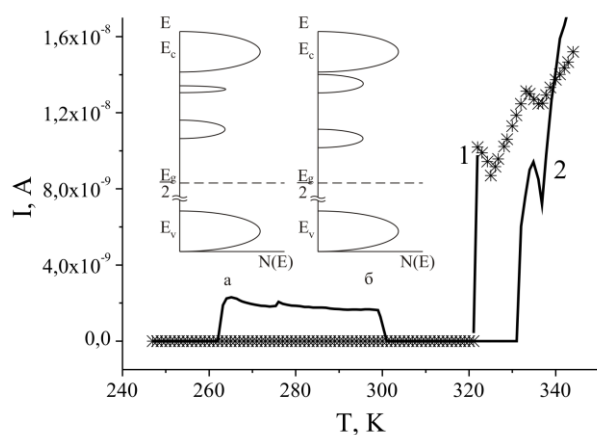


Рисунок 8.14 – Струми термостимульованої деполяризації МСМ-41<RC> (1) та МСМ-41<R6G>(2). На вставці енергетичні діаграми взаємодії притягання між гостьовими компонентами РС (а) і Р6Ж (б)

Поява струмів ТСД викликана наявністю пасткових центрів, які є причиною виникнення залишкової поляризації внаслідок викиду електронів і дірок з екранованих просторовим зарядом асиметричних потенціальних ям [304–307]. Як видно з рис. 8.14, температурний генезис струмів термостимульованої деполяризації, виміряних в режимі короткозамкнутих контактів, відображає відмінність в електронній будові гостьового контенту. Так, на відміну від МСМ-41<RC> для МСМ-41<R6G> візуалізується спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксацій з температурного інтервалу 260 ÷ 300 К.

В цьому разі слід констатувати, що переважна більшість відповідних пасткових центрів є спустошені за температури вимірювання 293 К. «Мовою густини станів» дана відмінність проілюстрована на вставці до рис. 8.14. Водночас слід відзначити зміщення високотемпературного релаксаційного максимуму ~ на 10 К в бік високих температур, тобто формування більш глибоких центрів прилипання. За такої зміни температури відбувається зміна механізмів провідності (рис. 8.15), найімовірніше від активаційного (низькотемпературна область) до тунельного при $T > 283$ К.

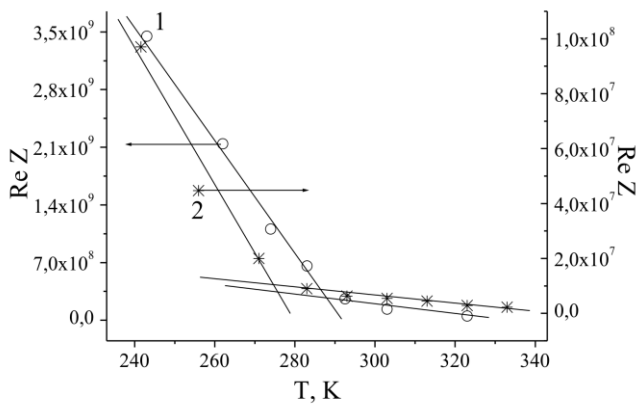


Рисунок 8.15 – Температурні залежності реальної складової питомого імпедансу МСМ-41<RC> (1) та МСМ-41<R6G> (2)

Вищенаведені особливості механізмів струмопроходження в синтезованих наногібридах повинні певним чином проявитися і в поляризаційних властивостях, хоча б за рахунок максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при перескоках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі [308, 309]. Для експериментального обґрунтування цих міркувань, аналіз поляризаційних характеристик проводився у діапазоні частот 1 кГц – 1 МГц, оскільки в ньому тангенс кута електричних втрат ($\text{tg}\delta$) матриці МСМ-41 є суттєво меншим від одиниці (рис. 8.16).

Як видно з рис. 8.16, впровадження барвників викликає ріст $\text{tg}\delta$, що є очікуваним, так як в цьому разі зростає дисипація енергії, пов'язана з електропровідністю. Аналогічну природу має і ріст $\text{tg}\delta$ при освітленні. Діелектрична проникливість у даній частотній області після інкапсуляції R6G і RC, дійсно, сильно зростає (рис. 8.17), причому для R6G цей ріст суттєво перевищує ріст, викликаний інкапсуляцією RC.

Екстремуми на температурних залежностях діелектричної проникності ϵ (рис. 6.18) також зсунуті на 10 К, засвідчуючи немонотонний характер $\epsilon(T)$. Освітлення викликає подальший ріст діелектричної проникності, причому, сильніший для RC, і спричиняє появу аномальної частотної дисперсії ϵ для МСМ-41<RC> у діапазоні $34 < \omega < 63$ кГц. Подібна частотна аномалія, у відповідності до [309], якраз і пов'язана з перескоковим механізмом струмопроходження. Більш як десятикратний ріст діелектричної проникності на частоті 1000 Гц при освітленні вказує на перспективність застосування синтезованих наногібридів для створення високочастотних

фотоварікапів радіочастотного діапазону надвисокої ємності.

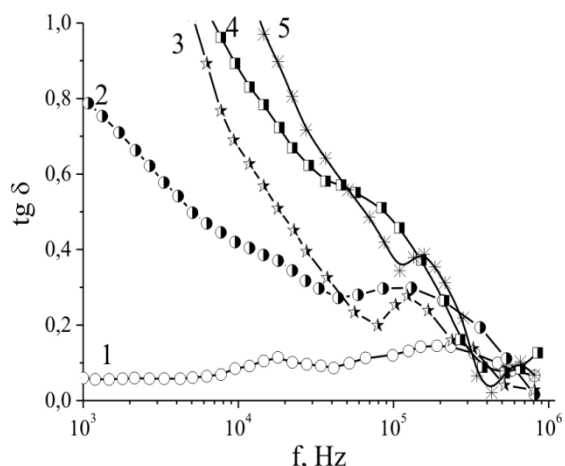


Рисунок 8.16 – Частотні залежності тангенса кута електричних втрат МСМ-41<RC> та МСМ-41<R6G>, виміряні в темряві (2), (4), та при освітленні (3), (5) відповідно. (1) – вихідна молекулярно-граткова матриця МСМ-41

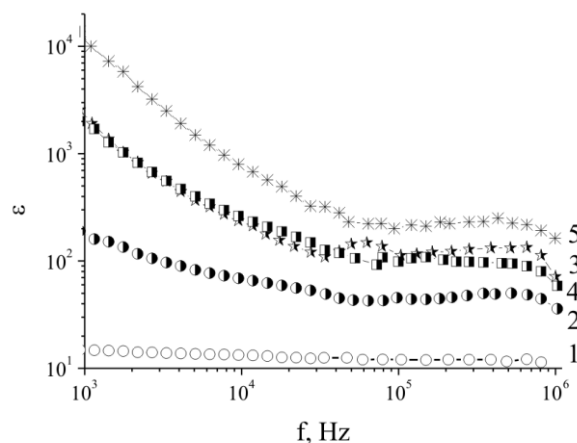


Рисунок 8.17 – Частотні залежності діелектричної проникності МСМ-41<RC> та МСМ-41<R6G>, виміряні в темряві (2), (4), та при освітленні (3), (5) відповідно. (1) – вихідна молекулярно-граткова матриця МСМ-41

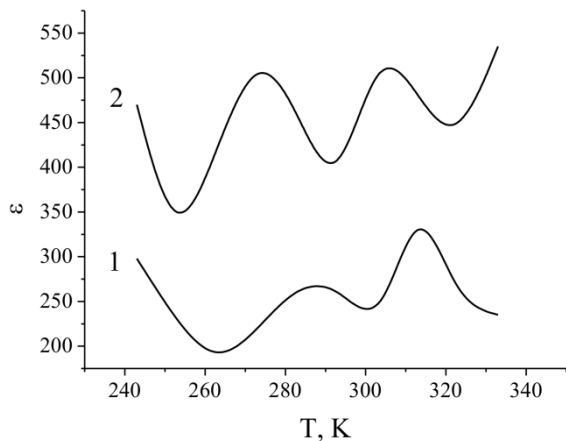


Рисунок 8.18 – Температурні залежності діелектричної проникності МСМ-41<RC> (1) та МСМ-41<R6G> (2) виміряні на частоті 50 кГц

Для з'ясування можливих механізмів, які є відповідальними за спостережувані ефекти сильного зростання діелектричної проникності, з самого початку необхідно звернутися до структури досліджуваних об'єктів. Добре відомо, що фазами, яким властиве гігантське значення діелектричної проникності в певному температурному околі є сегнетоелектрики. В цьому аспекті з температурної залежності МСМ-41<RC> і МСМ-41<R6G> (рис. 8.18) впливала би наявність двох точок Кюрі (як, наприклад, для класичного сегнетоелектрика – сегнетової

солі [310]). Однак відсутність різкого спаду максимальних значень ε з подальшим ростом частоти, які залишаються практично незмінними для досліджуваних наногібридів, вказує на необхідність пошуку альтернативного механізму спостережуваних явищ.

При цьому слід додати, що протилежний до $\varepsilon(T)$ температурний генезис $\text{tg}\delta(T)$, властивий лише для низькотемпературних ($T < 10^\circ\text{C}$) екстремумів (рис. 8.19), свідчить про те, що екстремуми дисипації енергії мають різну фізичну природу і залежать від механізму струмопроходження. Це добре відображається і частотними залежностями $\text{tg}\delta$ (рис. 8.20), які ілюструють зміну різко немонотонної частотної поведінки на плавну з підвищенням температури від 263 до 313 К. Все це вказує на складніші механізми релаксації, ніж дебаєвський чи джоншерівський [311].

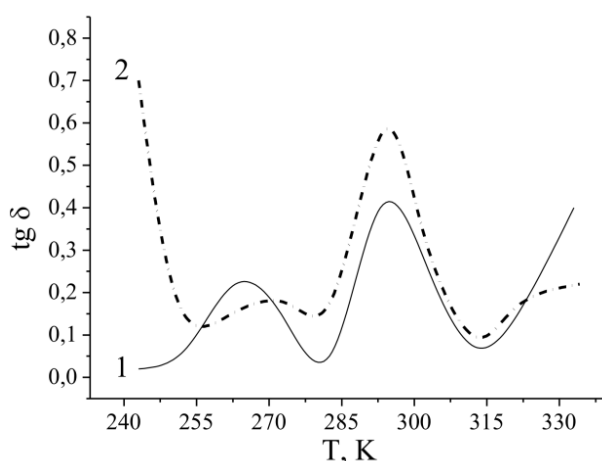


Рисунок 8.19 – Температурні залежності тангенса кута електричних втрат МСМ-41<RC> (1) та МСМ-41<R6G> (2), виміряні на частоті 50 кГц

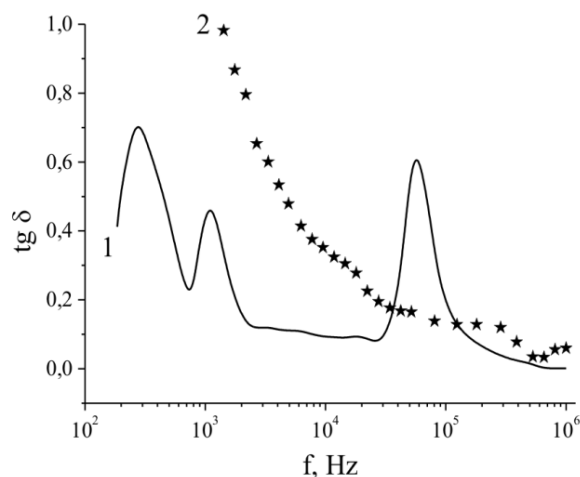


Рисунок 8.20 – Частотні залежності тангенса кута електричних втрат МСМ-41<RC>, виміряні при температурах -263 К (1) та 313 К (2)

Виходячи з архітектури синтезованих наногібридів, найімовірніше допустити, що гостьовий контент за своєю суттю представляє собою координаційні дефекти, структура яких відмінна від вихідної матриці, з від'ємною кореляційною енергією. Ці дефекти утворюють квазі-неперервний спектр локалізованих станів в забороненій зоні [312]. Наші припущення та аналіз літературних даних [313–315] дають змогу

стверджувати, що високе значення діелектричної проникності може бути пов'язане з особливим станом електронної підсистеми, а саме, перерозподілом носіїв заряду між нанокластерами. За такого перерозподілу, сусідні пари різних фаз заряджені протилежними знаками і їх можна розглядати як диполі, які вносять суттєвий вклад в діелектричну проникність за рахунок зарядової поляризації. Механізм розподілу між різними фазами може бути зумовлений:

- різним значенням хімпотенціалу фаз;
- тунелюванням, при якому час життя електронів на певних рівнях може бути досить великим і система буде заряджена, що обумовлює падіння опору (рис. 8.15).

Водночас, відзначене вище захоплення заряду пастками в бар'єрному шарі і емісія зарядів в область зерна – процеси, еквівалентні перемиканню квазідиполів у зовнішньому полі. При цьому, просторовий заряд, відповідальний за поляризаційний процес, формується перерозподілом носіїв заряду по локальних станах, зумовлених наявністю заряджених дефектів D^+ , D^- і потенціальних бар'єрів між основною матрицею і кластерами з підвищеною координацією [316, 317].

В межах вищерозглянутої моделі стає зрозумілим спостережуване нами гігантське зростання діелектричної проникності при освітленні видимим світлом (рис. 8.17). Адже освітлення таких речовин призводить до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризації окремих центрів і зміни густини станів [318]. Це в свою чергу, викликає зміну діелектричної проникності, тобто фотодіелектричний ефект. У змінних електричних полях ФДЕ характеризується цілою низкою додаткових особливостей, оскільки існування складного спектра локалізованих станів зумовлює вклад в поляризаційні процеси різних енергетичних рівнів в залежності від частоти електричного поля і освітленості.

§ 8.4. Термодинамічні і кінетичні особливості Li⁺-інтеркаляційного струмоутворення у супрамолекулярних ансамблях ієрархічної архітектури на базі MCM-41 і розширеного графіту з карбамідним кавітандом

З метою дослідження структури композитів MCM-41/CS(NH₂)₂ та G<CS(NH₂)₂ проводився X-променевий дифрактометричний аналіз [319]. На рис. 8.21–8.22 наведені рентгенограми MCM-41 і розширеного графіту, відповідно, до і після впровадження тіосечовини CS(NH₂)₂. Їх порівняння вказує на наступні зміни, спричинені впровадженням CS(NH₂)₂ у молекулярно-граткову структуру:

- збільшення інтенсивності аморфного гало у малокутовій області $2\theta < 2^\circ$ та $2\theta > 5^\circ$ у MCM-41<CS(NH₂)₂>;
- сильне зменшення інтенсивності та зсув у великокутову область на $2\theta = 0,05^\circ$ та $2\theta = 0,13^\circ$ рефлексів на кутах відповідно $2,62^\circ$ та $4,47^\circ$;
- зменшення інтенсивності рефлексів вихідної матриці MCM-41 на кутах $2\theta = 5,17^\circ$ та $6,87^\circ$.

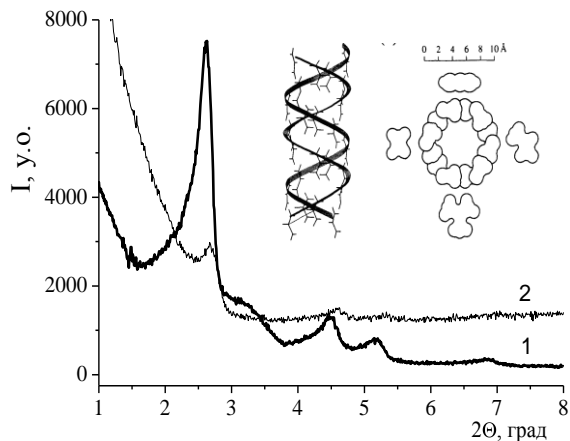


Рисунок 8.21 – X-променеві дифрактограми MCM-41-(1) та MCM-41<CS(NH₂)₂> (2)

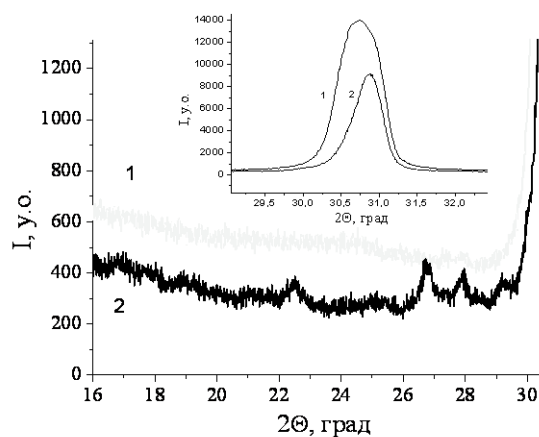


Рисунок 8.22 – X-променеві дифрактограми розширеного графіту до (1) та після (2) впровадження CS(NH₂)₂

Для розширеного графіту основні зміни після впровадженням CS(NH₂)₂ полягають в появі додаткових рефлексів при $2\theta = 26,78^\circ$, та $27,96^\circ$ та $29,17^\circ$, а також зсуву інтенсивного максимуму при $2\theta = 30,72^\circ$ в сторону більших кутів.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею $0,8 \text{ см}^2$ на нікелевій підкладці. Співвідношення між складовими електродів активний матеріал / струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) / зв'язуючий агент становило $85\% : 10\% : 5\%$. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг . Термодинамічні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірі з одномолярним розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні і хлор-срібним електродом порівняння.

Порівнюючи характер зміни енергії Гіббса процесу Li^+ -інтеркаляційної струмоутворюючої реакції в $\text{Li}_x(\text{MCM-41})$ і $(\text{MCM-41}/\text{CS}(\text{NH}_2)_2)\text{Li}_x$ (рис. 8.23, а), бачимо, що впровадження катіонів літію в ієрархічну архітектуру субгосподар/господар супроводжується появою фазових переходів I роду в концентраційних інтервалах гостьового навантаження $0,01 < x < 0,3$ та $0,4 < x < 0,7$ на відміну від однофазності сполук впровадження для вихідної матриці. В цих інтервалах обернена похідна від зміни енергії Гіббса по x терпить нескінченний розрив (рис. 8.23, б).

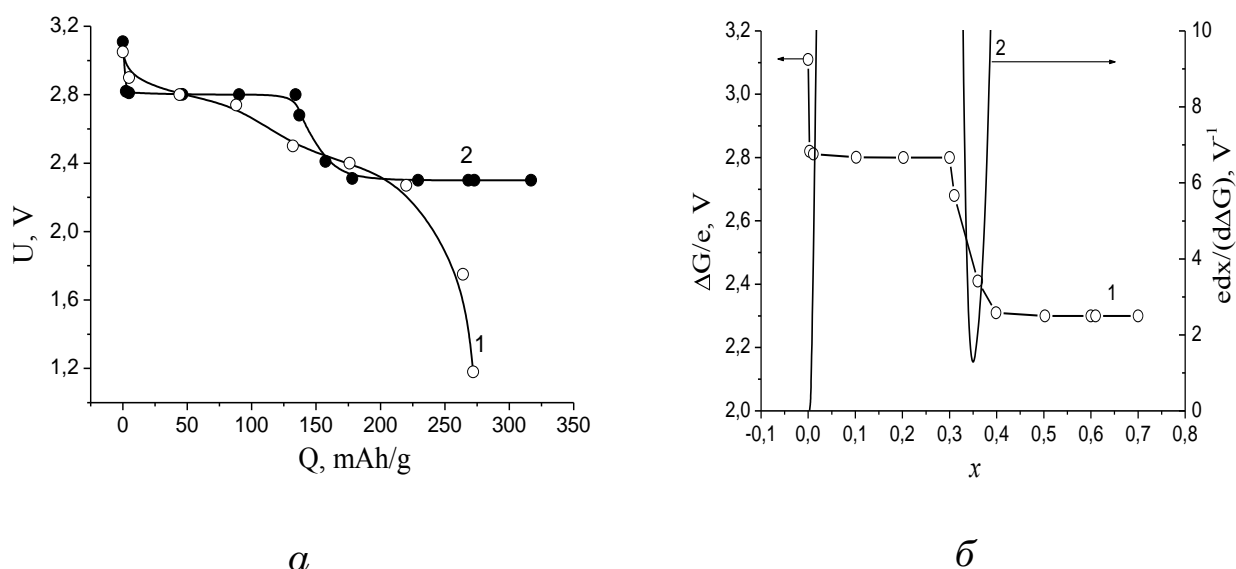


Рисунок 8.23 – Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції: *а* – $\text{Li}_x(\text{MCM-41})$ – (1) та $(\text{MCM-41}/\text{CS}(\text{NH}_2)_2)\text{Li}_x$ – (2); *б* – $(\text{MCM-41}/\text{CS}(\text{NH}_2)_2)\text{Li}_x$ (1) та диференціальної ємності (2) як функцій ступеня гостьового навантаження

Інтервал $0,3 < x < 0,4$ x -осі гостьового навантаження відповідає утворенню ряду нестехіометричних сполук інтеркалювання (MCM-

41/CS(NH₂)₂)Li_x: відповідні хронопотенціограми для кожного вимірюваного значення x представляли собою паралельні прямі до часової осі, зміщені в сторону від'ємних значень потенціалу відносно хлорсрібного електроду порівняння на величину, пропорційну до кількості пропущеної електрики [320]. Окіл точки мінімуму при $x \sim 0,35$ найчастіше пов'язують з упорядкуванням гостьової підсистеми [321].

На рис. 8.24 наведені годографи імпедансу Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення в (MCM-41/CS(NH₂)₂)Li_x. Найперше слід відмітити, що їх вид корелює з фазово-термодинамічними характеристиками.

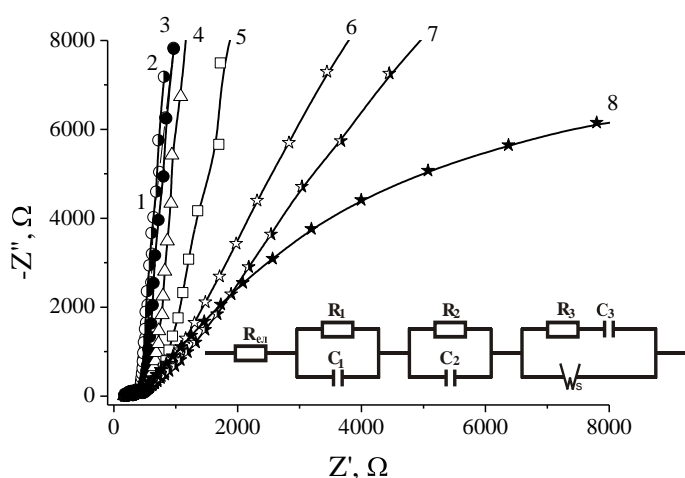


Рисунок 8.24 – Діаграми Найквіста для процесу літєвої інтеркаляції (MCM-41/CS(NH₂)₂)Li_x для $x=0$ (1), $x=0,1$ (2), $x=0,2$ (3), $x=0,3$ (4), $x=0,4$ (5), $x=0,5$ (6), $x=0,6$ (7) та $x=0,7$ (8)

Принаймні для першого фазовому переходу I роду ($0,01 < x < 0,3$) діаграми Наквіста мало чим відрізняються. Натомість для другого фазового переходу I роду ($0,4 < x < 0,7$) нахил їх низькочастотних віток до осі дійсної складової комплексного імпедансу монотонно зменшується з ростом ступеня літєвого гостьового навантаження і поступово набирає дугоподібного характеру.

Показано, що імпедансну модель, яка адекватно відповідає пакету експериментальних даних, можна представити електричною схемою, наведеною на вставці до рис. 8.24. В ній опір R_1 це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту; серія послідовно під'єднаних ланок $R_1 || C_1$ і $R_2 || C_2$ до ланки Рендлса – Ершлера $C_3 || (R_3 - W_s)$ відображає перенесення заряду відповідно через межу розділу між «проміжним господарем» і «субгосподарем» та через міжзеренні бар'єри (і, можливо, через пасиваційну плівку). Перевірка

адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різницеві частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер. Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації запропонованої моделі наведені на рис. 8.25, 8.26.

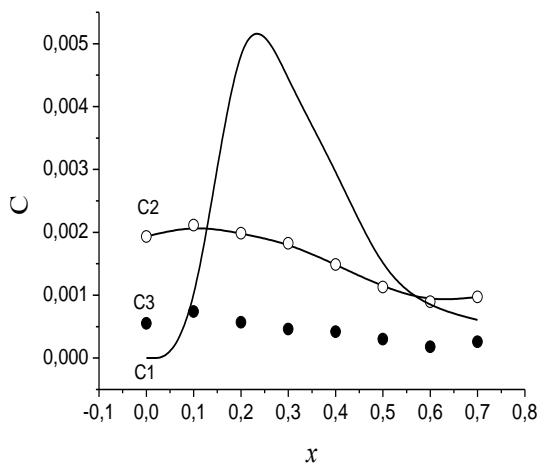


Рисунок 8.25 – Залежність емнісних кінетичних параметрів процесу літєвої інтеркаляції (MCM-41/CS(NH₂)₂)Li_x від ступеня гостьового навантаження

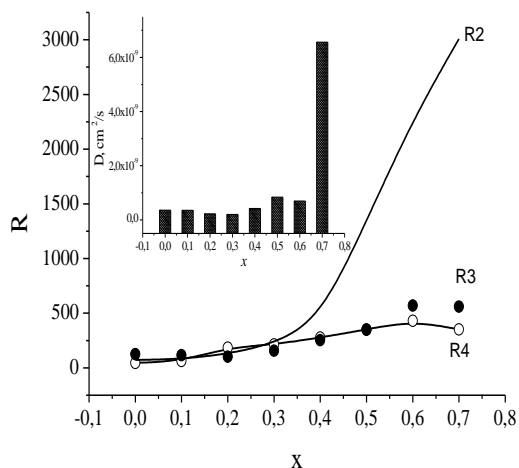


Рисунок 8.26 – Залежність резистивних кінетичних параметрів та коефіцієнта дифузії (вставка) процесу літєвої інтеркаляції (MCM-41/CS(NH₂)₂)Li_x від ступеня гостьового навантаження

Як видно з рис. 8.25, 8.26, серед усіх кінетичних параметрів неординарно ведуть себе ті, що відображають межу розділу між господарем і субгосподарем, та коефіцієнт дифузії ($D(x)$). Останній різко (на порядок) зростає при досягненні ступеня гостьового навантаження $x = 0,7$. Причиною останнього може бути зміна фазового складу в околі $x = 0,7$, що супроводжується розупорядкуванням та ростом кулонівського відштовхування між катіонами літію. Іншими словами, сильно зростає фактор Вагнера (W), добуток якого на «фізичний» коефіцієнт дифузії компонента D_0 дає реальний (хімічний) коефіцієнт дифузії.

Щоб зрозуміти аномальну поведінку $R_1(x)$ і $C_1(x)$ слід, відзначивши їх «антикореляцію» при $x > 0,3$, розглянути енергетичний рельєф даної

межі розділу як подвійну потенціальну яму, в яку повинен протунелювати електрон через двохбар'єрну систему для компенсації додатного заряду катіона. Якщо кількість впроваджених катіонів буде такою, що виконуватиметься умова резонансного тунелювання [321], то $R_1(x)$ буде мінімальним, якщо ні, то $R_1(x)$, навпаки, буде сильно рости. Оскільки різниця потенціалів в першому випадку ($x < 0,3$) буде мінімальна, то $C_1(x)$ повинна рости, і навпаки, буде спадати при блокуванні резонансного тунелювання.

На рис. 8.27 наведено зміни енергії Гіббса процесу Li^+ -інтеркаляційної струмоутворюючої реакції в $(G/CS(NH_2)_2)Li_x$ з різним вмістом тіосечовини.

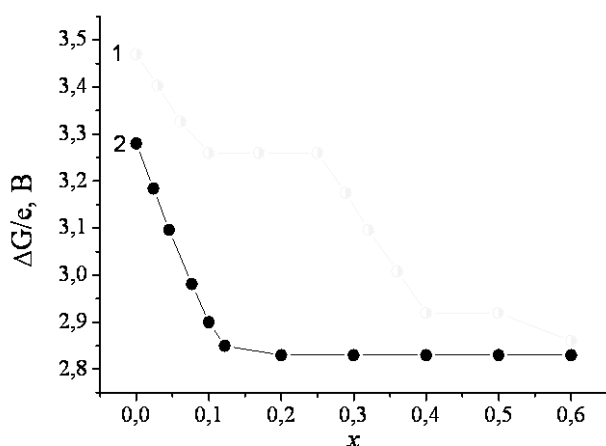


Рисунок 8.27 – Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції $G<CS(NH_2)_2<Li_x>>$ при 33% –(1) та 100% –(2) заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом

Порівняння їх з рис. 8.23 дозволяє відзначити, що вид субгосподаря суттєвим чином впливає на величину $\Delta G(x)$, а ступінь наповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом, крім того, міняє її характер як функції x , тобто фазові характеристики літєвих сполук впровадження $(G/CS(NH_2)_2)Li_x$.

Таблиця 8.3 – Основні кінетичні параметри згідно даних комп'ютерної ідентифікації

Параметри катодного матеріалу	R_1 , Ом	C_1 , Ф	R_2 , Ом	C_2 , Ф	R_3 , Ом	C_3 , Ф	W-T, с
x=0, 33%	43,9	0,0012176	122,7	0,0082406	124,6	0,0058941	6,221
x=0, 100%	52,51	0,00089085	108,2	0,0061693	122,7	0,0058406	0,59047
x=0.5, 33%	174,3	0,00044294	320,9	0,0032989	266,7	0,0040857	1,37
x=0.5, 100%	198	0,00061946	412,4	0,0035534	348,8	0,0043653	1,333

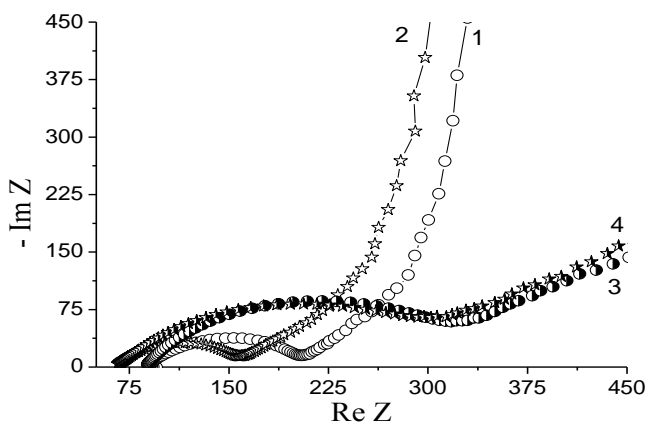


Рисунок 8.28 – Діаграми Найквіста процесу літєвої інтеркаляції $(G/CS(NH_2)_2)Li_x$ при 33% та 100% заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом відповідно для $x=0$ (1) та (2) і $x=0,5$ - (3) та (4)

Як виявилось, помітним чином змінює і кінетичні параметри процесу. З рис. 8.28 видно, що на початкових стадіях літєвої інтеркаляції збільшення ступеня заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом зменшує опір стадії перенесення заряду з електроліту в супрамолекулярну структуру, що, в свою чергу, підвищує потужність струмоутворення. Загалом, годографи імпедансу моделюються еквівалентною електричною схемою, аналогічною до $(MCM-41/CS(NH_2)_2)Li_x$. Дані комп'ютерної параметричної ідентифікації для основних кінетичних параметрів наведені в табл. 8.3.

РОЗДІЛ 9

ГІБРИДНІ КОНДЕНСАТОРНІ СИСТЕМИ ПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ / ШПІНЕЛЬ

§ 9.1. Електрохімічна поведінка системи ПВМ / шпінель у водних розчинах електролітів

Принципові переваги гібридних електрохімічних конденсаторів (ГЕК) над класичними суперконденсаторами полягають у поєднанні електродів батарейного і конденсаторного типу, що дозволяє в єдиній електрохімічній системі розв'язати ряд проблем, пов'язаних зі збільшенням їх потужності.

Найважливішою складовою ГЕК є матеріал електродів, оскільки електродні матеріали повинні відповідати певним вимогам щодо їх структури та фізико-хімічних властивостей, крім того вони повинні бути сумісними, тобто функціонувати в єдиній електрохімічній системі з оптимальною продуктивністю. В більшості випадків одним з електродів (катод) виготовляють з вуглецю, тоді як матеріал аноду підбирають експериментально, виходячи з конкретних умов його використання.

Такими матеріалами можуть бути шпінельні оксиди, модифікацію інтеркаляційних і електричних характеристик яких можна здійснити за рахунок створення додаткових "гостьових" позицій у йонних підсистемах шпінельної структури.

У роботі досліджувалися ГЕК, які склалися з ПВМ в якості катода, і шпінелі загального складу $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$), $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1; 1,0$) та $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,3; 0,6$) в якості аноду, на основі яких були сформовані електрохімічні системи (табл. 9.1):

В якості електроліту використовувався 3 М водний розчин солі Li_2SO_4 . Структура, провідні і діелектричні властивості систем $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1; 1,0$) та $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,3; 0,6$) описано в [322-328].

Таблиця 9.1 – Маркування електрохімічних систем

Електрохімічна система	Анод	Катод
ГЕК-1	$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$	ПВМ
ГЕК-2	$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{TiO}_4$	
ГЕК-3	$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$	
ГЕК-4	$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,2}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_4$	
ГЕК-5	$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,9}\text{Mg}_{0,6}\text{O}_4$	

Вплив складу анодного матеріалу на електрохімічні властивості і циклічні властивості суперконденсаторів були вивчені за допомогою імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії і заряд-розрядного тестування.

З діаграм Найквіста (рис. 9.1) видно, що для гібридних систем ГЕК-1 – ГЕК-5 на високих частотах ($f > 10^4$ Гц) з'являється невелике півколо (вставки на рис. 9.1), яке при середніх і низьких частотах переходить в похилу пряму. Дане півколо при високих частотах відображає опір твердотільної межі розділу шарів, що утворилася на поверхні електроду. Оскільки час витримки системи до досягнення її рівноважного стані становив не більше 24 години, то і значення опору та ємності даного поверхневого твердотільного шару є невеликим. Похилі прямі на низьких частотах пов'язують з процесами дифузії йонів літію в матриці анодного матеріалу [329].

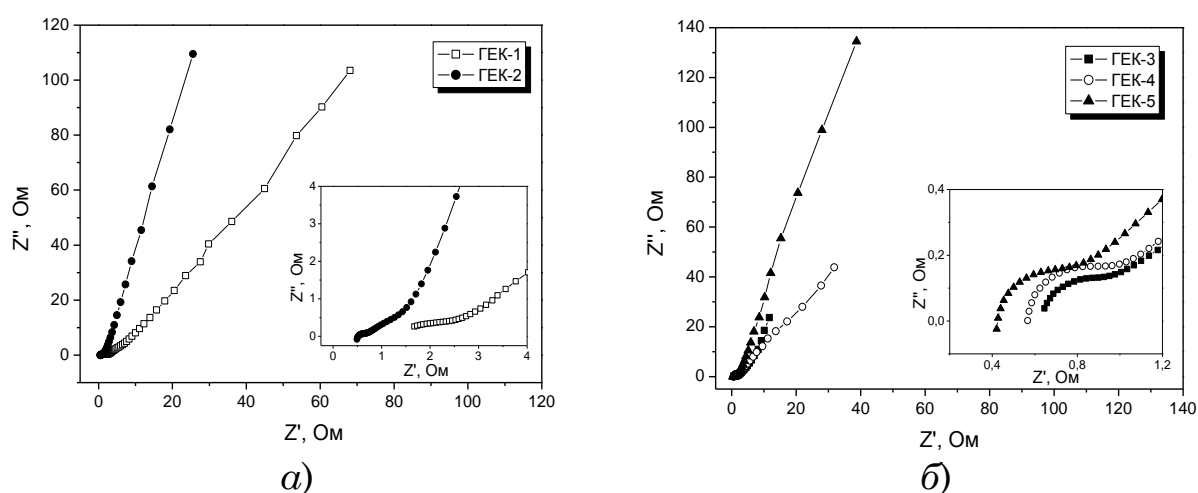


Рисунок 9.1 – Діаграми Найквіста для електрохімічної системи шпінель/ПВМ у 3 М водному розчині солі Li_2SO_4 : а) $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1; 1,0$); б) $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,3; 0,6$)

За даними циклічної вольтамперометрії (рис. 9.2) можна сказати, що характерною особливістю поведінки досліджуваних електрохімічних систем, за винятком системи ГЕК-2, в залежності від швидкості сканування є чітко виражена несиметричність відносно нульового струму ($I = 0$), а також відмінність в кількості пропущеного заряду при анодній і катодній поляризації при малих значеннях $s = 2 \div 10$ мВ/с. (рис. 9.2) Для всіх гібридних систем на розрядних кривих спостерігаються піки, величина яких визначає кількість перенесеного заряду, який витрачається на протікання електрохімічної реакції. Особливо чітко пік спостерігається в додатній області потенціалів при $s = 2$ мВ/с (рис. 9.2, а), який може бути викликаний як входженням поверхневих функціональних груп в пори ПВМ, так і протіканням редокс-реакції з участю цих груп. Проте, при збільшенні швидкості сканування, спостерігається зменшення вказаного піку (рис. 9.2, б) та вирівнювання значень кількості заряду при анодному і катодному процесі. Найбільш ймовірно електрохімічні процеси в досліджуваній системі активізуються при менших значення розгортки потенціалу.

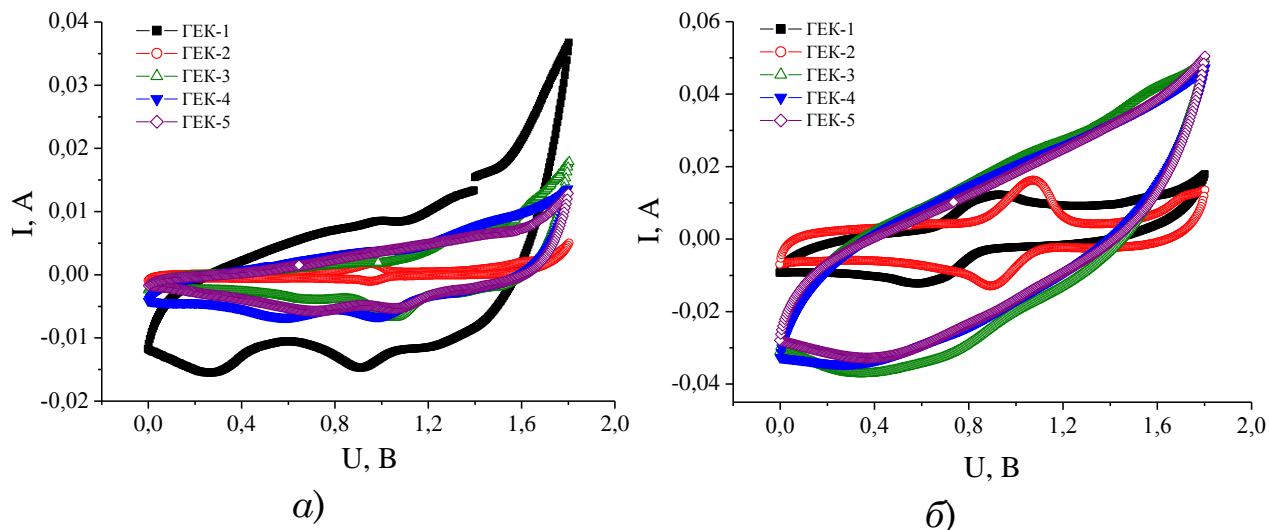


Рисунок 9.2 – Циклічні вольтамперограми ГЕК системи літєвий ферит/ 3 М Li_2SO_4 / ПВМ при швидкості сканування 2 мВ/с (а) і 30 мВ/с (б)

Питомі енергетичні характеристики електрохімічної системи визначалась при густині струму розряду 4 мА/см² за допомогою методу хроноамперометрії. Типові розрядні криві наведено на рис. 9.3.

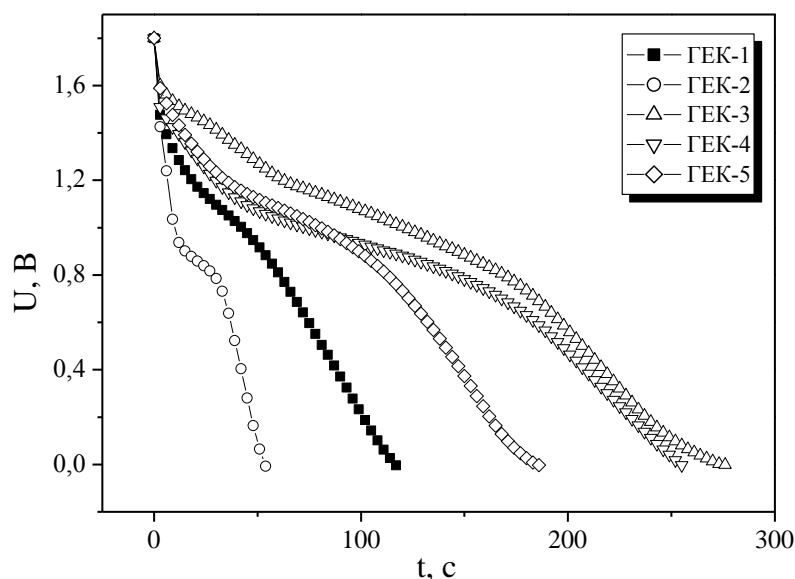


Рисунок 9.3 – Хроноамперограми ГЕК системи шпінель/ 3 М Li₂SO₄ / ПВМ. Густина струму заряд/розряду 4 мА/см²

На основі даних кривих були розраховані питома ємність $C_{пит}$ (мА год/г), питома енергія $W_{пит}$ (Вт год/кг) і питома потужність $P_{пит}$ (Вт/кг) досліджуваних ГЕК:

$$C_{пит} = \frac{I \cdot (t_2 - t_1)}{m}, \quad (9.1)$$

$$W_{пит} = \frac{U_{роб} \cdot I \cdot (t_2 - t_1)}{m}, \quad (9.2)$$

$$P_{пит} = \frac{U_{роб} \cdot I}{m}, \quad (9.3)$$

де I – заряд/розрядний струм; $t_2 - t_1$ – час розряду; $U_{роб} = (U_1 + U_2)/2$ – робоча напруга; m – маса активного матеріалу (сума мас позитивного і негативного електродів).

Як слідує з табл. 9.2, де подано розрахункові значення питомої ємності і питомої енергії ГЕК системи літєва шпінель/ 3 М Li₂SO₄/

ПВМ, всі електрохімічні системи володіють невеликою питомою ємністю і питомою енергією. Найвищим значенням питомої ємності, яким володіє ГЕК-3 системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4 / 3 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 / \text{ПВМ}$, є 2,6 мА год/г.

Таблиця 9.2 – Питомі енергетичні характеристики ГЕК системи шпінель /3 M Li_2SO_4 / ПВМ

	ГЕК-1	ГЕК-2	ГЕК-3	ГЕК-4	ГЕК-5
Максимальна напруга, В	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Струм заряд/розряду, А	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Питома ємність, мА год/г	1,0	0,5	2,6	2,3	1,8
Питома енергія, Вт год/кг	0,8	0,4	2,1	1,8	1,4
Питома потужність, Вт/кг	25	24	26,7	26,4	25

Досліджувались гібридні системи шпінель / ПВМ, де в якості позитивного електроду використовували літій-марганцеві шпінелі (ЛМШ), додатково леговані літієм (y) $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (y = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5). Надлишок йонів літію стабілізує структуру шпінелі, що дозволяє збільшити кількість циклів заряду/розряду, а профіль зміни напруги змінюється з плоского плато до похилого, що дає можливість контролювати запірну напругу заряду в легованій літієм шпінелі, у порівнянні з стехіометричною шпінеллю LiMn_2O_4 [330].

Циклічні вольтамперограми електродів $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ та ПВМ (відносно Ag/AgCl електроду порівняння) наведено на рис. 9.4. З рисунка видно, що для $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ спостерігаються дві пари окисно-відновних піків, які проявляються при потенціалі в околі 1,15 В на зарядній кривій і на розрядній кривій – в околі 0,75 В. Вказані піки є результатом реакції деінтеркаляції / інтеркаляції йонів літію. Циклічна вольтамперограма електроду на основі ПВМ має прямокутну форму в діапазоні від 0,2 до -

0,8 В, що є характерним для ємності ПЕШ і відповідає нефарадеївській оборотній адсорбції йонів літію на поверхні ПВМ.

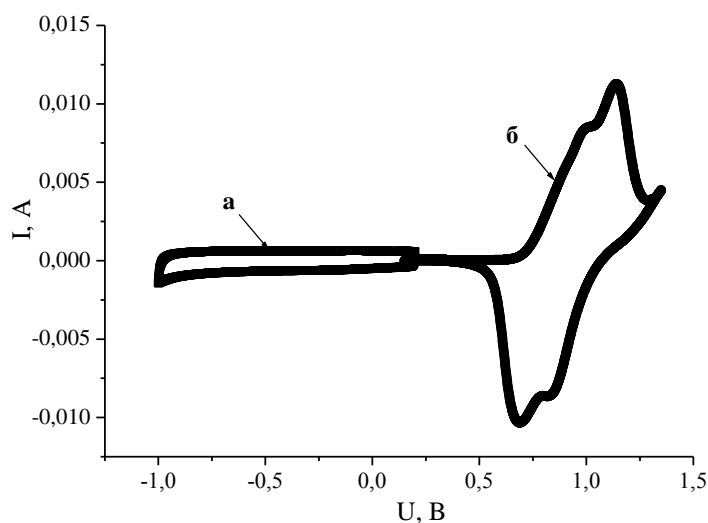


Рисунок 9.4 – Циклічні вольтамперограми для (а) ПВМ; (б) $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ в 3 М водному розчині Li_2SO_4 . Швидкість сканування становила 0,5 мВ/с

Слід враховувати, що у водному розчині електроліту одночасно відбувається виділення кисню на позитивному електроді, коли йони літію деінтеркалюються з ЛМШ (процес зарядки), і виділення водню на вуглецевому негативному електроді при адсорбції йонів літію (процес зарядки). Потенціал, при якому виділяється кисень і водень в значній мірі залежить і від рН водного розчину [331-333]. З вище сказаного слідує, що напруга заряд/розряду гібридної комірки ПВМ / $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0,0 - 0,5$) контролюється в діапазоні від 0 до 1,8 В (вікно безпечної напруги без виділення O_2 і H_2) в 3 М водному розчині Li_2SO_4 .

На основі аналізу розрядних кривих (рис. 9.5) можна зробити висновок, що електрохімічна комірка системи ПВМ / $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ у 3 М Li_2SO_4 електроліті показує похилий профіль напруги при її середньому значенні близько 1,2 В і максимальною напругою заряду 1,8 В. На всіх отриманих розрядних кривих можна виділити прямолінійну ділянку зміни напруги ГЕК, яка була взята за основу для розрахунку за формулами (9.1) – (9.3) питомих енергетичних характеристик ГЕК з анодами на основі ЛМШ з різним вмістом ($y = 0,0 - 0,5$) літію у шпінельній структурі (табл. 9.2).

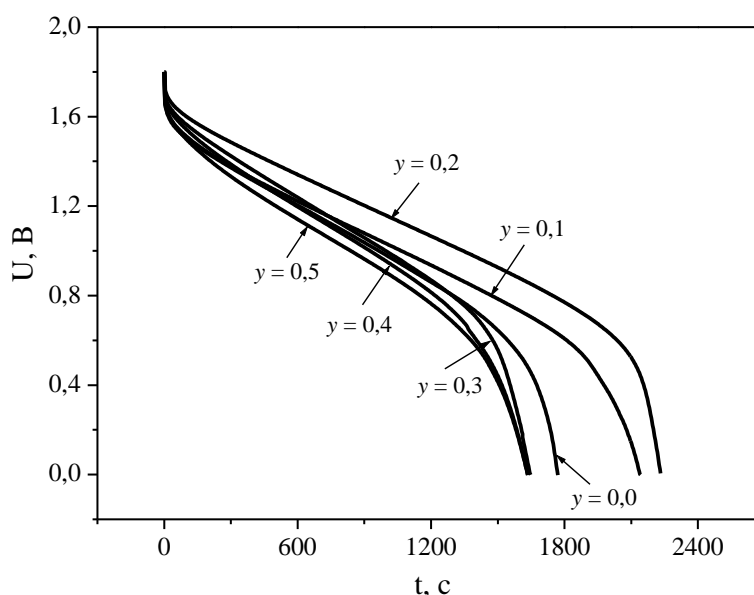


Рисунок 9.5 – Розрядні криві ГЕК системи ПВМ / 3 М $\text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ при густині струму 4 mA/cm^2

Як видно табл. 9.3, найбільшим значенням питомої ємності ($19,7 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$) і питомої енергії ($23,0 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$) володіє ГЕК системи ПВМ / 3 М $\text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, що узгоджується з попередніми дослідженнями анодного матеріалу, які показали найкращі значення як для провідних властивостей $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ (у порівнянні з іншими шпінелями), так і найвищі питомі енергетичні характеристики при електрохімічних дослідженнях системи електрод/електроліт.

Таблиця 9.3 – Питомі енергетичні характеристики системи ПВМ / 3 М $\text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ в залежності від складу анодної речовини

у	Насипна густина шпінелі, г/см ³	Питома поверхня шпінелі, м ² /г	Питома ємність Спит, мА·год/г	Питома енергія Wпит, Вт·год/кг	Питома потужність Pпит, Вт/кг
0,0	1,55	1,5	14,7	16,4	37,2
0,1	1,62	1,8	17,3	19,1	36,8
0,2	1,66	2,1	19,7	23,0	38,0
0,3	1,48	1,8	12,6	14,7	38,8
0,4	1,33	1,8	12,4	14,4	38,8
0,5	1,31	1,6	12,4	14,4	38,8

Невеликий стрибок напруги, що спостерігається на початку циклу розряду (рис. 9.5), обумовлений внутрішнім опором R електрохімічної системи, який визначається за формулою:

$$R = \frac{\Delta U_R}{I}, \quad (9.4)$$

де ΔU_R – спад напруги, I – струм розряду. Розрахований за (9.4) внутрішній опір не перевищує 13 Ом і залежить від параметра y . Найменше значення внутрішнього опору при густині струму 4 мА/см² має система на основі $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ ($y = 2$), який становить 7 Ом. Величина опору зумовлена як опором електродного матеріалу, так і конструктивними елементами системи.

З огляду на отримані результати досліджень, була більш детально досліджена електрохімічна поведінка системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ / ПВМ. Циклічні вольтамперограми ГЕК на її основі у 3М водному розчині солі Li_2SO_4 при швидкості сканування 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мВ/с наведено на рис. 9.6. Як видно з рисунка, для даної системи на розрядній вітці (при швидкості сканування 2 мВ/с – на 0,9 В) спостерігається пік, який відповідає реакції інтеркаляції йонів літію з електроліту в структуру $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$. Як результат, форма циклічної вольтамперограми не симетрична і значно відрізняється від прямокутної форми.

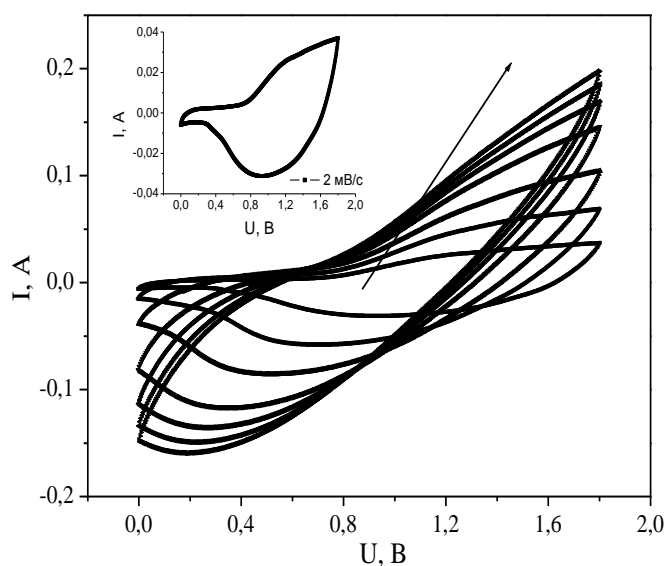


Рисунок 9.6 – Циклічні вольтамперограми для ГЕК системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ / 3 М Li_2SO_4 / ПВМ (стрілка вказує на напрямок збільшення швидкості сканування s)

Проте, при збільшенні швидкості сканування спостерігається

зменшення вказаного піку (рис. 9.6) та вирівнювання значень кількості електрики при анодному і катодному процесі, оскільки вищезгадані окисно-відновні процеси, які протікають на шпінельному аноді, не “встигають” проявитися.

З метою покращення експлуатаційних характеристик ГЕК на основі ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, дані системи досліджувалися у водних розчинах різних сульфатних солей. На рис. 9.7 представлено імпедансні спектри для електрохімічної системи ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ у 0,5 М водних розчинах солей Li_2SO_4 , Na_2SO_4 і K_2SO_4 . На одержаних діаграмах Найквіста в області високих частот спостерігається невелика ділянка у вигляді півкола (вставка на рис. 9.7), що вказує на наявність фарадеївських процесів на межі розділу електрод – електроліт [334], в результаті чого на поверхні шпінелі формується проникна для іонів літію твердотільна плівка.

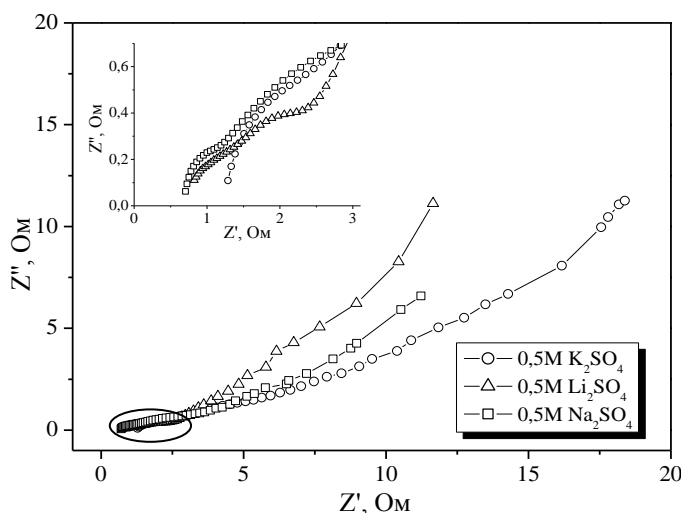


Рисунок 9.7 – Діаграми Найквіста для електрохімічної системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ / ПВМ на основі водних розчинів електролітів

Базовим критерієм при виборі ЕЕС є цілісний фізичний зміст всіх її структурних елементів при умові оптимальної апроксимації експериментальних годографів імпедансу. Оскільки досліджувані системи відрізняються тільки видом використовуваного електроліту, то можна припустити, що при інших однакових умовах саме вид електроліту буде визначати відмінності у поведінці імпедансних годографів (рис. 9.7) і, отже, у значеннях параметрів ЕЕС. При цьому сама ЕЕС за своїм виглядом відрізнятися не буде. Розрахунок параметрів здійснювався шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля

виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми ZView-2 (коефіцієнт Крамерса-Кронінга при цьому не перевищує 10^{-3} , відмінність експериментальних і модельних кривих не перевищує 8 %).

Використання наведеного підходу дало можливість підібрати ЕЕС, зображену на рис. 9.8. На даній схемі параметр $R_{ел}$ відповідає опору електроліту, підвідних контактів та проводів. Ланки $C_1 || R_1$ та $C_2 || R_2$ описують процеси переносу заряду на границі контакту електроліту з електродом на основі шпінелі та вуглецю відповідно, причому R_1 та R_2 – опори переносу заряду, а C_1 та C_2 – ємності заряду, розташованого на межі розділу (для даного випадку їх можна вважати ємностями ПЕШ). Ланка $CPE_1 || R_3 - CPE_2$ відповідає за процеси переносу заряду в електродах конденсатора. Щоб дати відповідь, що собою являють елементи CPE_1 і CPE_2 , проаналізуємо отримані шляхом моделювання дані (табл. 9.4).

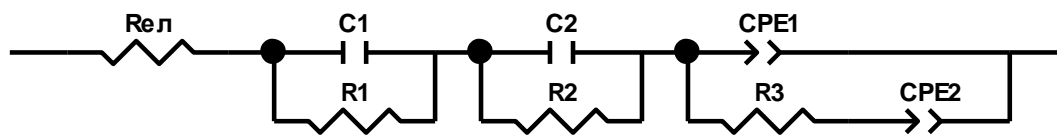


Рисунок 9.8 – ЕЕС, яка моделює поведінку електрохімічної системи $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$ / ПВМ

Дані елементи ЕЕС є елементами постійної фази дифузійного типу, що відповідають за процеси дифузії носіїв заряду через межу розділу фаз та всередині електроду. На приналежність даних елементів до дифузійного процесу свідчить значення параметрів n_1 та n_2 (табл. 9.4), які є близькими до 0,5. Параметр n входить у формулу для розрахунку імпедансу елемента постійної фази $Z_{CPE} = CPE j\omega^{-n}$ і враховує фазове відхилення та, відповідно, тип процесу, що моделюється. При значенні n , близькому до 1, даний елемент характеризує ємнісну поведінку системи, при $n \sim 0,5 \pm 0,1$ – дифузійну, при $n \sim -1$ – індуктивну. Слід відмітити, що фізичний зміст елемента

CPE на даний час все ще залишається не до кінця визначеним. У загальному вигляді його розглядають як результат дифузії до нерівномірно доступної поверхні, якій формально приписується дробова розмірність (фрактальна поверхня) [335, 336], або як накопичення заряду безпосередньо на цій поверхні. У такому випадку одержуємо нерівномірно розподілену ємність. Саме в такій формі CPE-елемент представляється в більшості публікацій [334-336]. Нерідко ця властивість поверхні ототожнюється з шорсткістю.

Таблиця 9.4 – Значення елементів ЕЕС для системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ / ПВМ

Електроліт	$R_{\text{ел}}$, Ом	C_1 , мкФ	R_1 , Ом	C_2 , мкФ	R_2 , Ом	CPE_1 , мОм \cdot с ^{-1/2}	n_1	R_3 , Ом	CPE_2 , мОм \cdot с ^{-1/2}	n_2
Li_2SO_4	0,73	26	0,13	238	0,10	39,7	0,43	2,04	295,4	0,54
Na_2SO_4	0,67	42	0,19	362	0,11	31,3	0,47	2,63	281,9	0,40
K_2SO_4	1,18	29	0,33	257	0,28	34,5	0,39	8,36	121,1	0,43

Стосовно значень параметрів CPE_1 і CPE_2 , то CPE_2 приблизно на порядок більший від CPE_1 . Це пов'язано з тим, що опір дифузійним процесам поширення заряду в електролітах є значно меншим, ніж у твердих тілах. В електролітах основним фактором, який зумовлює опір руху носіїв заряду, є в'язкість електроліту та температура. Враховуючи те, що при дослідженнях температура підтримувалася сталою, на перший план виходить в'язкість. Остання, в свою чергу, залежить від молярної концентрації розчину електроліту. Використовувані в роботі розчини електролітів є одномолярними, тому слід очікувати приблизно однакових значень параметра CPE_1 . Згідно табл. 9.4, отримані в результаті моделювання дані лежать в межах 30 - 40 мОм \cdot с^{-1/2}, що повністю підтверджує наші міркування.

Зовсім інша ситуація спостерігається для поведінки параметра CPE_2 . Зауважимо, що процес дифузійного поширення носіїв заряду відбувається в обох електродах. Таким чином, параметр CPE_2 буде описувати сумарний внесок обох електродів у його значення, розділити вклад кожного електроду при заданих умовах експерименту неможливо

(для в'яснення впливу кожного електроду необхідно дослідити його електрохімічну поведінку методом СЕІ у поєднанні з електродом порівняння). Як видно з табл. 9.4, для системи на основі 0,5 М водного розчину Li_2SO_4 значення CPE_2 є найбільшим і становить $295,4 \text{ мОм} \cdot \text{с}^{-1/2}$, для 0,5 М електроліту Na_2SO_4 воно є дещо меншим ($281,9 \text{ мОм} \cdot \text{с}^{-1/2}$) і для 0,5 М K_2SO_4 – $121,1 \text{ мОм} \cdot \text{с}^{-1/2}$. Найбільш ймовірно, така ситуація зумовлена в першу чергу розмірами йонів Li^+ , Na^+ , K^+ , що створює додаткові бар'єри для їх проникнення як у пори вуглецевого електроду, так і в структурні канали шпінелі. Для електроду на основі шпінелі не слід відкидати і можливість електростатичної взаємодії (насамперед, відштовхування) йонів електроліту з йонами, що входять в структуру шпінелі. Значення опору $R_{\text{ел}}$ для трьох досліджуваних систем практично не відрізняються і не перевищують 0,8 Ом. Значення опорів R_1 та R_2 при переході від Li^+ до K^+ зростають приблизно від 0,1 до 0,3 Ом.

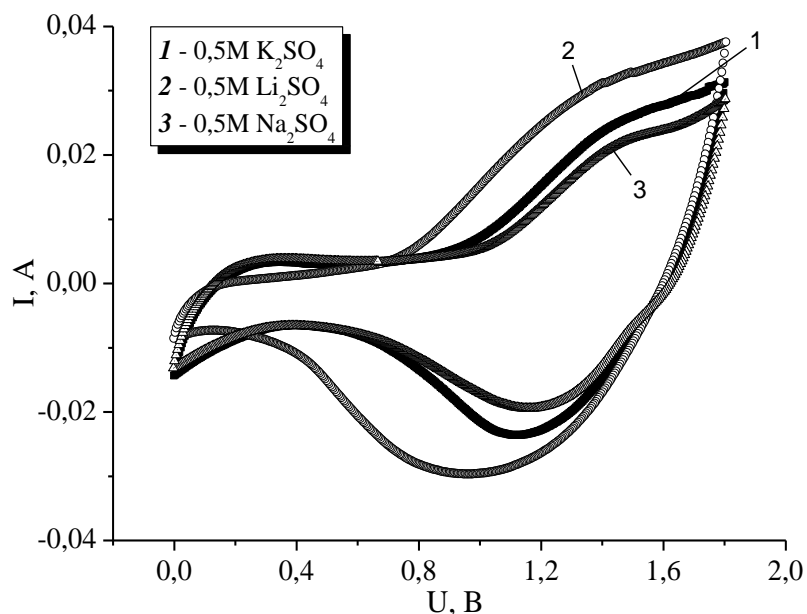


Рисунок 9.9 – Потенціодинамічні криві для ГК системи ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ при швидкості сканування 2 мВ/с

На рис. 9.9 представлено потенціодинамічні криві для ГЕК системи ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ при швидкості сканування 2 мВ/с. Внаслідок протікання фарадеївських електрохімічних процесів на межі $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ / електроліт, форма циклічної вольтамперограми не

симетрична і значно відрізняється від класичної прямокутної форми. Як видно з рис. 9.9. на розрядних кривих для трьох гібридних систем спостерігається пік, величина якого визначає кількість перенесеного заряду, який затрачається на протікання електрохімічної реакції. Аналіз потенціодинамічних кривих дав можливість визначити величину цього заряду. Зокрема, для системи на основі 0,5М водного розчину Li_2SO_4 величина заряду становить 8,67 Кл, а для систем на основі К і Na-вмісних електролітів він в 2 рази менший та становить 4,61 Кл для 0,5 М K_2SO_4 і 4,15 Кл для 0,5 М Na_2SO_4 .

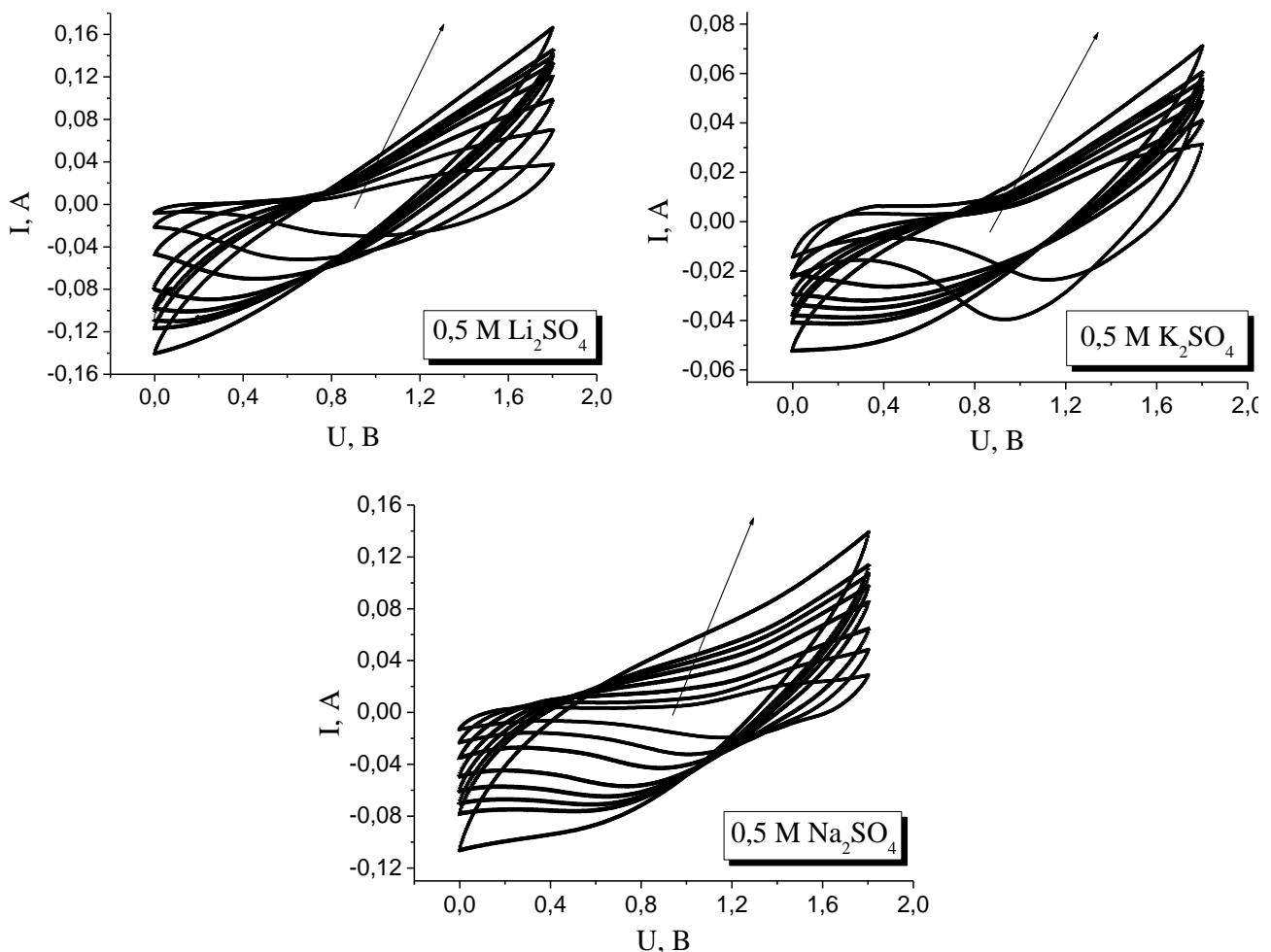


Рисунок 9.10 – Потенціодинамічні криві для гібридної електрохімічної системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ / ПВМ при швидкості сканування 2, 5, 10-50, 100 мВ/с (стрілочка вказує на напрямок збільшення швидкості сканування s)

При збільшенні швидкості сканування пік на розрядній кривій

зникає і вона стає симетричною. Така поведінка електрохімічної системи зумовлена в першу чергу тим, що при накладанні на систему потенціалу, швидкість зміни його перевищує швидкість протікання електрохімічних процесів у системі, останні не встигають проявити себе (рис. 9.10). Для всіх досліджуваних зразків значення ємності зменшується із зростанням розрядного струму (рис. 9.11). Максимально можливий прикладений струм розряду становить 30 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20% від максимальної напруги, що призводить до зростання внутрішнього опору електрохімічної системи.

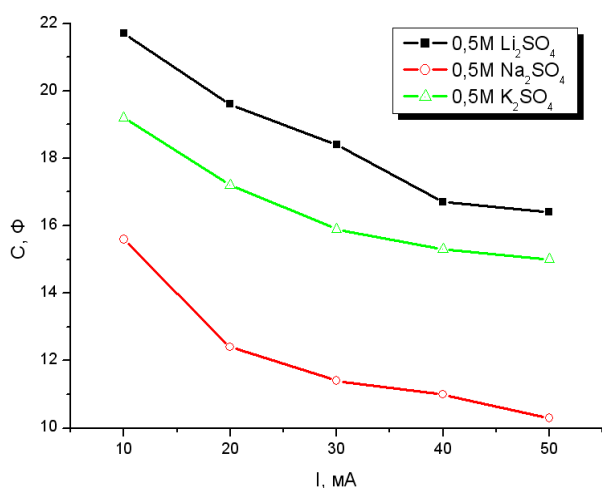


Рисунок 9.11 – Залежність ємності ГЕК системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ / ПВМ від струму розряду

Для з'ясування можливих змін, які відбуваються в структурі шпінелі під час її деінтеркаляції / інтеркаляції йонами літію, нами були проведені рентгеноструктурні дослідження матеріалу аноду до заряду, після заряду та після розряду ГЕК (рис. 9.12).

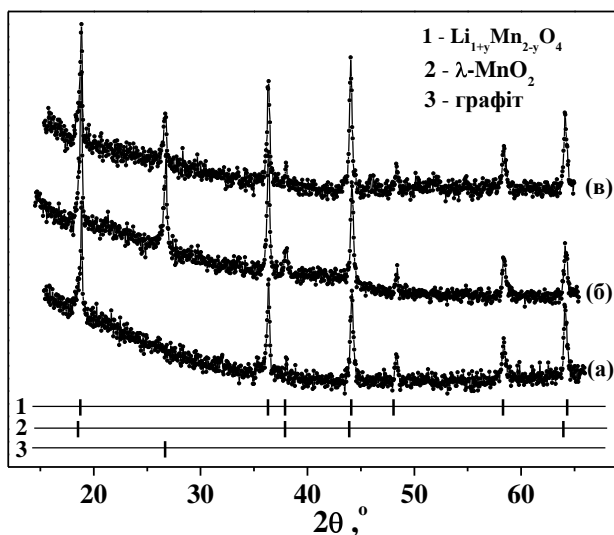


Рисунок 9.12 –
Рентгенограми
шпінелі $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$: (1)
– вихідний матеріал; (2)
– після заряду ГЕК; (3)
– після розряду ГЕК

Зміна відносного вмісту йонів літію в структурі шпінелі фіксується в змінах сталої ґратки та інтегральної інтенсивності X-променевої рефлексії на дифрактограмі (рис. 9.12). Зокрема, стала ґратки шпінелі після заряду зменшується з $8,2290 \text{ \AA}$ до $8,2270 \text{ \AA}$ (похибка $\pm 0,0008 \text{ \AA}$), а кисневий параметр зростає, що відповідає зменшенню кількості йонів літію в ґратці шпінелі з одночасним збільшенням віддалі $\text{O}^{2-}\text{-Li}^+$. Перерозподіл інтенсивностей між рефлексами дифрактограми свідчить про можливість входження йонів марганцю в тетраедричні порожнини. Як і в [333], водночас спостерігається формування близько 10 мас. % фази $\lambda\text{-MnO}_2$ (просторова група симетрії $Fd3m$, 227), що зумовлено електрохімічним вилученням йонів Li^+ з ґратки шпінелі в процесі заряду ГЕК. Зважаючи на те, що в ґратці є вакантні тетраедричні і октаедричні порожнини, а йони оксигену можуть зміщуватися в напрямку йонів літію, збільшення чи зменшення кількості літію в ґратці призводить до зміни кисневого параметра.

Під час розряду комірки відбуваються протилежні процеси: інтеркаляція йонів Li^+ в структуру шпінелі приводить до росту сталої ґратки (до $8,2298 \text{ \AA}$) та збільшення величини кисневого параметра до значень, які спостерігалися у вихідних зразках.

На рис. 9.13 проілюстровано той факт, що ємність і напруга комірки гібридної системи вищі за аналогічні параметри для симетричної системи у тому самому електроліті.

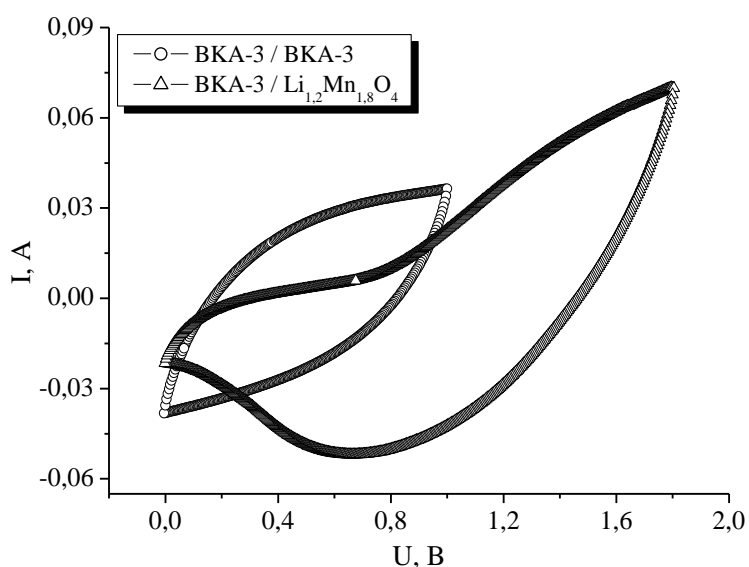


Рисунок 9.13 – Потенціодинамічні криві для симетричної і гібридної систем у 0,5 М Li_2SO_4 електроліті. Швидкість сканування 5 мВ/с

У табл. 9.5 наведено питомі енергетичні характеристики для симетричних і гібридних суперконденсаторів. Використання неполяризованого електроду, а саме $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, дозволило підвищити напругу одиничного елемента, збільшивши робочий інтервал напруг. Як наслідок, питома енергія гібридної системи зростає і дорівнює приблизно 12-18 Вт год/кг, що в 3-4 рази перевищує відповідні значення для симетричної комірки на основі ПВМ.

Таблиця 9.5 – Питомі енергетичні характеристики для симетричних і гібридних ЕК

Електродний матеріал (-/+)	Електроліт	Структура комірки	Максимальна напруга, В	Густина струму розряду, mA/cm^2	Питома ємність, $\text{mA год}/\text{г}$	Питома енергія, $\text{Вт год}/\text{кг}$
ПВМ/ ПВМ	33% КОН	Симетрична	1	4	9,7	4,7
ПВМ / ПВМ	0,5 М Li_2SO_4	Симетрична	1	4	5,2	2,5
ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$		Гібридна	1,8	4	14,3	17,8
ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$	0,5 М K_2SO_4	Гібридна	1,8	4	12,8	14,4
ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$	0,5 М Na_2SO_4	Гібридна	1,8	4	11,3	12,5

§ 9.2. Електрохімічна поведінка гібридних систем ПВМ/ЛМШ в органічних електролітах

Літій-марганцева шпінель може бути використана в якості позитивного електроду в гібридних системах накопичення заряду не тільки з водними розчинами електролітів, але й в апротонних розчинах солей. Зокрема, була експериментально досліджена поведінка позитивного електроду на основі літій-марганцевої шпінелі нестехіометричного складу $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ у поєднанні з негативним вуглецевим електродом (ПВМ) в розчинах органічних електролітів [337].

Вплив сольватації на взаємодію йон-пора в неводних розчинах електролітів, проявляється значно сильніше, ніж у водних, описаних вище, оскільки сольватовані молекули є більшими за розмірами, ніж молекули H_2O . Було проведено дослідження ГЕК системи ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ в розчинах двох електролітів: 1) 1 М розчин тетрафторборату літію в пропіленкарбонаті (LiBF_4/PC); 2) 1 М розчин тетрафторборату літію в ацетонітрилі (LiBF_4/AC). Потенціал нульового заряду відносно Li/Li^+ електроду порівняння становив 3,25 В.

На рис. 9.14 показані розрядні криві комірок ГЕК на основі обох електродів при густині струму $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в діапазоні напруг від 0 до 2,6 В. Під час першого заряду комірки електрод з $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ і вуглецевий електрод поляризувалися в позитивному і негативному напрямках. Після заряду до 2,6 В, комірки були відразу розряджені без витримки при постійній напрузі. Розряд комірки на основі PC відбувається практично за лінійним законом в потенціальному вікні 1,7 - 0 В, що свідчить про типову ємнісну поведінку, на відміну від комірки з AC, крива розряду якої носить нелінійний характер. Питома ємність ГЕК ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, розрахована за першим профілем розряду для AC, становила $20,7 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ($64,7 \text{ Ф}/\text{г}$), а питома енергія – $23,8 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$. На початку розряду спостерігається стрибок потенціалу ΔU , величина якого зростає із збільшенням густини струму.

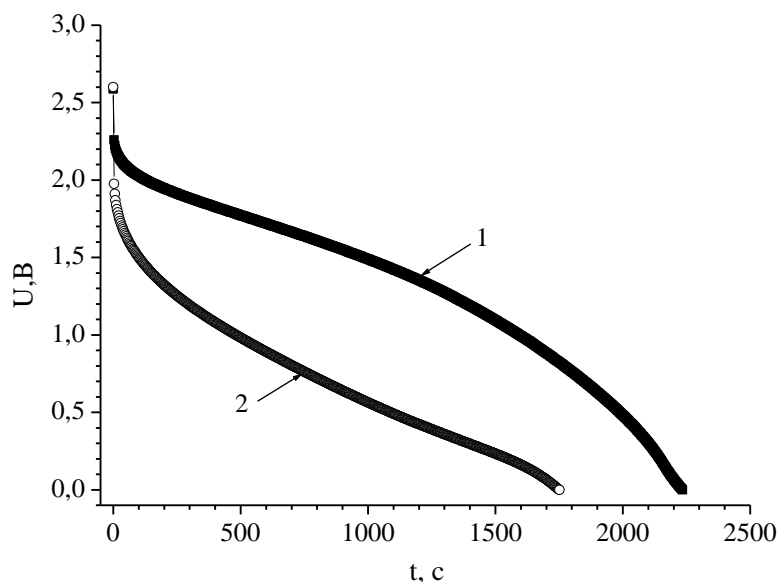


Рисунок 9.14 – Графічне зображення розряду комірки ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ в 1 М розчині LiBF_4 (1 – в ацетонітрилі, 2 – в пропіленкарбонаті) при густині струму 4 mA/cm^2 в діапазоні напруг від 2,6 до 0 В

На відміну від системи на основі ацетонітрилу, гібридна система на основі пропіленкарбонату володіє вдвічі більшим стрибоком потенціалу ΔU_R на початку розряду, що свідчить про більший внутрішній опір такої системи. Питома ємність ГЕК на основі РС становила $16,2 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ ($58,3 \text{ Ф/г}$), а питома енергія – $16,2 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$.

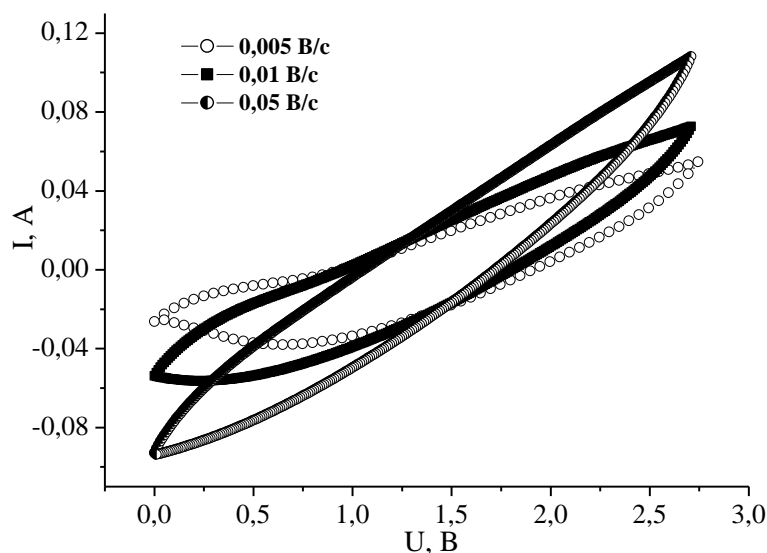


Рисунок 9.15 – Вольтамперограми ГЕК ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ в LiBF_4/AC електроліті, отримані при швидкості сканування 5, 10 і 50 мВ/с

На рис. 9.15 представлені потенціодинамічні вольтамперограми гібридної системи ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ в розчині солі LiBF_4 в

ацетонітрилі. Із даних кривих видно, що досліджувана електрохімічна система демонструє псевдоємнісну поведінку у діапазоні напруг від 0 до 2,6 В. При швидкості сканування 0,005 В/с спостерігається несиметрична форма кривої, що є наслідком деінтеркаляції / інтеркаляції йонів літію з / в матрицю ЛМШ. Із збільшенням швидкості сканування крива набуває симетричної форми і кількість перенесеної при заряді і розряді електрики вирівнюється.

Для оцінки електрохімічних властивостей кожного окремого електрода електрохімічні вимірювання проводилися з використанням трьохелектродної комірки, у якій в якості робочого електрода виступав вуглець ПВМ або $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, а електродом порівняння та допоміжним електродом – літєва фольга. Усі електрохімічні дослідження проводили при кімнатній температурі у боксі, заповненому очищеним аргоном.

На рис. 9.16 а представлено імпедансний спектр для вуглецевого електрода ПВМ. Потенціал вуглецевого матеріалу відносно електрода порівняння становив 3,24 В.

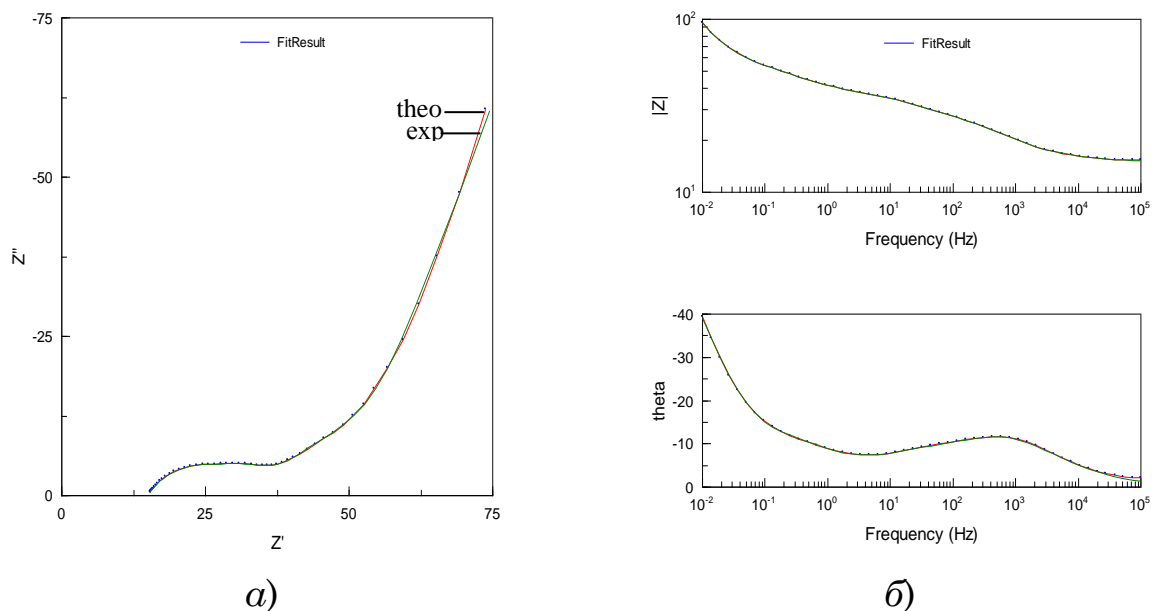


Рисунок 9.16 – Результат моделювання імпедансного спектру для ПВМ в 1 М розчині LiBF_4/PC еквівалентною схемою: а) діаграма Найквіста; б) Бode-криві

Зазвичай, імпедансні залежності для активованих вуглецевих матеріалів моделюють RC – еквівалентним ланцюжком. Проте, в цьому випадку виникають труднощі з підбором параметрів еквівалентної схеми, оскільки в своїй більшості вуглецеві матеріали мають складний розподіл пор за розміром. Одним із можливих способів подолання такої перешкоди є заміна RC – схеми еквівалентною схемою, поданою на рис. 9.17 [338]. Перевірка адекватності запропонованої моделі пакету експериментальних даних свідчить про правомірність запропонованого вибору: коефіцієнт Крамерса-Кронінга не перевищував $6,5 \cdot 10^{-5}$, відмінність експериментальних і модельних кривих не перевищує 20 %. Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми FRA–2. Отримані значення використовувалися як вихідні для більш точного наближення $-\text{Im } Z = f(\text{Re } Z)$ – кривих за допомогою комп'ютерної програми обробки імпедансних спектрів ZView – 2 (результати наближення подані на рис. 9.16). В еквівалентній схемі опір R_s відповідає опору електроліту та підвідних проводів і контактів, елемент CPE₁ являє собою елемент постійної фази дифузійного типу, що відповідає дифузії йонів електроліту до міжфазної границі електрод-електроліт, елемент R_1 являє собою опір даного дифузійного процесу, C_2 , C_3 , C_4 – моделюють накопичення заряду в порах різного розміру (макро-, мезо- та мікропори) з опорами R_2 , R_3 , R_4 відповідно. Ємність ПЕШ в даному випадку визначатиметься за формулою:

$$C_{\text{ПЕШ}} = C_2 + C_3 + C_4. \quad (9.5)$$

Розрахунки показали, що питома ємність матеріалу становить 12,5 Ф/г.

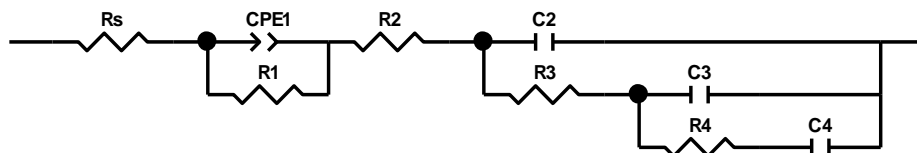


Рисунок 9.17 – Еквівалентна схема для діаграми Найквіста

На рис. 9.18 зображено типовий імпедансний спектр електроду, виготовленого з шпінелі $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ знятий при потенціалі відкритого кола 3,25 В.

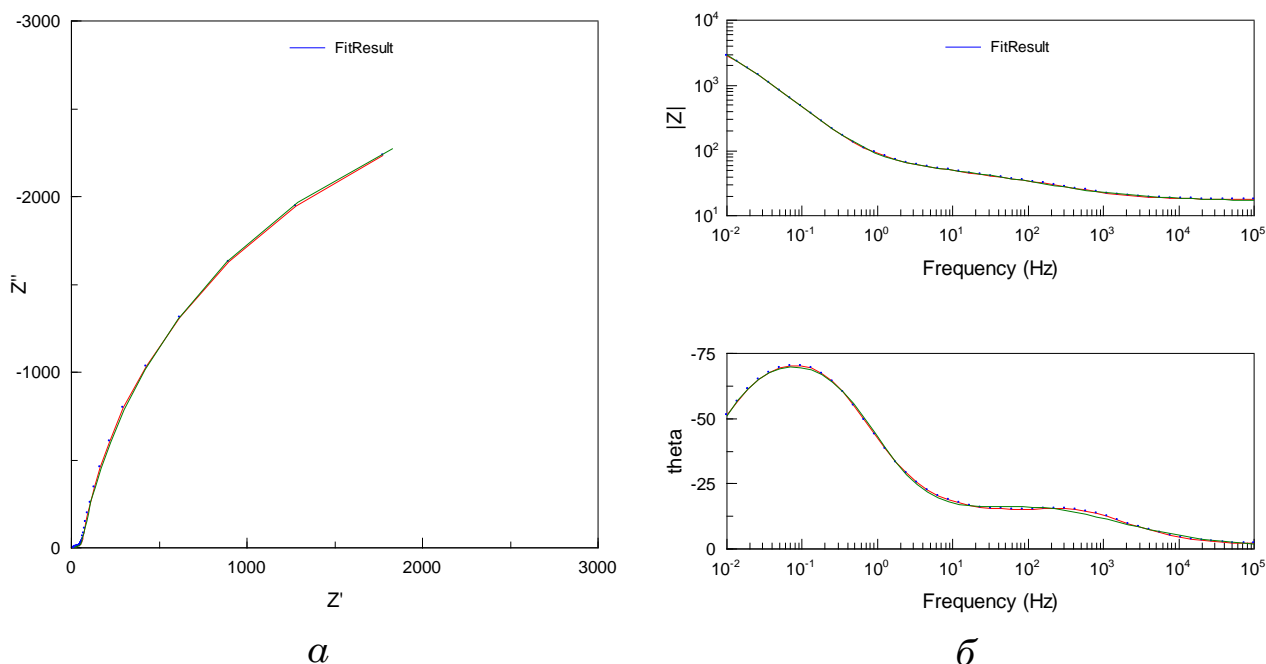


Рисунок 9.18 – Результат моделювання імпедансного спектру для $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ в 1 М розчині LiBF_4/PC еквівалентною схемою (рис. 9.19): а) діаграма Найквіста; б) Бode-криві

У високочастотній області ($f > 5000$ Гц) імпедансний спектр для $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ у в 1 М розчині LiBF_4/PC має вигляд невеликого півкола, що може вказувати на процеси формування поверхневого твердотільного шару на границі фаз шпінельний електрод/електроліт. У низькочастотній області діаграма набуває вигляду дещо нахиленої лінії, яка відображає блокуючий характер неделітійованого електроду при рівноважному потенціалі.

Для наближення експериментальної кривої (рис. 9.18), яка описує процес електродної поляризації електроду на основі шпінелі, була використана ЕЕС, подана на рис. 9.19.

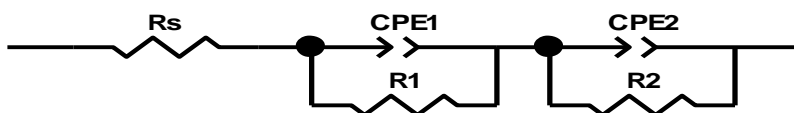


Рисунок 9.19 – Еквівалентна схема для діаграми Найквіста

У даній ЕЕС R_s включає в себе опір електроліту, контактів та підвідних проводів, CPE_1 – елемент постійної фази дифузійного типу, який описує дифузію йонів літію через межу розчину електрод/

електроліт, R_1 – опір цього процесу, CPE_2 – елемент постійної фази емнісного типу, що відображає процес просторового розподілу заряду в шпінелі, R_2 – опір перенесення заряду в шпінелі.

Розрахунок параметрів ЕЕС (табл. 9.6) здійснювався шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС, в автоматичному режимі за допомогою інстальованої комп'ютерної програми ZView-2.

Таблиця. 9.6 – Значення елементів ЕЕС для системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4 / 1 \text{ M LiBF}_4$ в РС

$R_S, \text{ Ом}$	$CPE_1\text{-T}, \text{ мОм} \cdot \text{с}^{-1/2}$	$CPE_1\text{-P}$	$R_1, \text{ Ом}$	$CPE_2\text{-T}, \Phi$	$CPE_2\text{-P}$	$R_2, \text{ Ом}$
16,86	0,001	0,51	43,3	0,003	0,98	5926

На рис. 9.20 подано діаграму Найквіста, зняту для гібридної системи конденсаторного типу ПВМ / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ в 1 М розчині LiBF_4/PC за двохелектродною схемою. Високочастотна ділянка діаграми Найквіста має вигляд деформованого півкола (рис. 9.19, вставка), яке, враховуючи вказаний діапазон частоти, можна приписати процесам взаємодії іонів, що містяться в розчині, з поверхнею електродного матеріалу, а саме формуванню ПЕШ [339]. Нахилена під кутом $\sim 45^\circ$ до дійсної осі низькочастотна ділянка діаграми Найквіста відображає дифузійні обмеження щодо перенесення заряду, насамперед в електроді на основі ЛМШ.

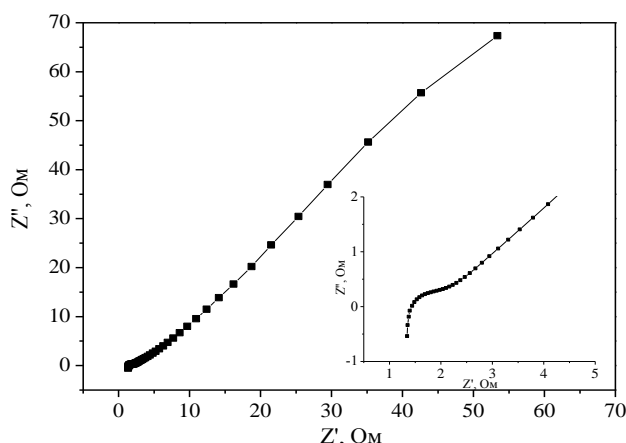


Рисунок 9.20 – Діаграма Найквіста для ГЕК з 1 М розчином LiBF_4/AC

Таким чином, в результаті проведеного комплексу електрохімічних досліджень встановлені умови, при яких шпінель складу $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ може бути з успіхом використана в якості електродного матеріалу для електрохімічних гібридних конденсаторів високої питомої енергії з робочою напругою елемента 2,6 В для органічних електролітів.

§ 9.3. Експлуатаційні параметри лабораторних зразків ГЕК

Лабораторний зразок ГЕК гудзикового типу в корпусах типорозміром “2016” (рис. 9.21) був виготовлений на основі вище досліджених вуглецевого матеріалу ПВМ як катоду і легованої літієм шпінелі $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ як аноду. В якості електроліту використовувався 3 М водний розчин солі Li_2SO_4 . Кожен з електродів представляв собою ламельку, виготовлену із суміші активованого матеріалу (ПВМ або $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$), струмопровідної добавки (графіт фірми “Lonza” – KS-15) і зв’язуючого матеріалу (Ф-42Л) у співвідношенні 75:20:5 ваг. %. Тиск при пресуванні у нікелеву сітку вказаної суміші становив 50 атм. В табл. 9.7 приведені основні експлуатаційні характеристики сформованих ГЕК, які були розраховані на основі даних хронопотенціоматричного методу.

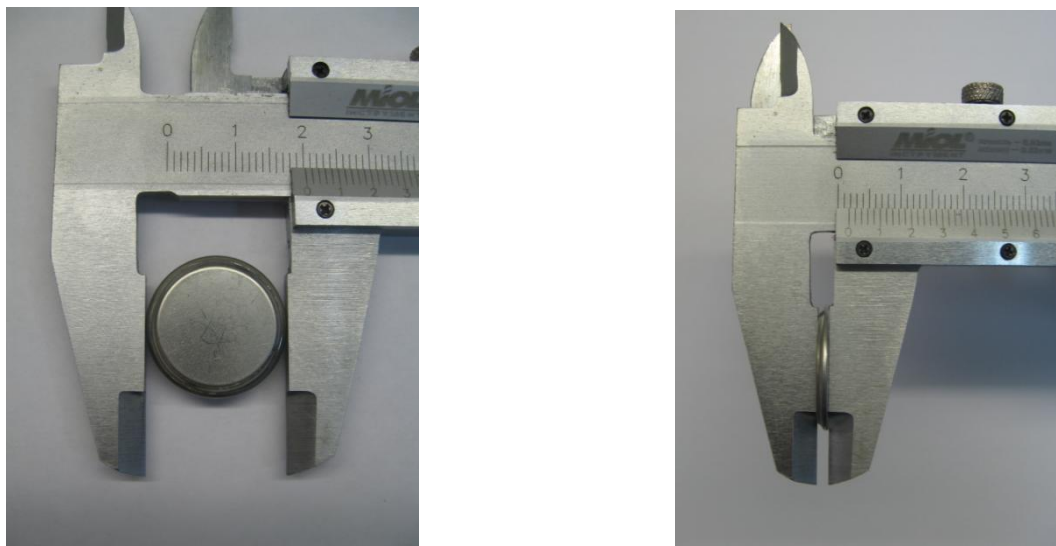


Рисунок 9.21 – Лабораторний зразок ГЕК

На рис. 9.22 представлено заряд/розрядні криві ГЕК після 300 циклу при струмі заряду/розряду 10 мА, з якого видно, що кулонівська

ефективність (η) – як відношення часу розряду до часу заряду – є практично незмінною і становить 97 %. Наведений на рисунку 300-й цикл характеризується розрядною питомою ємністю 11,4 мА год/г, розрядними питомими енергією і потужністю 14,3 Вт год/кг 67,5 Вт/кг відповідно.

Таблиця 9.7 Характеристики лабораторних зразків ГЕК типорозміром “2016”

Номинальна напруга, В	1,8
Струм, А	0,01
Маса готового пристрою, г	2
Маса активного матеріалу, г	0,15
Питома ємність пристрою, мА год/г	15
Питома енергія пристрою, Вт год/кг	18
Питома потужність, Вт/кг	78
Внутрішній опір, Ом	13

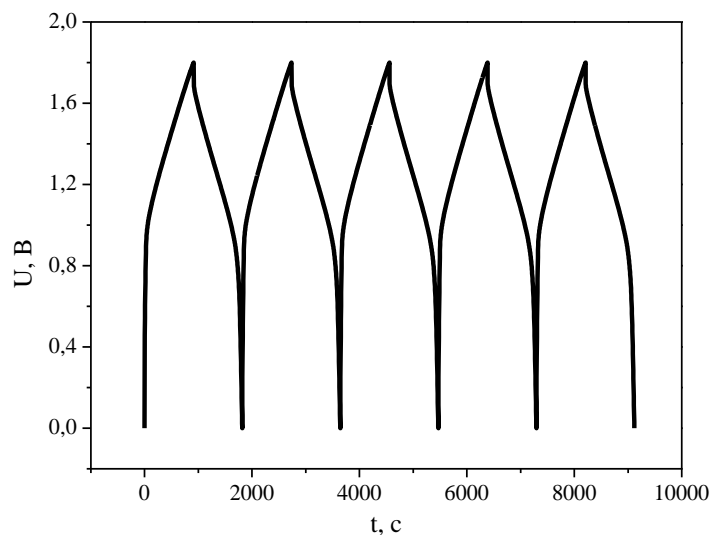


Рисунок 9.22 – Заряд/розрядна крива ГЕК після 300 циклів

На рис. 9.23 представлено залежність розрядної питомої ємності ГЕК від струму розряду. Тестування показали, що лабораторні зразки ГЕК повністю відновлюють свої параметри навіть після їх тестування в режимах, близьких до струмів короткого замикання.

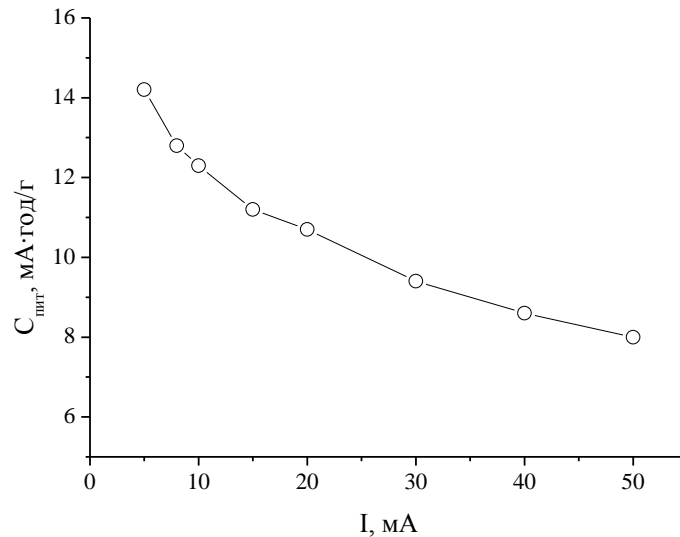


Рисунок 9.23 – Залежність питомої ємності ГЕК від розрядного струму

Слід також зазначити, що саморозряд досліджуваного зразка ГЕК є меншим ніж для ЕК, так як в ньому присутній лише один вуглецевий електрод замість двох в симетричному конденсаторі. Використання в якості електродних матеріалів ПВМ і ЛМШ, дозволяє здешевити виробництво гібридних систем конденсаторного типу, а їх застосування в пристроях електроніки і електротехніки є значно ефективнішим, ніж симетричних суперконденсаторів.

РОЗДІЛ 10

МЕХАНІЗМИ ПСЕВДОЄМНОСТІ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРАХ, СФОРМОВАНИХ НА ОСНОВІ АЗОТОВМІСНИХ НВМ

§ 10.1. Структурні особливості формування азотовмісних НВМ

Основним електродним матеріалом для симетричних суперконденсаторів є активований вуглець з високою ($\sim 2000 \text{ м}^2/\text{г}$) питомою поверхнею і який володіє низкою унікальних каталітичних і сорбційних властивостей. Це дає можливість накопичувати і зберігати енергію не тільки в ПЕШ, але й завдяки швидким оборотним процесам типу адсорбції йонів та окисно-відновних реакцій, які призводять до псевдоємнісного накопичення заряду. Встановлення механізмів псевдоємнісного накопичення заряду в залежності від стану поверхні та її цілеспрямованої модифікації є актуальною проблемою, вирішення якої дасть можливість істотно збільшити питомі ємнісні і енергетичні характеристики суперконденсаторів. Одним з методів отримання активованого вуглецю з модифікованою поверхнею є формування азотовмісних НВМ.

Отримання азотовмісних НВМ включало в себе хімічну обробку калій гідроксидом карбонізованого вуглецю, внаслідок чого розчин луку, контактуючи з зовнішньою поверхнею матеріалу, проникає в його порожнини і тріщини. Термічна активація при температурі 1173 К в потоці сухого аргону з наступною відмивкою дистильованою водою НВМ до нейтрального pH сприяють розтріскуванню його частинок і зменшенню їх розмірів, що супроводжується реакціями окиснення вуглецю з утворенням летких продуктів. На наступному етапі здійснювали хімічну модифікацію НВМ концентрованою азотною кислотою. Таким чином отримували N-вмісний нанопористий вуглець, на поверхні якого формувались функціональні групи азоту. На заключному етапі проводили активацію азотовмісного НВМ в вертикальній трубчастій печі при різних температурах ($423 \div 1023 \pm 10 \text{ К}$) в потоці аргону протягом години.

Зображення поверхні НВМ, які отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, до модифікації азотною кислотою подано на рис. 10.1. Мікрофотографії N-вмісного НВМ до (CN-0) та після (CN-4) термічної обробки при температурі 723 К представлені на рис. 10.2 і 10.3 відповідно.

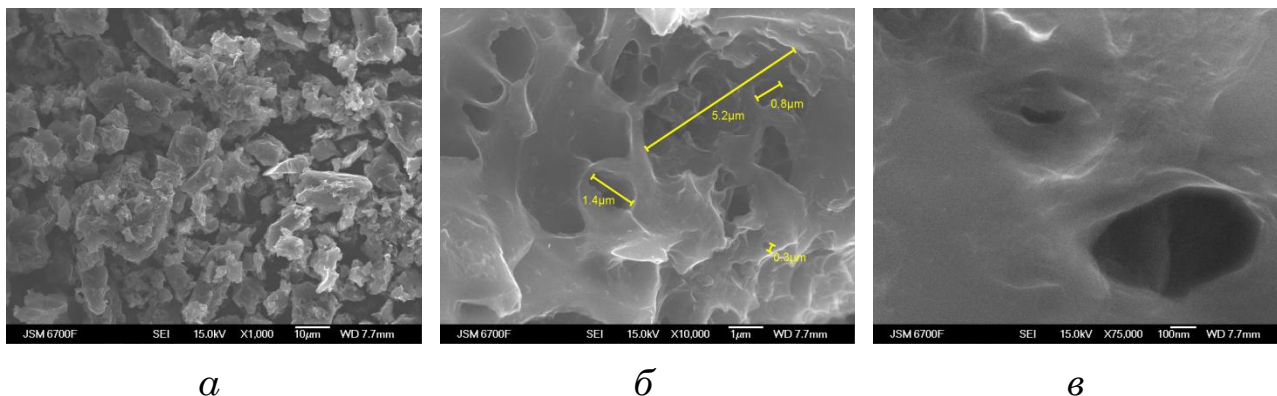


Рисунок 10.1 – Мікрофотографії НВМ
(*a* – $\times 1000$, *б* – $\times 10000$, *в* – $\times 75000$)

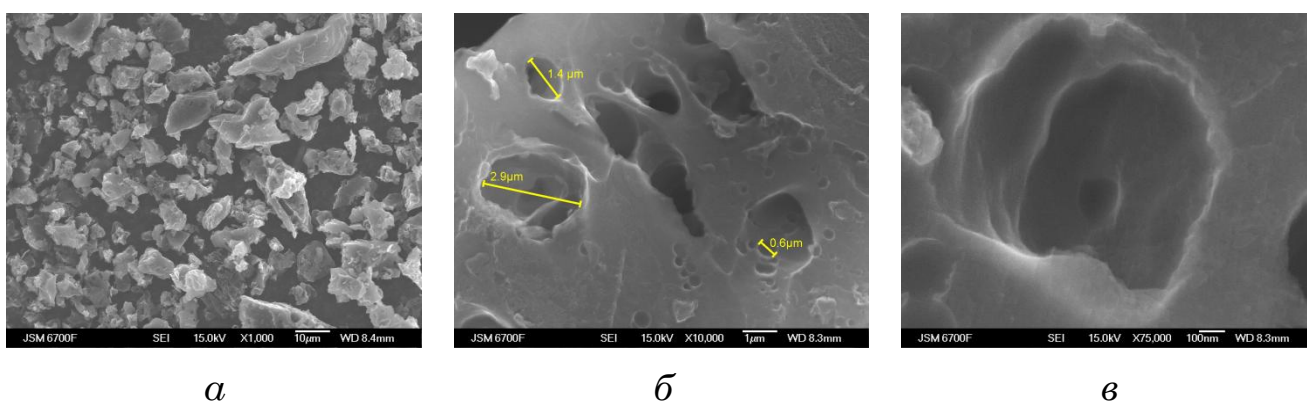


Рисунок 10.2 – Мікрофотографії зразка CN-0
(*a* – $\times 1000$, *б* – $\times 10000$, *в* – $\times 75000$)

На зображеннях при різних збільшеннях поверхня вуглецевих зразків має чіткі грані. Аналіз отриманих мікрофотографій показав, що для всіх зразків характерна високопориста структура з розмірами частинок близько $1 \div 5$ мкм, хоча спостерігаються масивні частинки розмірами більше 10 мкм. Утворення такої структури пов'язано із сумісним впливом як піролізу вихідної сировини, так і подрібнення карбонізованої сировини (рис. 10.1, *a*).

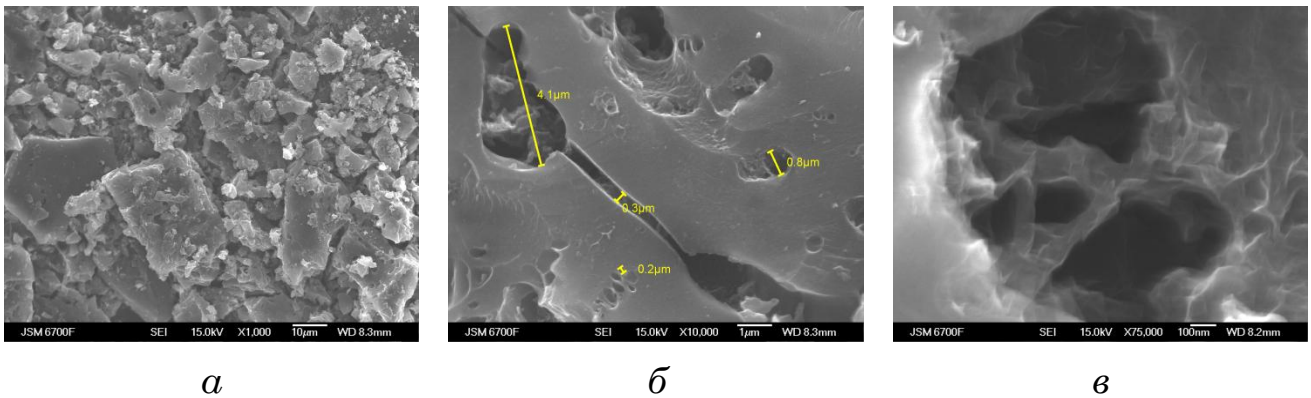


Рисунок 10.3 – Мікрофотографії зразка CN-4
(*a* – $\times 1000$, *б* – $\times 10000$, *в* – $\times 75000$)

З рис. 10.2, *a* при 1000-кратному збільшенні видно, що в зразку CN-0 внаслідок хімічної активації практично відсутні частинки з розмірами менше 1 мкм, а рельєф їх поверхні стає більш гладким, тоді як для зразка CN-4 (рис. 10.3, *б*), додаткова термічна активація при температурі 723 К викликає подрібнення матеріалу та утворення великої кількості дрібних уламків.

На рис. 10.2, *б* і 10.3, *б* при збільшенні в 10000 разів на поверхні модифікованих азотною кислотою зразків CN-0 та CN-4 спостерігається наявність круглих або овальних макропор пор з розмірами приблизно від 0,2 до 4 мкм, які на відміну від пор у зразку НВМ є глибшими. Варто відмітити, що внаслідок термічної обробки утворюються мікротріщини і додатково розкривається внутрішня поверхня транспортних пор, яка характеризується високою рельєфністю (рис. 10.3, *б*) і розвинутою системою внутрішніх каналів (рис. 10.3, *в*). Все сказане дає змогу зробити висновок, що матеріал CN-4 володіє багаторівневою фрактальною структурою, а робоча поверхня, яка бере участь у формуванні ПЕШ, знаходиться в об'ємі частинок вуглецевого матеріалу.

Ізотерми адсорбції/десорбції N_2 при температурі 77 К для різних НВМ представлені на рис. 10.4. Для хімічно модифікованих зразків форми ізотерм не змінюються. Спостерігається невелике зменшення об'єму сорбованого азоту для зразків CN-0 і CN-1 відносно ізотерми для НВМ, що свідчить про блокування пор гетероатомами азоту. При зростанні температури термічної обробки вуглецевих матеріалів від

423 К до 723 К спостерігається збільшення кількості сорбованого азоту, а після 723 К відбувається її спад. Всі ізотерми належать до I типу згідно IUPAC класифікацією, для яких характерні петлі капілярно-конденсаційного гістерезису категорії H4 при відносному тиску $\sim 0,5$. Даний тип ізотерм пов'язують із сорбційними процесами, що відбуваються переважно в вузьких мікропорах [340].

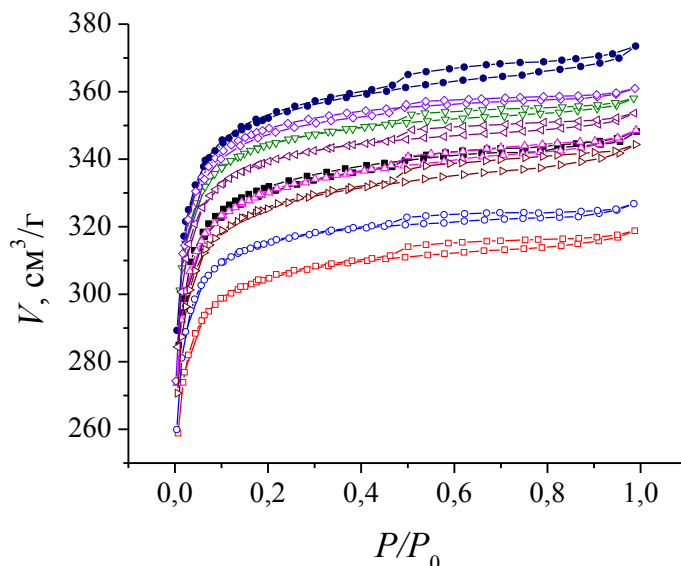


Рисунок 10.4 – Ізотерми адсорбції/десорбції азоту при температурі 77 К отримані для зразків НВМ –■–, CN-0 –□–, CN-1 –○–, CN-2 –Δ–, CN-3 –∇–, CN-4 –●–, CN-5 –◇–, CN-6 –◁–, CN-7 –▷–

В табл. 10.1 подані характеристики поверхні та пористої структури вуглецевих матеріалів до та після хімічної активації, отримані з ізотерм адсорбції/десорбції азоту (рис. 10.4). При окисленні вихідного матеріалу НВМ азотною кислотою відбувається зменшення питомої площі поверхні та об'єму пор (CN-0). По-перше, це зумовлено адсорбцією йонів і молекул реактивних речовин, які здатні займати деякий об'єм пор, а, по-друге, збільшенням кількості кисневмісних груп кислотного характеру та формуванням нових поверхневих гетероатомів, які можуть міцно фіксуватись на вході і/або на стінках пор, доступних для адсорбції N_2 [341, 342]. Таким чином, об'єм мікропор в зразку CN-0 скорочується на $\sim 8\%$ в порівнянні зі зразком НВМ. Термічна обробка при $T \leq 723$ К зразків нанопористого азотовмісного вуглецю (CN-1 – CN-4) викликає зростання питомої площі поверхні, що зумовлено десорбцією води,

побічних продуктів синтезу і видаленням функціональних груп з поверхні матеріалу. При температурах вище 723 К в зразках (CN-5 – CN-7) відбувається вигорання вуглецевого матеріалу за участю гетероатомів Оксигену, в результаті чого зменшується мікропориста поверхня.

Таблиця 10. 1 – Структурно-адсорбційні характеристики нанопористого вуглецю

Зразок	T , К	S_{total} , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	S_{meso} , м ² /г	V_{total} , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г
НВМ	-	1257	1230	27	0,539	0,495
CN-0	-	1158	1130	27	0,493	0,453
CN-1	423	1197	1170	26	0,506	0,469
CN-2	523	1251	1219	31	0,539	0,491
CN-3	623	1308	1278	30	0,554	0,512
CN-4	723	1339	1303	36	0,577	0,523
CN-5	823	1329	1299	30	0,558	0,517
CN-6	923	1292	1261	31	0,547	0,504
CN-7	1023	1237	1203	33	0,533	0,483

де T – температура термічної обробки в потоці аргону.

Зміну пористої структури досліджуваних зразків визначали шляхом встановлення розподілу пор за розмірами в залежності від умов їх отримання. Серед багатьох методів, які використовуються для аналізу мікропористих матеріалів, широке застосування отримав DFT-метод, який використовує для розрахунку фундаментальні молекулярні параметри, що характеризують взаємодію газ-газ (газ-рідина) і газ-тверде тіло в адсорбційній системі в припущенні, що всі пори мають щілиноподібну форму [343].

Як правило, розподіл пор за розмірами, який отримують за допомогою методу DFT, зображають у вигляді гістограм (рис. 10.5). Як видно з рисунка, вся поверхня формується за рахунок мікропор з розмірами 0,65 ÷ 1,25 нм. Варто зазначити, що ні хімічна, ні термічна обробка не викликають зміни структури каркасу зразків, вони лише призводять до перерозподілу пор за розмірами. Таким чином, окислення азотною кислотою збільшує кількість пор розміром

0,65 ÷ 0,85 нм, а додаткова температурна обробка при 723 К викликає збільшення розміру пор з 0,65 ÷ 1,05 нм до 1,05 ÷ 1,25 нм в результаті випаровування окремих адсорбованих речовин в процесі синтезу матеріалу та вигорання поверхневих сполук.

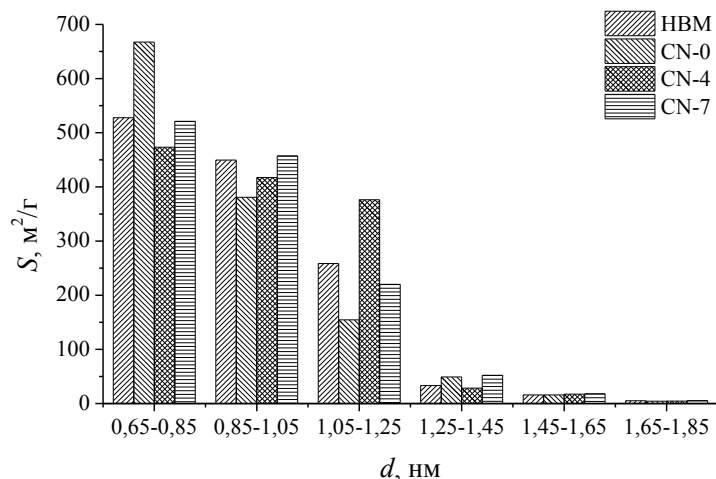


Рисунок 10.5 – Гістограма розподілу пор за розмірами НВМ

НВМ притаманна розпорядкована структура, тому при їх дослідженні активно застосовують комп'ютерне моделювання профілів мало кутового X-променевого розсіяння, використовуючи метод глобальних уніфікованих експоненційно-степеневих функцій, розроблений Бьюкейджем [344]. Аналіз даних дозволяє з'ясувати закономірності структурних змін внаслідок хімічної і термічної модифікації. Криві малокутового X-променевого розсіювання (МХПР) для фрактально-організованих матеріалів можуть мати два і більше степеневих режими зміни інтенсивності від хвильового вектора. Відповідно до числа степеневих режимів виділяють декілька структурних рівнів, які обрізані зверху експоненційними режимами розсіяння за Гіньє і розглядають окремі внески від кожного структурного рівня в загальну функцію розсіяння. Метод Бьюкейджа дозволяє виконувати ефективну діагностику наносистем шляхом моделювання розсіяння багаторівневими фрактальними структурами [344, 345]. Наближення кривих моделювання до експериментальних визначають наступні структурні параметри: тип фрактальних кластерів (масові або поверхневі) та їх розміри, фрактальну розмірність

і число первинних частинок нижчого рівня в фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Рівняння, що описує довільне число взаємозв'язаних структурних рівнів, має вигляд [345]:

$$I(s) = \sum_{i=1}^k \left(Q_i \exp -s^2 R_{g_i}^2 / 3 + K_i \exp -s^2 R_{g_{i+1}}^2 / 3 \cdot \left[\operatorname{erf} -s R_{g_i} / 6^{1/2} \right]^3 / s^{-n_i} \right) \quad (10.1)$$

де Q_i – коефіцієнт при співвідношенні Гінье для i -го рівня; K_i – коефіцієнт при члені Порода для степеневі залежності логарифма інтенсивності від логарифму хвильового вектора; n_i – експонента, яка визначає фрактальну розмірність агрегатів i -го рівня (для поверхневих фракталів $3 < n_i < 4$, для масових фракталів $1 < n_i < 3$); R_g – радіус обертання фрактального агрегату i -го рівня. Фрактальна розмірність масового фрактала рівна $D_m = n_i$, а фрактальна розмірність поверхневого фрактала: $D_s = 6 - n_i$.

На рис. 10.6 показані вихідні криві інтенсивності МХПР, які отримані для зразків НВМ. Отримані спектри мають форму кривих, що монотонно спадають у всьому кутовому інтервалі вимірювання. Така поведінка свідчить про хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей (пор) і відповідно відсутність кореляції в їх взаємному розміщенні.

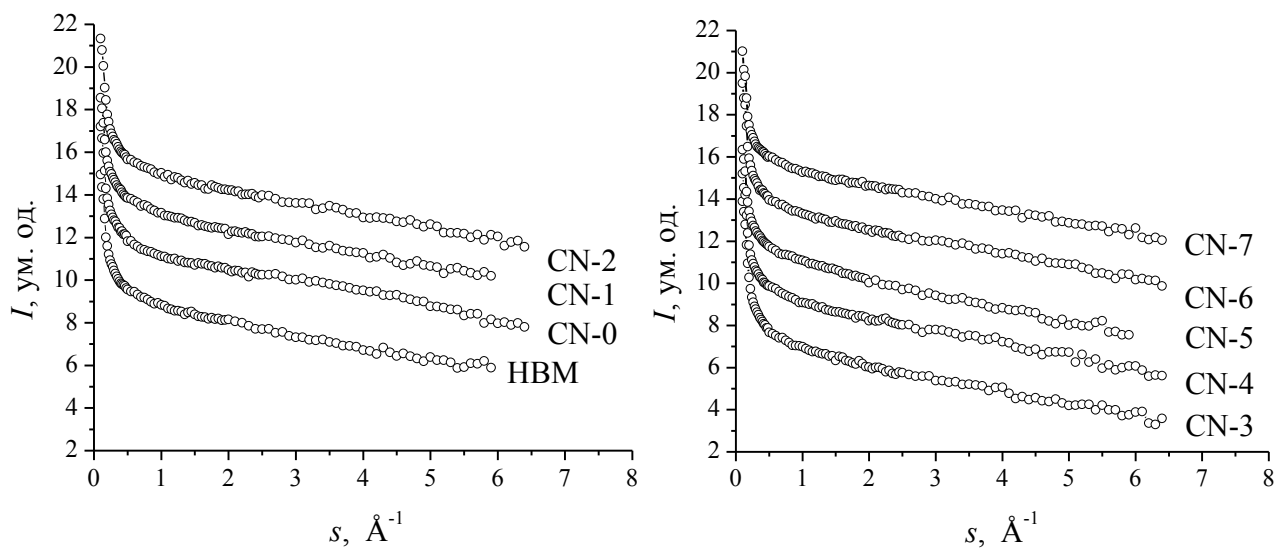


Рисунок 10.6 – Спектри малокутового X-променевого розсіяння

Для аналізу пористої структури виникає необхідність переходу від щільної до точкової колімації. Відповідні криві інтенсивності показані на рис. 10.7 в подвійних логарифмічних координатах.

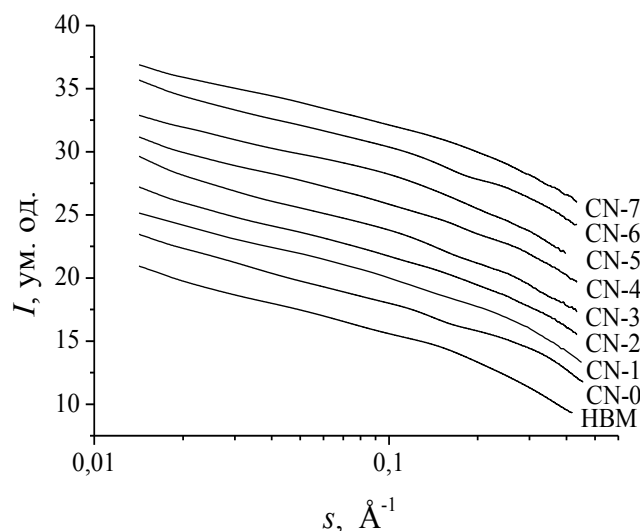


Рисунок 10.7 – Криві інтенсивності розсіяння (точкова колімація)

Аналіз кутової залежності інтенсивності від хвильового вектора проведено на прикладі зразка CN-4 (рис. 10.8). Як видно, на кривій інтенсивності можна виділити чотири ділянки з різним характером залежності $I(s)$. Так, на ділянці I ділянці дана залежність в логарифмічних координатах виявляє нелінійний характер. В той же час, на кривій інтенсивності, перебудованій в координатах $\ln(I(s)) = f(s^2)$ (рис. 10.9), на цій же ділянці спостерігається лінійна залежність $\ln(I(s))$ від s^2 . Отриманий результат свідчить про формування мікропор, інтенсивність розсіяння якими описується законом Гінье:

$$I(s) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} r_g^2 s^2\right), \quad (10.2)$$

де r_g – радіус інерції мікропор, $I(0)$ – інтенсивність розсіяння мікропорами при $s=0$ [346]. Крива розсіяння мікропорами, розрахована за формулою Гінье, наведена на рис. 10.8, пунктирною лінією і задовільно передає хід експериментальної кривої в даній області значень s .

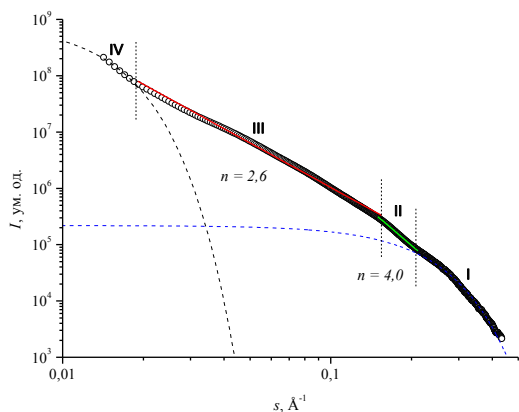


Рисунок 10.8 – Результати комп’ютерного моделювання кривих МХПР для CN-4. Пунктирними лініями показані режими за Гінье для двох структурних рівнів

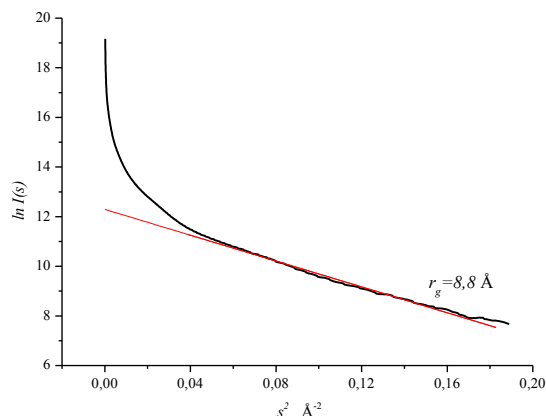


Рисунок 10.9 – Криві інтенсивності подані в координатах $\ln(I(s)) = f(s^2)$. За тангенсом кута нахилу прямої наближення визначано радіус інерції мікропор

На ділянці (II) спостерігається лінійна залежність $\log I(s)$ від $\log(s)$, а отже залежність виявляє степеневий характер $I(s) \sim s^{-n}$ з показником $n \approx 4$. Таким чином, на ділянці (II) виконується закон Порода про асимптотичну поведінку кривої інтенсивності. Як правило, такий результат свідчить про формування гладкої межі поділу “мікропори – вуглецева основа”. Гладка, або майже гладка ($n = 3,8$) поверхня поділу властива усім зразкам даної серії, за винятком зразка CN-1, в якому межа поділу має фрактальний (негладкий) характер з розмірністю $D_s = 6 - n = 2,65$. Останній результат свідчить про формування поверхневих гетероструктур азоту та кисню в об’ємі мікропор.

Особливої уваги заслуговує поведінка кривої $I(s)$ на ділянці (III). Її залежність також виявляє степеневий характер, однак показник степеня зменшується до $n \approx 2,6$. Така поведінка кривої ($2 \leq n \leq 3$) однозначно вказує на формування об’ємних фрактальних неоднорідностей, розмірністю $D_v = n$, утворених шляхом агрегації мікроскопічних пор.

На кінець, на ділянці (IV) залежність $I(s)$ знову відхиляється від лінійної, що можна пов’язати з переходом до режиму розсіяння Гінье:

$$I(s) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} R_g^2 s^2\right), \quad (10.3)$$

причому R_g – радіус інерції фрактальних агрегатів.

На рис. 10.8 дана ділянка кривої $I(s)$ екстрапольована пунктирною лінією, що дозволило оцінити значення R_g . Встановлено, що радіус інерції кластерів R_g змінюється в межах $140 \div 165 \text{ \AA}$ (табл. 10.2).

Для визначення параметрів пористої структури виникає необхідність розрахунку інтегральних характеристик розсіяння (інтегральний інваріант Q_p та постійна Порода K_p) [347]. За їх допомогою можна визначити такі характеристики, як радіус Порода R_p (усереднений за об'ємом радіус пор) та питому площу поверхні пор S_p :

$$R_p = \frac{4Q_p}{\pi K_p}, \quad S_p = \pi w(1-w) \frac{K_p}{\rho_m Q_p}, \quad (10.4)$$

де w – об'ємна частка пор $w = 1 - \rho_m / \rho_x$, ρ_m – реальна (насишна) густина, ρ_x – структурна густина.

Для визначення інтегральних параметрів кривих інтенсивності Q_p та K_p використано наступні співвідношення:

$$K_p = \frac{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^4 I(s) ds}{s_{\max} - s_{\min}}, \quad Q_p = \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_{\max}}, \quad (10.5)$$

де s_{\min} , s_{\max} – найменше та найбільше значення хвильового вектора. Значення структурної густини прийнято $\rho_x \approx 1980 \text{ кг/м}^3$. Результати проведених обчислень представлено в табл. 10.2.

Як видно, зменшення питомої площі поверхні пор прослідковується при переході від зразка НВМ до CN-0, що викликано хімічною дією азотної кислоти. Стосовно ряду CN-0 $\rightarrow \dots \rightarrow$ CN-4 слід відзначити помітне зростання питомої площі поверхні, що спричинено термічною модифікацією. Найбільшим значенням $S_p = 1351 \text{ м}^2/\text{г}$ характеризується зразок CN-4. Зменшення питомої площі поверхні в ряді CN-

4 → ... → CN-7 зумовлене ростом температури активації, тобто збільшенням кількості вигорання вуглецевого матеріалу (табл. 10.2).

Таблиця 10.2 – Параметри фрактальної структури НВМ

Зразок	$Q_{p\ 102}, \text{Å}^{-3}$	$K_{p\ 102}, \text{Å}^{-4}$	D_v	$r_g, \text{Å}$	$R_g, \text{Å}$	$R_p, \text{Å}$	$\rho_m, \text{кг/м}^3$	w	$S_p, \text{м}^2/\text{г}$
НВМ	20,5	4,3	2,60	10,8	150	7,5	1080	0,45	1224
CN-0	29,5	5,8	2,70	8,8	155	8,3	1040	0,47	1147
CN-1	28,5	5,0	2,45	10,0	140	8,3	1020	0,48	1184
CN-2	21,6	3,4	2,65	9,2	165	8,5	920	0,54	1276
CN-3	23,4	3,5	2,65	9,0	160	8,6	860	0,57	1325
CN-4	22,7	3,1	2,60	9,1	165	9,0	790	0,60	1351
CN-5	25,8	3,3	2,15	9,7	145	9,4	760	0,62	1334
CN-6	33,8	3,9	2,40	9,6	165	10,1	720	0,64	1270
CN-7	26,0	2,9	2,45	9,2	150	10,5	700	0,65	1241

Функції розподілу пор, розраховані методом дотичних, представлено на рис. 10.10 (всі криві зміщені одна відносно іншої на 0,017 умовних одиниць).

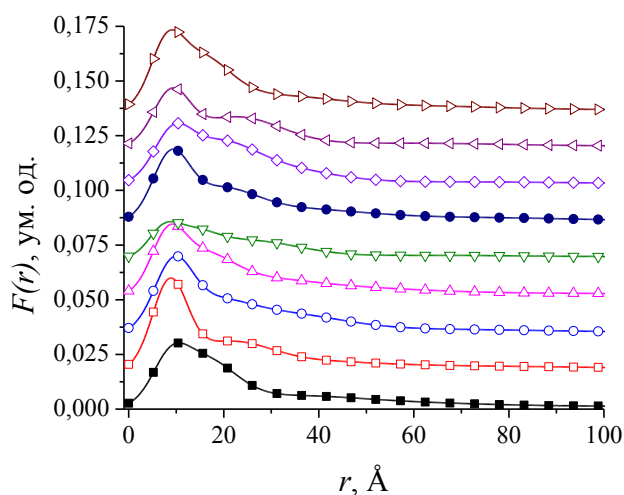


Рисунок 10.10 – Функції розподілу пор за радіусом зразка НВМ —■— та термічно модифікованих азотовмісних зразків CN-0 —□—, CN-1 —○—, CN-2 —△—, CN-3 —▽—, CN-4 —●—, CN-5 —◇—, CN-6 —◁—, CN-7 —▷—

Як видно, всі зразки характеризується мікропористою будовою, в якій домінують пори з радіусом інерції 7,5 ÷ 15 Å. Однак, слід відзначити також внесок мезопор радіусом 20 ÷ 100 Å у формування їх пористої

будови. Крім того, вихідний зразок НВМ вирізняється зменшенням кількості мікропор і відносно широким в межах $20 \div 360 \text{ \AA}$ розподілом мезопор за розмірами. Зростання кількості нанопор розміром $4 \div 7 \text{ \AA}$ і зменшення пор розміром $130 \div 240 \text{ \AA}$ властиве для зразка CN-0. Даний факт можна обґрунтувати заповненням пор продуктами хімічної реакції, що спричиняє низьке значення площі поверхні ($1147 \text{ м}^2/\text{г}$). Для інших термічно модифікованих зразків спостерігається обернена картина, де поряд із незначними змінами мікропористості відбувається зростання мезопористої структури ($20 \div 300 \text{ \AA}$).

§ 10.2. Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів псевдоконденсаторів

На рис. 10.11, а подана залежність питомої ємності від струму розряду. Як видно з рисунку впровадження азоту в НВМ збільшує питому ємність відповідних ЕК на 30% навіть при зменшенні питомої поверхні вуглецевого матеріалу (зразок CN-0). Таким чином, вклад в загальну ємність вносить не тільки ємність ПЕШ, яка пропорційна площі поверхні, але й ємність, обумовлена наявністю функціональних груп, які ініціюють швидкі оборотні фарадеївські процеси.

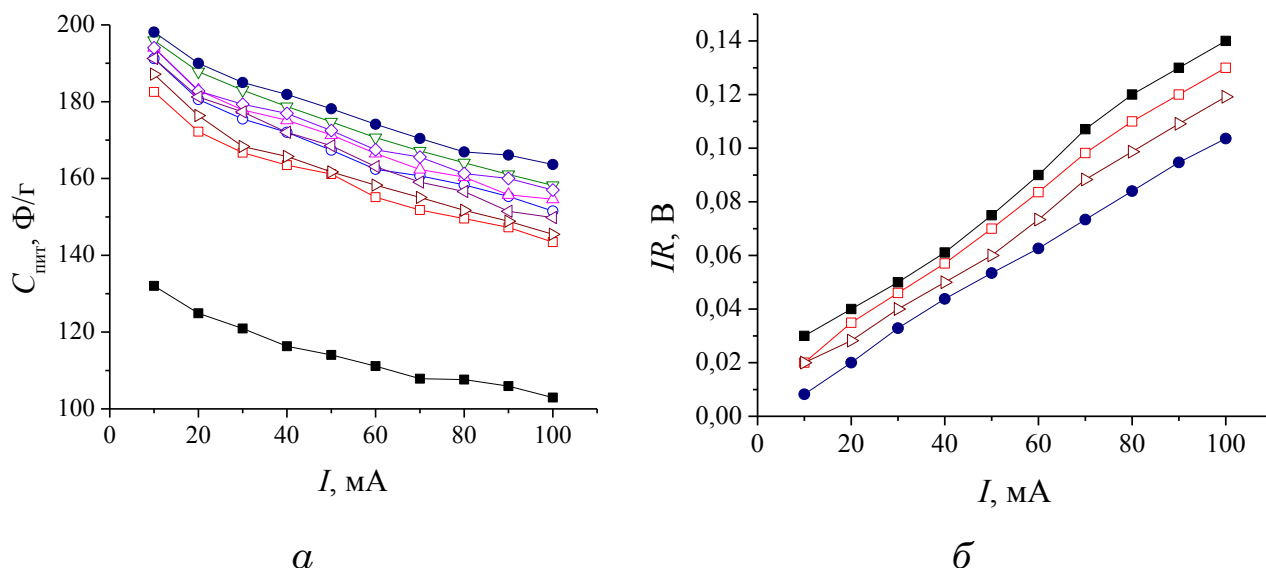


Рисунок 10.11 – Залежності питомої ємності (а) та стрибка напруги (б) від струму розряду псевдоконденсаторів НВМ –■–, CN-0 –□–, CN-1 –○–, CN-2 –Δ–, CN-3 –∇–, CN-4 –●–, CN-5 –◇–, CN-6 –◁–, CN-7 –▷–

В результаті обробки нанопористого вугілля азотною кислотою утворюються сполуки Нітрогену на його поверхні. Відомо, що вони є активними в лужних електролітах, як наслідок відбувається додаткове накопичення заряду за рахунок псевдоємності [348, 349]. Слід відмітити, що гетероатоми Нітрогену і Оксигену збільшують поляризованість НВМ та покращують його гідрофільні властивості, таким чином збільшуючи адсорбцію йонів електроліту і активну площу поверхні, яка бере участь у формуванні ПЕШ. Крім того, збільшення питомої ємності ЕК можливе внаслідок термічної активації N-збагаченого НВМ в потоці аргону. Ємність СК зростає на 10% з підвищенням температури активації до 723 К, що зумовлено розкриттям пор поверхневими гетероатомами. Однак, подальше зростання температури активації понад 723 К зменшує величину питомої ємності через вигорання пористої структури. Ці результати добре узгоджуються з даними порометрії, які показали зменшення питомої поверхні для термічно активованих зразків при температурах більше 823 К. Очевидно, що властивості електродного вуглецевого матеріалу залежить не тільки від кількості поверхневих груп, але й від їх типу.

Для пористих електродів характерне зменшення питомої ємності при збільшенні струму розряду (рис. 10.11, а) через дифузію в порах йонів електроліту. Зростання дифузійного опору переносу йонів до поверхні матеріалу особливо проявляється в мікропорах [349]. Хімічна активація НВМ не змінює залежність величини ємності від струму розряду. Найбільше значення ємності 200 Ф/г при 10 мА отримано для зразка CN-4. Зростання струму розряду до 100 мА веде до зменшення величини питомої ємності на 17%.

На рис. 10.11, б представлено залежність спаду напруги на ЕК від струму розряду, що вказує на наявність внутрішнього опору і залежності від опору струмовідводів, провідності електроліту і матеріалу електродів, опору перенесення йонів. Як було зазначено, хімічна обробка HNO_3 спричиняє формування поверхневих гетероатомів Нітрогену, які покращують гідрофільність поверхні

вуглецевих матеріалів, що призводить до зменшення внутрішнього опору на 40% (рис. 10.11, б). Подальша термічна обробка N-збагаченого матеріалу при температурах до 723 К також зменшує стрибок потенціалу ще на 20%, що зумовлено розблокуванням мезопор та видаленням оксидних груп. При збільшенні температури активації понад 723 К спостерігається зростання електроопору, що викликано зменшенням гідрофільної здатності поверхні активного матеріалу в результаті виділення сполук Нітрогену.

На рис. 10.12 показані циклічні вольтамперограми вуглецевих матеріалів в 30% водному розчині КОН при лінійній розгортці електродного потенціалу 1 мВ/с. Криві мають симетричну майже прямокутну форму без очевидних редокс піків, що вказує на домінування процесів електростатичного накопичення електричного заряду на межі розділу електрод || електроліт [349]. Незначний пік при потенціалах 0,85 ÷ 1 В обумовлений виділенням кисню, який розчинений в електроліті та адсорбований поверхнею активного матеріалу [350]. N-збагачені зразки CN-0 – CN-7 здатні накопичувати більшу кількість енергії, що викликано електрохімічно активними сполуками Нітрогену. Отримані експериментальні дані підтверджують теоретичні розрахунки, проведені в [351]. Квантово-хімічні обчислення [351] показали, що піридини стимулюють перенесення заряду в вуглецевій матриці, надаючи їй напівпровідникових властивостей і збільшуючи їх каталічну сприйнятливість до переносу електронів. Енергія, яка накопичується в ЕК з термічно модифікованими вуглецевими електродами, зростає і досягає максимального значення при температурі 723 К, а потім спадає при збільшенні температури активації, що підтверджує попередні висновки, тобто термічна обробка впливає тільки на площу поверхні, яка бере участь у формуванні ПЕШ.

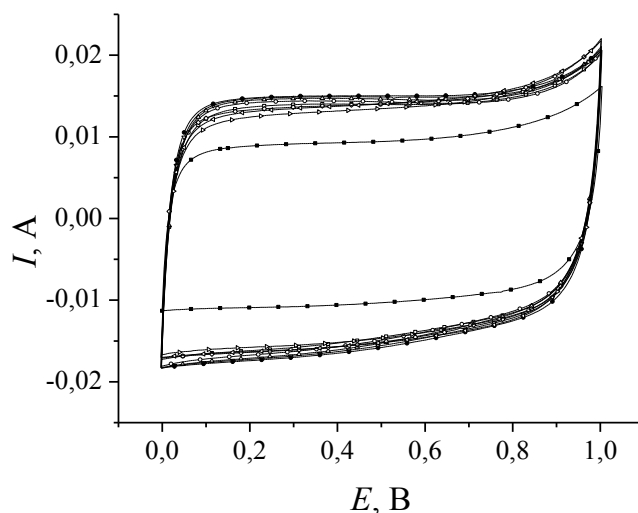


Рисунок 10.12 – Потенціодинамічні характеристики ЕК, сформованих на основі нанопористих вуглеців НВМ –■–, CN-0 –□–, CN-1 –○–, CN-2 –△–, CN-3 –▽–, CN-4 –●–, CN-5 –◇–, CN-6 –◁–, CN-7 –▷–. Швидкість сканування становила 1 мВ/с

На рис. 10.13 наведені годографи імпедансу досліджуваних зразків в діапазоні частот $10^{-2} \div 10^5$ Гц. Для зразка НВМ спостерігається півколо в діапазоні високих частот, що свідчить про опір між електродом та струмовідводом, а також про низьку електропровідність між частинками вуглецю [352]. На годографах імпедансу для зразків CN-0 – CN-7 у високочастотному діапазоні спостерігається вирівнювання даної ділянки, оскільки гетероатоми, які утворюються в результаті окислення поверхні активованого вугілля азотною кислотою, покращують електропровідність вуглецевої поверхні. Як видно з рис. 10.13, опір спадає при збільшенні температури до 523 К. Збільшення температури активації веде до видалення поверхневих функціональних груп. При температурах вище 823 К електричний опір конденсаторної системи практично не змінюється. Наявність півкола в діапазоні високих та середніх частот вказує на фарадеївський опір, викликаний псевдоємністю. Уявна частина імпедансу різко зростає в низькочастотному діапазоні під кутом, близьким до 90° , тобто накопичення енергії відбувається за рахунок формування ПЕШ на границі розділу електрод || електроліт [353].

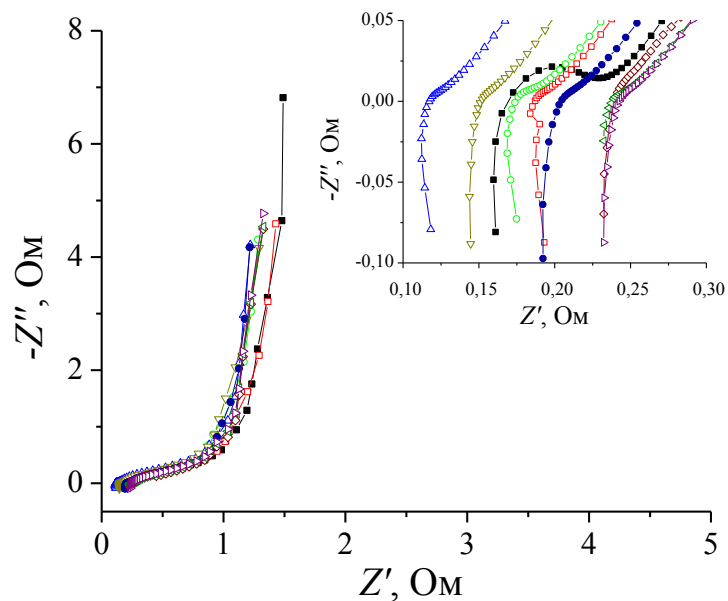


Рисунок 10.13 – Діаграми Найквіста для електрохімічних систем на базі НВМ –■–, CN-0 –□–, CN-1 –○–, CN-2 –Δ–, CN-3 –∇–, CN-4 –●–, CN-5 –◇–, CN-6 –◁–, CN-7 –▷–

Моделювання результатів імпедансної спектроскопії дозволяє проаналізувати поведінку електрохімічних систем конденсаторного типу. На рис. 10.14 наведена модель еквівалентної електричної схеми ЕК, електроди якого формували на основі N-збагаченого НВМ, яка задовільно відповідає експериментальним даним. Коефіцієнт Крамерса-Кронінга не перевищував 10^{-5} , а відмінність експериментальних і модельних кривих складала не більше 10 %. Значення параметрів моделювання схеми подано в табл. 10.3.

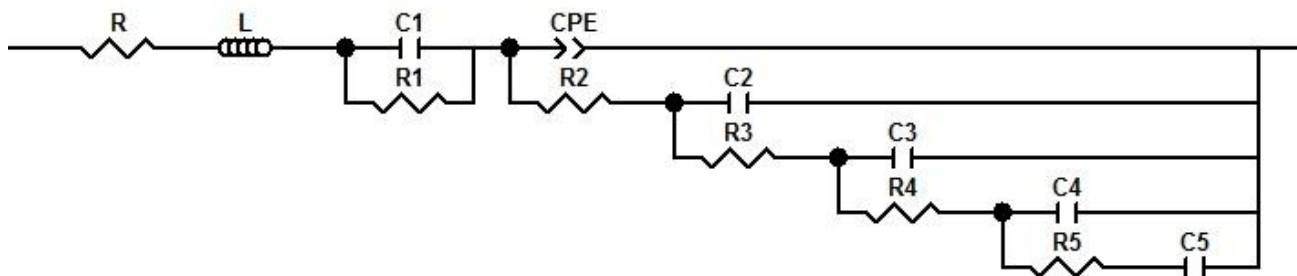


Рисунок 10.14 – Еквівалентна електрична схема для ЕК на основі модифікованого вуглецевого матеріалу

Таблиця 10.3 – Параметри еквівалентної схеми, отримані моделюванням діаграм Найквіста ЕК

Зразок Елемент	НВМ	CN-0	CN-1	CN-2	CN-3	CN-4	CN-5	CN-6	CN-7
R , Ом	0,067	0,184	0,166	0,112	0,145	0,186	0,440	0,234	0,122
L , мкГн	0,184	0,127	0,116	0,122	0,294	0,335	0,174	0,084	0,291
$C1$, Ф	2,036	5,120	4,867	6,534	7,722	3,602	5,690	6,888	6,742
$R1$, Ом	0,348	0,183	0,189	0,189	0,225	0,192	0,148	0,219	0,168
$CPE-T$, Ом	-	0,702	0,558	0,822	0,794	0,420	0,936	0,686	0,861
$CPE-P$	-	0,526	0,455	0,495	0,532	0,447	0,481	0,522	0,580
$R2$, Ом	-	0,060	0,057	0,062	0,067	0,052	0,103	0,068	0,100
$C2$, Ф	0,154	0,122	0,144	0,110	0,191	0,149	0,228	0,148	0,117
$R3$, Ом	0,092	0,160	0,121	0,160	0,225	0,099	0,139	0,208	0,269
$C3$, Ф	0,404	0,271	0,397	0,254	0,570	0,482	0,813	0,495	0,513
$R4$, Ом	0,211	0,319	0,235	0,352	0,221	0,204	0,140	0,197	0,153
$C4$, Ф	6,135	4,963	6,128	5,916	8,357	5,267	4,683	7,427	5,708
$R5$, Ом	2,726	1,202	1,243	1,584	2,595	0,870	1,306	3,125	1,486
$C5$, Ф	3,982	6,279	6,351	5,836	3,585	8,753	5,511	3,733	4,876

В схемі R – опір електроліту, матеріалу електрода та опір, зумовлений конструкцією комірки. Провідники і підвідні контакти викликають індуктивність L . Елементи $C1$ і $R1$ відповідно моделюють ємність міжзеренних меж та опір перенесення заряду через міжзеренні межі в матеріалі електрода [350]. Крім того, елемент $R1$ враховує зміни електричних властивостей поверхні НВМ, які викликані сполуками азоту. Елемент постійної фази CPE пов'язаний з механізмом псевдоємнісного накопичення енергії, в результаті редокс реакцій гетероатомів Нітрогену, він також враховує неоднорідність ємності, зумовленої пористою структурою НВМ. RC-ланки відповідають ємності ПЕШ та опору електроліту в порах різного розміру. Порівнюючи дані розподілу пор за розмірами (рис. 10.5) з RC-елементами еквівалентної схеми, можна стверджувати, що порам з розмірами 1,25 ÷ 1,85 нм відповідають елементи $C2$ і $R2$, $C3$ і $R3$ – порам з діаметром

1,05 ÷ 1,25 нм, *C4* і *R4* – порам з діаметром 0,85 ÷ 1,05 нм, *C5* і *R5* – порам з діаметром 0,65 ÷ 0,85 нм.

Дослідження стабільності роботи конденсаторної системи, електроди якої формувались на основі матеріалу CN-4, здійснювалось гальваностатичним режимом при струмі 50 мА в робочому вікні напруг 0 ÷ 1 В. Рівняння для обчислення кулонівської ефективності можна записати в наступній формі [354]:

$$\eta = t_p / t_s \cdot 100\% , \quad (10.6)$$

де t_p та t_s – час необхідний для розряду і заряду конденсатора відповідно. Залежності розрядної питомої ємності і кулонівської ефективності від циклу заряд/розряду подані на рис. 10.15. Результати свідчать, що кулонівська ефективність практично не змінюється протягом 1000 циклів заряд/розряду і становить приблизно 99,7%. Можна припустити, що структура вуглецевого електрода не змінюється під час циклювання. Протягом перших 50 циклів спостерігається збільшення питомої ємності до 2%, оскільки в просякнутому електролітом електродному матеріалі спочатку деякі мікропори можуть бути заблоковані внаслідок явища капілярності [349]. Протягом наступних 200 циклів практично не спостерігаються зміни розрядної ємності.

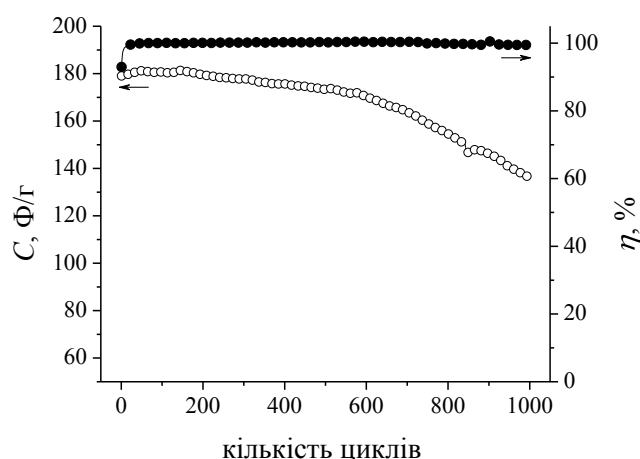


Рисунок 10.15 – Залежність питомої ємності і кулонівської ефективності від циклів заряд/розряду при струмі 50 мА псевдоконденсатора CN-4 в 33% КОН

§ 10.3. Електрична провідність азотовмісних нанопористих вуглецевих матеріалів

Для характеристики електричної поведінки провідних і напівпровідникових порошків використовують метод вимірювання електричної провідності від тиску пресування [355-358].

В цілому, електропровідність зразків складається з опору складових матеріалу з урахуванням хаотичного чи впорядкованого розташування його складових і опору границь розділу. В Х-променевоморфних вуглецевих матеріалах атоми Карбону утворюють здебільшого sp^2 - і sp^3 -гібридизовані зв'язки, в результаті чого вони є поганими провідниками [359]. Електропровідність стиснених частинок вуглецю залежить від форми, пористості, середнього розміру і розміщення частинок, їх опору, відстані та числа контактів між ними [360]. Внаслідок дії прикладеного тиску на матеріал формуються струмопровідні канали, які забезпечують протікання електричного струму до межі розділу двох середовищ.

Поведінка електропровідності спресованих зразків відносно прикладеного тиску представлена на рис. 10.16. В загальному випадку її можна умовно поділити на три частини А, В, С [361, 362].

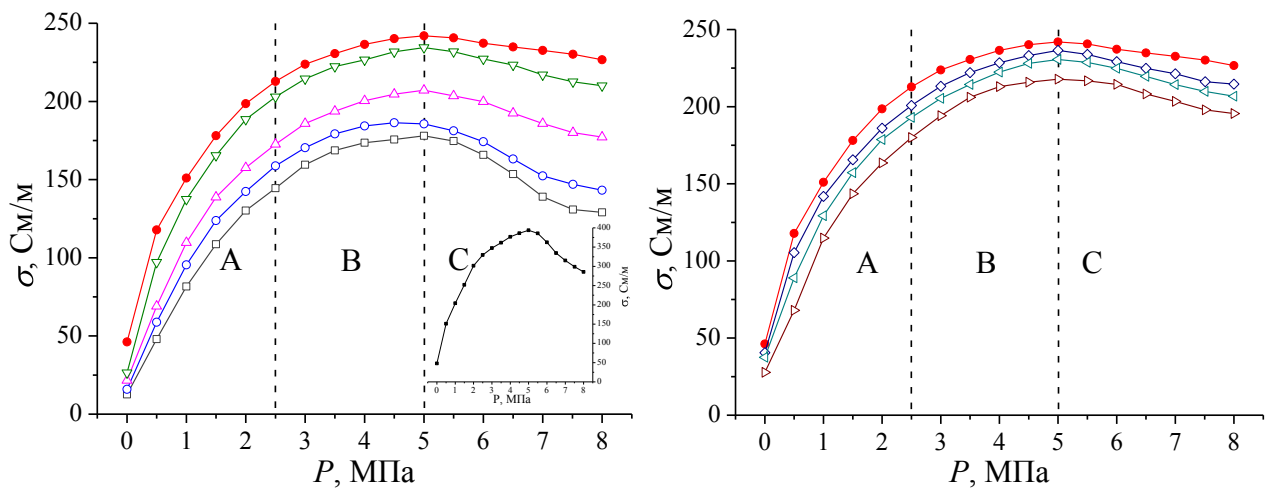


Рисунок 10.16 – Залежність питомої електропровідності від тиску пресування для зразків НВМ –■–, CN-0 –□–, CN-1 –○–, CN-2 –Δ–, CN-3 –∇–, CN-4 –●–, CN-5 –◇–, CN-6 –◁–, CN-7 –▷–

Ущільнення каркасу структури (ділянка А) зменшує поруватість вуглевого матеріалу. На значення питомої електропровідності сильно впливають границі поділу між частинками, їх розмір і хімічний склад поверхні. Вона залежить від внутрішнього опору частинок НВМ і опору порожнин між ними, яка пропорційна від відстані між частинками [362]. Формування електропровідних каналів відбувається за рахунок зростання кількості та щільності контактів між близько розташованими частинками [363].

В результаті стиску матеріалу (ділянка В) крім переорієнтації часток мають місце пружно-пластичні деформації, які призводять до звуження проміжків і зростання міжконтактної поверхні. При цьому, енергія деформування, яка розсіюється, складає значну частину від енергії, яка витрачається на деформацію матеріалу. Збільшуються внутрішні напруження, практично усувається опір, який обумовлений проміжками між частинками, зростає кількість і площа контактних поверхонь, можливе подрібнення матеріалу. Зростання величини питомої електропровідності відбувається за рахунок збільшення кількості струмопровідних каналів у об'ємі матеріалу. Електропровідність спресованого матеріалу можна подати в вигляді:

$$\sigma = \sigma_{HBM} + \sigma_k, \quad (10.7)$$

де σ_{HBM} – електрична провідність частинок НВМ, σ_k – контактна електропровідність, яка залежить від природи і кількості контактуючих частинок, площі контактної поверхні, її морфології та хімічного складу, тиску.

Характер зміни питомої електропровідності даних зразків в діапазоні тисків $P = 0 \div 5$ МПа, описується рівнянням Холма [360], яке пояснює зростання провідності при стиску і встановлює механізм деформації матеріалу:

$$\sigma = \alpha P^\beta, \quad (10.8)$$

де α і β – константи. Коефіцієнт α залежить від електричної провідності і розміру частинок, наявності поверхневих функціональних груп. Для вуглецевих матеріалів α не представляє особливої зацікавленості,

оскільки цей множник не дозволяє однозначно встановити чинники, які впливають на електропровідність матеріалу. Показник β дає можливість з'ясувати вид деформації, внаслідок якої зростає кількість і площа контактів між частинками вуглецю. Значення $\beta \approx 0,5$ вказує на пружну, а $\beta \approx 0,33$ – на пластичну деформацію матеріалу. Це рівняння було використане для апроксимації експериментальних даних у межах від $0 \div 5$ МПа, зображених на рис. 10.16. Відносна похибка ε не перевищувала 10%.

При тисках $P > 5$ МПа досягається критичний рівень внутрішніх напружень (ділянка С), коли можливе порушення цілісності структури частинок [361]. Деформування матеріалів набуває переважно пластичного характеру. Як наслідок зростає кількість контактів, що призводить до падіння електропровідності [364]. Це особливо характерно для зразків НВМ і CN-0, середній розмір частинок яких відповідно становить 10 та 8 мкм (рис. 10.1, а і 10.2, а). Таким чином падіння питомої електропровідності зумовлене руйнування малих часток вуглецю, а значить – зростанням контактного опору. Слід зазначити, що поведінка питомої електропровідності зразків CN-4 – CN-7 від прикладеного тиску не залежить від температури термічної обробки. Ймовірно, при $T > 723$ К відбувається вигорання більшості дрібних частинок вуглецевого матеріалу, в результаті чого електричний контакт забезпечують частинки з середнім розміром $20 \div 25$ мкм (рис. 10.3, а).

Окрім тиску, який прикладається для ущільнення матеріалу, на питомі енергетичні параметри електродних вуглецевих матеріалів впливає обробка вихідної сировини, наявність на поверхні різних функціональних груп, хімічний склад та пористість [361, 363, 365]. Великі значення питомої електропровідності, які спостерігаються для зразка НВМ (рис. 10.16), зумовлені тунелюванням електронів між частинками матеріалу. Цей ефект доводить, що на поверхні даного зразка практично відсутні поверхневі функціональні групи, а атоми Карбону утворюють sp^2 -гібридизовані зв'язки з делокалізованими електронами (p орбіталь), які можуть вільно рухатись по всій структурі матеріалу [366]. Однак, НВМ не дозволяє отримати максимальні

питомі характеристики ЕК, оскільки матеріал електрода повинен володіти оптимальним співвідношенням між електричною провідністю та питомою ємністю [367].

Хімічна модифікація нанопористого вуглецевого матеріалу концентрованою азотною кислотою викликає формування на його поверхні амідних, амінних та піридинних N-вмісних функціональних сполук, які збільшують ємнісні характеристики ЕК за рахунок псевдоємності [368]. Проте, поряд з цим спостерігається зменшення значення питомої електропровідності для N-збагачених зразків з 393,6 до 178,0 См/м (табл. 10.4).

Залежність питомої електропровідності від температури термічної активації при тиску пресування 5 МПа зображено на рис. 10.17. Підвищення температури термічної обробки в потоці аргону до 723 К спричиняє розкладання гідроксильних і карбоксильних сполук кисню, чим й обумовлено зростання електропровідності. Крім того, формування і збільшення кількості, піридинних, амідних і амінних сполук азоту на поверхні зразків CN-1 – CN-4 призводить до збільшення електропровідності [369], тоді як термічна активація при $T > 723$ К викликає розкладання цих сполук і, відповідно, зменшення питомої електропровідності.

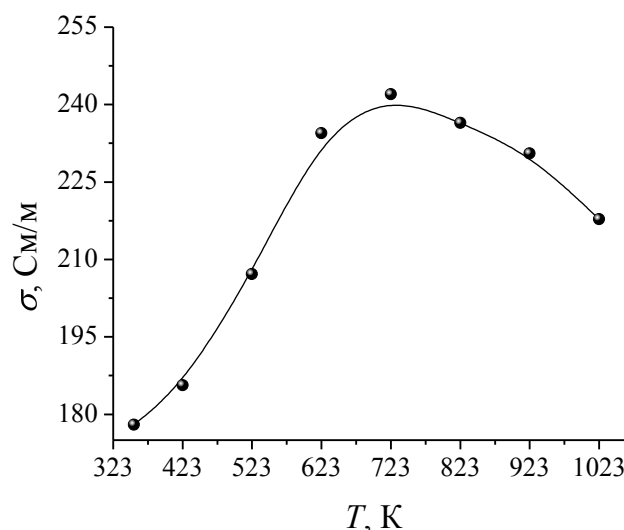


Рисунок 10.17 – Залежність питомої електропровідності від температури обробки азотовмісних НВМ

В процесі формування пор відбуваються розриви та утворення “закритих” струмопровідних каналів, і як наслідок зростає внутрішній

опір частинок. Слід відмітити, що для N-модифікованих зразків зміни питомої поверхні корелюються зі змінами їх питомої електропровідності (табл. 10.4).

Таблиця 10.4 – Характеристики вуглецевих матеріалів

Зразок	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$P = 5 \text{ МПа},$		Параметри наближення рівняння Холма			$\tau,$ 10^{-5} с	$\delta\sigma, \%$
		$d, \text{ кг/м}^3$	$\sigma, \text{ См/м}$	α	β	$\varepsilon, \%$		
НВМ	1257	2237	393,6	216,77	0,40	10,0	6,50	41
CN-0	1158	1842	178,0	87,68	0,46	5,0	2,93	11
CN-1	1197	1783	185,6	120,91	0,43	5,6	3,07	16
CN-2	1251	1708	207,2	112,99	0,41	5,7	3,43	19
CN-3	1308	1623	234,4	141,05	0,35	6,2	3,86	20
CN-4	1339	1548	242,0	155,76	0,30	8,5	3,98	21
CN-5	1329	1483	236,5	143,70	0,33	7,4	3,87	22
CN-6	1292	1336	230,6	131,96	0,38	7,3	3,81	23
CN-7	1257	1275	217,8	113,33	0,43	6,7	3,60	26

Додаткову інформацію про електричні властивості досліджуваних НВМ було отримано з залежності електропровідності від частоти σf . В цих експериментах для уникнення можливого впливу руйнування матеріалу від прикладеного стиску дослідження проводили при стиску 5 МПа, що відповідає максимальним значенням питомої електричної провідності і дозволяє не враховувати опір повітряних проміжків між частинками.

Результати вимірювання залежності повного електричного опору від частоти наведені в напівлогарифмічних координатах (рис. 10.18). Дослідження проводили у низькочастотному інтервалі, для якого частотна залежність електропровідності може відповідати особливостям розподілу стрибкових бар'єрів між провідними областями. Вуглецевим матеріалам притаманні електропровідні сітки з дублюючими ланцюжками фізично зв'язаних частинок, що пояснює відсутність

частотної залежності повної електропровідності в діапазоні $f = 10^{-2} \div 1400$ Гц [370]. Для всіх зразків властива ємнісна поведінка питомої електропровідності σ при підвищенні частоти $f > 1400$ Гц, яка властива для систем з вільними електронами і характеризується відносно малим питомим опором [371]. Ця аномальна частотна залежність σf є недостатньо вивченою і це питання потребує подальшого дослідження.

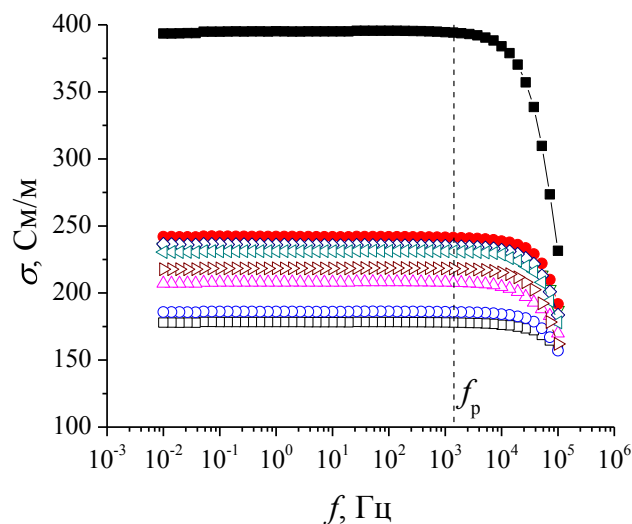


Рисунок 10.18 – Частотні залежності повної питомої електропровідності зразків НВМ –■–, CN-0 –□–, CN-1 –○–, CN-2 –Δ–, CN-3 –∇–, CN-4 –●–, CN-5 –◇–, CN-6 –◁–, CN-7 –▷–

Виникнення дисперсії частоти в області $f \leq 10^5$ Гц можливе внаслідок залежності глибини проникнення поля в зразок (скін-ефект). Другою поширеною причиною виникнення дисперсії імпедансу слід відмітити максвелівську релаксацію, яка спостерігається при умові $\omega \sim 1/\tau_m$, що здебільшого характерна для напівпровідників, для яких час релаксації τ_m може приймати досить широкий діапазон значень [372]. Іншим джерелом частотної залежності σf можливе через виникнення колективних збуджень хвильового типу густини зарядів у дрібодисперсних системах [373, 374]. Крім того пориста структура вуглецевих зразків призводить до делокалізації носіїв заряду.

Частотна поведінка комплексного значення електропровідності $\tilde{\sigma}(\omega)$ наноструктурних матеріалів описується за допомогою моделі Друде-Сміта [375]:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \left[1 + \sum_j \frac{c_j}{1 - i\omega\tau^j} \right], \quad (10.9)$$

де τ – час релаксації (час між зіткненнями між двома подіями розсіювання), $\sigma_0 = \pi f_p^2 \tau$, f_p – плазмова частота, c_j - коефіцієнт, який характеризує напрям і енергію носія заряду після j -ого зіткнення. Модель Друде-Сміта описує ізотропне розсіювання в системі з вільними електронами. При плазмовій частоті відбувається перехід електричних властивостей від металу до ізолятора. Час релаксації можна розглядати як електрон-фононну взаємодію. Варто відмітити, що величина τ (10^{-5} с) для даних вуглецевих систем на кілька порядків більший, ніж час релаксації ($10^{-13} \div 10^{-15}$ с) для розсіювання вільних електронів, яке зазвичай відбувається в оптичному діапазоні частот (табл. 10.4). Порошок нанопористого вуглецю можна розглядати як ізольовані частинки металів. Змінне електричне поле спричиняє поляризацію цих частинок, що призводить до зміщення плазмової частоти в діапазон нижчих частот у результаті резонансу Максвелла-Гарнетта [376]. Причина такої поведінки полягає в тому, що носії заряду можуть вільно переміщатися в обмеженому діапазоні або виконувати коливання відносно їх середнього положення, в зв'язку з чим електронні хмари сусідніх атомів можуть безпосередньо перекриватись, забезпечуючи безперервний рух зарядів [377]. Зменшення електропровідності на частотах вище плазмової частоти $f_p \approx 1400$ Гц викликане зменшенням часу прискорення носіїв заряду. Таким чином, електрони не можуть подолати бар'єр, який залежить від морфології і хімічного складу поверхні, між щільно прилягаючими частинками матеріалу (тунелювання). Крім того довжина вільного пробігу електронів скорочується в результаті утворення діелектричних шарів поверхневими функціональними групами, розривів струмопровідних і формування закритих каналів.

Як видно з рис. 10.18 в області частот $f \geq f_p$ N-збагачені матеріали на відміну від чистого НВМ характеризуються зменшенням дисперсії електропровідності. В процесі синтезу на їх поверхні формуються N- і

О-сполуки, які ініціюють напівпровідникові властивості матеріалу. Ймовірно, кривизна цієї ділянки залежить від кількості цих сполук, що фактично дозволяє якісно оцінити хімічний склад поверхні НВМ. Для зручності можна використати відсоткове зменшення питомої електропровідності з частотою:

$$\delta\sigma = \frac{\sigma_0 - \sigma(\omega)}{\sigma_0} \cdot 100\%, \quad (10.10)$$

де σ_0 і $\sigma(\omega)$ – величини питомої електричної провідності, значення яких вибрані при частотах 10^{-2} Гц, що відповідає провідності при постійному струмі, і 10^5 Гц відповідно. Наприклад, для зразка CN-1, на поверхні якого зосереджені N- і O-сполуки, зміна питомої електропровідності $\delta\sigma$ складає 11%. Підвищення температури активації призводить до збільшення $\delta\sigma$ (табл. 10.4), тобто до посилення металічних властивостей. Для зразка CN-7, який після термічної активації при $T = 1023$ К характеризується в основному гетероатоми азоту, це значення становить 26%.

§ 10.4. Оптичні властивості N-збагаченого нанопористого вуглецевого матеріалу

Метод комбінаційного розсіювання світла найбільш чутливий до високосиметричних нековалентних зв'язків з малим або відсутнім дипольним моментом. Зв'язки Карбон-Карбон повністю відповідають цьому критерію, тому цей метод здатний виявляти найменші зміни в структурі матеріалу.

За допомогою КРС спектроскопії були дослідженні зразки азотовмісного вугілля і вихідного матеріалу НВМ. Для аналізу даних матеріалів були отримані спектри КРС першого порядку (діапазон частот $750 \div 1850$ cm^{-1}). У цій області частот (рис. 10.19) для всіх зразків реєструються дві інтенсивні фононні смуги першого порядку КРС так звані G- (“Graphitic”) і D- (“Defect”) смуги на частоті ~ 1590 cm^{-1} і 1355 cm^{-1} , відповідно. G- і D-смуги є характерними для вуглецевих матеріалів [378, 379]. G-мода відповідає коливній моді розтягу-стиску (E_{2g} симетрія) усіх пар sp^2 -гібридизованих атомів Карбону ідеальної ґратки графіту. D-

мода приписується розупорядкованій ґратці графіту і відповідає “дихальній” моді (A_{1g} симетрія) sp^2 -зв’язаних атомів Карбону в ароматичних кільцях на крайових площинах і дефектах графенових шарів [380]. Відносна інтенсивність і повна ширина лінії на половині висоти (FWHM) D- і G-смуг відображає ступінь розупорядкування матеріалу (розширення смуги відповідає вищому ступеню розупорядкування). Наприклад, в спектрі КРС першого порядку високо орієнтованого піролітичного графіту буде спостерігатися лише одна вузька інтенсивна E_{2g} мода ідеальної ґратки графіту (G-смуга). Тоді як для КРС спектрів мікрокристалічного графіту, скловуглецю, вугілля характерними є розширення G-смуги, а також поява і розширення в напрямку від мікрокристалічного графіту до вугілля D-смуги [379].

На рис. 10.19 зображені раманіські спектри НВМ та азотовмісних вуглеців CN-1, CN-4 та CN-7, які зміщені один відносно одного на 500 умовних одиниць. Порівнюючи D- і G-смуги для немодифікованого і азотовмісного НВМ, бачимо зміщення положення D-піку в бік нижчих частот приблизно на 11 см^{-1} . Крім того для N-вмісних зразків значно зростає інтенсивність D-смуги і відносна інтенсивність I_D/I_G в порівнянні з НВМ і, навпаки, FWHM D-смуги значно збільшується для НВМ порівняно з азотовмісними зразками.

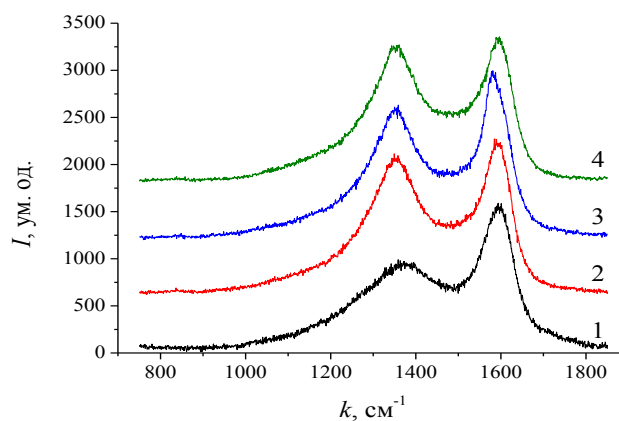


Рисунок 10.19 – Спектри комбінаційного розсіювання світла, отримані на зразках 1 – НВМ, 2 – CN-0, 3 – CN-4, 4 – CN-7

Оскільки, спектри КРС модифікованих азотною кислотою вуглецевих зразків досить подібні, тому детальніше їх вивчення здійснювалось за

допомогою багатопікової апроксимації в програмі OriginPro 9.0. Спектри були апроксимовані чотирма контурами Лоренца і одним контуром Гауса (рис. 10.20). Така кількість апроксимаційних кривих дає найточніші характеристики смуг для вуглецевих матеріалів [379].

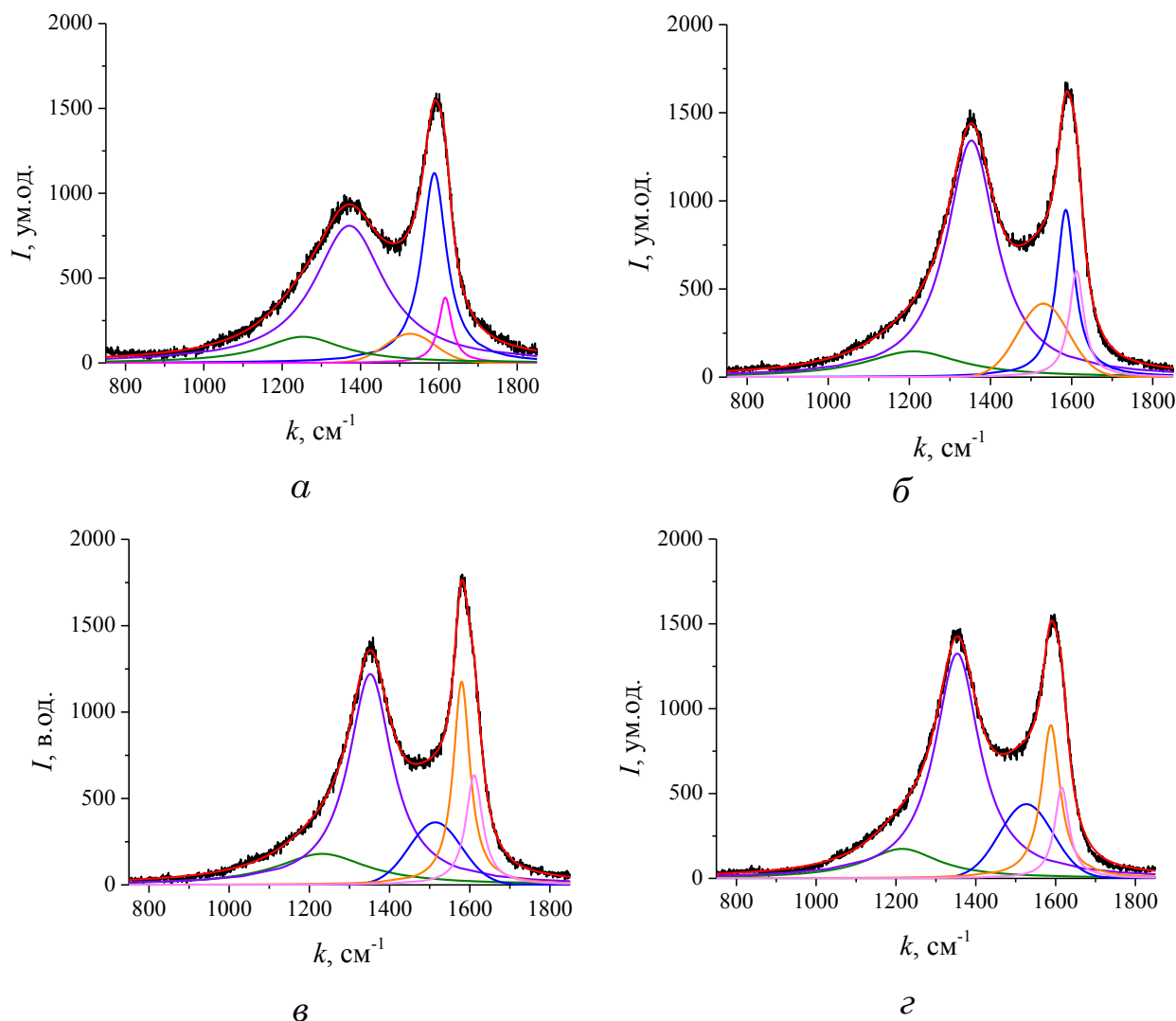


Рисунок 10.20 – Розклад спектрів раманівського розсіяння в області 800 – 1800 см^{-1} на складові піки для *a* – НВМ, *б* – CN-0, *в* – CN-4, *з* – CN-7

З аналізу отриманих спектрів, ідентифіковано наступні смуги:

- G-смуга ($1579 \div 1589 \text{ см}^{-1}$) відповідає коливній моді розтягу-стиску (E_{2g} симетрія) sp^2 -зв'язаного вуглецю ідеальної ґратки графіту;
- D1-смуга ($1349 \div 1371 \text{ см}^{-1}$) приписується розупорядкованій ґратці графіту (край графенового шару, спостерігається внаслідок порушення правила відбору $q \neq 0$, дихаюча мода A_{1g} симетрії шестикратно виродженого ароматичного кільця);

- D2-смуга (1605 ÷ 1616 cm^{-1}) активована структурним розупорядкуванням кристалічної ґратки графіту і спостерігається як крило G смуги (поверхня графенового шару E_{2g} симетрія) [381];
- D3-смуга (1514 ÷ 1551 cm^{-1}) приписується частці аморфного вуглецю, а також органічним молекулам чи функціональним групам [382, 383];
- D4-смуга (1129 ÷ 1253 cm^{-1}) обумовлена розупорядкованістю ґратки графіту (*sp*-гібридизовані вуглецеві ланцюжки та йонні домішки) [383].

Варто відмітити, що на спектрах азотовмісних матеріалів спостерігається зростання інтенсивності смуг D2 та D3, що підтверджує факт присутності гетероатомів Оксигену та Нітрогену на поверхні нанопористого вуглецю. Звідси слідує, що на поверхні НВМ присутні функціональні сполуки, які впливають на емнісні параметри електродів ЕК. Положення і півширина даних смуг для азотовмісних зразків наведені в табл. 10.5.

Таблиця 10.5 – Частотне положення і півширина смуг у спектрах КРС для N-вмісного нанопористого вуглецю

Смуга	Положення піка, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}
G	1580 ÷ 1589	49 ÷ 76
D1	1352 ÷ 1371	127 ÷ 219
D2	1611 ÷ 1616	40 ÷ 50
D3	1514 ÷ 1534	145 ÷ 168
D4	1187 ÷ 1253	223 ÷ 288

Хімічний склад поверхні пористих вуглецевих матеріалів визначає їх каталітичні, адсорбційні та електрохімічні характеристики. Особливо цей фактор слід враховувати при дослідженні ЕК, в яких заряд/розрядні процеси відбуваються на межі розділу електрод || електроліт. Функціональні групи впливають на змочуваність поверхні розчином електроліту. Оскільки мікропори вуглецевих матеріалів повністю не змочуються через наявність в них кристалітів графіту, тому функціональні сполуки здатні покращувати гідрофільні властивості їх

поверхні. Вони локально змінюють електростатичне поле пор, яке підсилює взаємодію з поляризованими молекулами води [384, 385], і тим самим збільшують питому ємність електродів через покращення доступності йонів електроліту до пор і відповідно залучення додаткової поверхні для утворення ПЕШ. Крім того, присутність гетероатомів Оксигену і Нітрогену впливає на електропровідність електродів. Так, О-сполуки, які переважно формуються на краях графітових площин, збільшують бар'єр для переносу електронів, а N-сполуки, які утворюються на гексагональних ґратках, підвищують електропровідність матеріалу. З іншої сторони, вони, беручи участь у йонообмінних процесах, можуть проявляти як кислотні, так і лужні властивості [386], а також впливати на поверхневий заряд і нульовий потенціал вуглецевих частинок у водних електролітах [387]. Сполуки, до складу яких входять О- та N-групи, можуть брати участь в окисно-відновних реакціях, в результаті яких в конденсаторній системі поряд з ємністю подвійного електричного шару має місце і псевдоємнісне накопичення електричного заряду.

Встановлення характеру хімічних зв'язків та їх зміни в структурі пористих вуглецевих матеріалів внаслідок впливу хімічних і термічних чинників здійснювалося методом ІЧ-спектроскопії. Детальний розгляд спектрів поглинання на предмет наявності різного роду поверхневих функціональних комплексів дозволяє встановити причини зміни питомих енергетичних параметрів вуглецевих електродів ЕК. ІЧ-спектри вуглецевих матеріалів характеризуються смугами поглинання в усьому робочому діапазоні, який знаходиться в межах так званої фундаментальної інфрачервоної області ($500 \text{ см}^{-1} \div 4000 \text{ см}^{-1}$), здебільшого без чітко виражених піків поглинання, що свідчить про наявність різного роду поверхневих функціоналів. Кожному типу функціональних груп характерний власний набір смуг поглинання, яким відповідають моди коливання хімічних зв'язків певних атомів. Варто зазначити, що смуга поглинання може вказувати одночасно на різні види хімічних зв'язків або бути результатом накладання спектрів різних типів груп [388]. Тому для аналізу ІЧ-спектрів їх розбивають на

ділянки, які відповідають модам коливання певних хімічних зв'язків. За комбінацією цих зв'язків ідентифікують тип поверхневих функціональних груп.

Спектри зразків НВМ до та після хімічної обробки азотною кислотою отримані на приладі FT-IR Thermo Nicolet у режимі відбиття (рис. 10. 21).

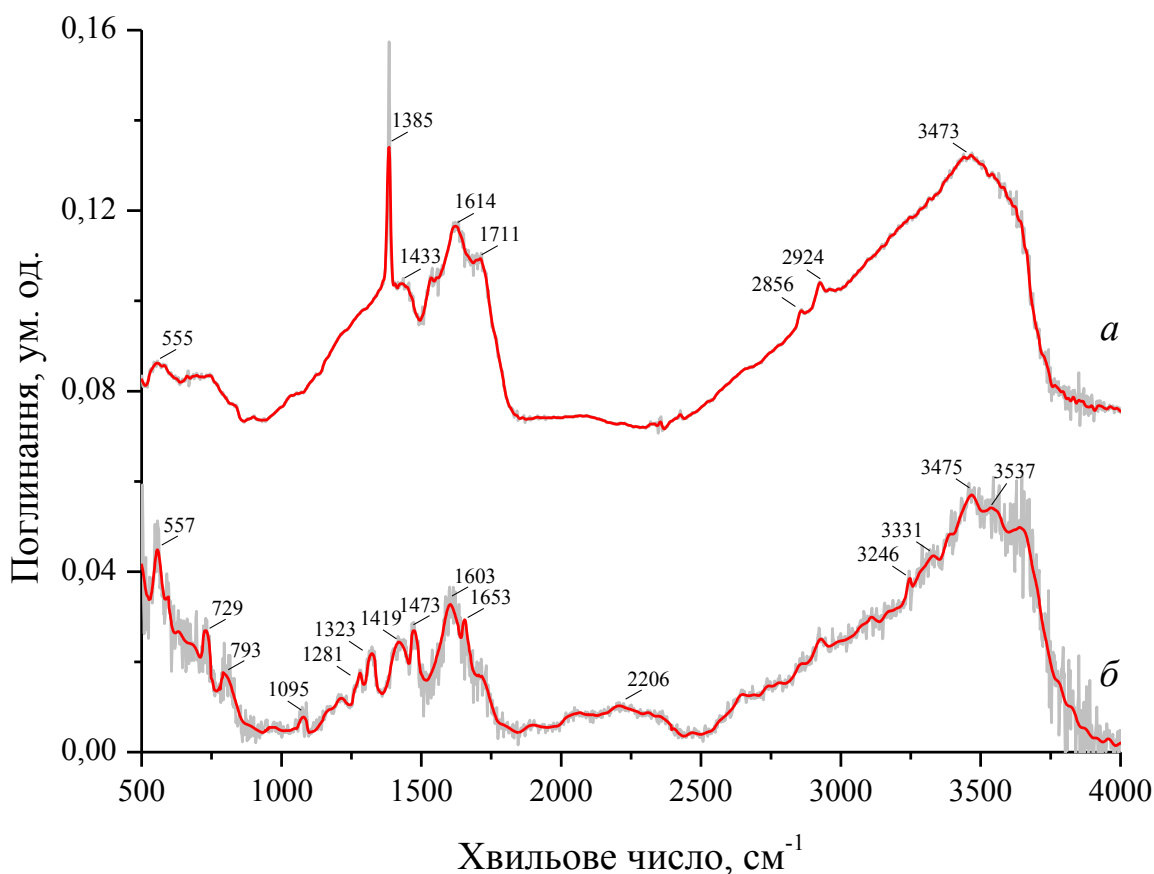


Рисунок 10.21 – ІЧ спектри зразків НВМ (а) і CN-4 (б)

ІЧ-спектр НВМ зміщений відносно ІЧ-спектру зразка CN-4 на 0,073 умовні одиниці. На обох спектрах спостерігається мода поглинання при 555 cm^{-1} , яка відповідає скелетним коливанням атомів Карбону, та широка смуга поглинання 2500 ÷ 3800 cm^{-1} , яку приписують валентним поглинанням О-Н спиртових і фенольних сполук. В результаті цього ідентифікація в цій області значно утрудняється. Смуга поглинання в околі 3475 cm^{-1} відноситься до коливань зв'язку О-Н, що належить фізично адсорбованій воді. На ІЧ спектрі вихідного матеріалу

спостерігаються моди 2856 см^{-1} та 2924 см^{-1} , які приписують асиметричним та симетричним С-Н коливанням у CH_2 групах. Наявність на поверхні НВМ спиртових сполук підтверджується також смугою поглинання при 1385 см^{-1} , яка відповідає деформаційним О-Н коливанням [389]. Присутність алкенів демонструють моди 1433 см^{-1} та 1614 см^{-1} , які відповідно характеризують валентні коливання С-Н зв'язків у CH_2/CH_3 групах та С=С ароматичних кілець. Крім того, на спектрі вихідного матеріалу присутні смуги поглинання в околі 1711 см^{-1} та 2924 см^{-1} , які приписують валентним коливанням зв'язків С=О і С-Н в кетонах [390].

В області $1300 \div 1400\text{ см}^{-1}$ на ІЧ спектрі зразка CN-4 спостерігається зменшення інтенсивності поглинання, що, ймовірно, викликано видаленням атомів оксидних груп в процесах модифікації матеріалу. Натомість, модифікація азотною кислотою викликає появу нових смуг поглинання, які свідчать про формування нових функціональних сполук на поверхні нанопористого вуглецю. Зокрема, деформаційні N-H коливання (729 і 1603 см^{-1}), валентні С-Н (1095 і 2927 см^{-1}) і N-H (смугою поглинання $3220 \div 3550\text{ см}^{-1}$) коливання свідчать про формування амінів [390, 391]. Наявність амідів підтверджують моди валентних N-С=О зв'язків (1281 см^{-1}), складові частот деформаційних N-H і валентних С-Н коливань (1323 см^{-1}), а також мода валентного С=О зв'язку (1653 см^{-1}) [392]. Пік поглинання при 1653 см^{-1} також може вказувати на валентні С=N коливання імінів. Доказом цього може служити смуга поглинання $3200 \div 3400\text{ см}^{-1}$, яка характерна для валентних N-H зв'язків. В області $2200 \div 2250\text{ см}^{-1}$ є незначний максимум, який відповідає ковалентним $\text{C}\equiv\text{N}$ коливанням нітрилів [390]. В області $1400 \div 1630\text{ см}^{-1}$ спостерігаються моди поглинання (1419 , 1473 , 1603 см^{-1}), які відповідають валентним С=С і С=N коливанням [388]. Моди при 729 і 793 см^{-1} характеризують деформаційні С-Н коливання. З вище сказаного можна зробити висновок про утворення піридинів.

Таким чином, в результаті хімічної і термічної модифікацій відбувається видалення поверхневих функціональних сполук Оксигену

з поверхні НВМ і формування гетероатомів Нітрогену: амінів, амідів, імінів, нітрилів та піридинів.

§ 10.5. Вплив модифікації поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу оксидами металів на ємнісні та кінетичні властивості ЕК

Відомо, що накопичення енергії в електрохімічних конденсаторах здійснюється як шляхом електростатичного заряд-розряду подвійного електричного шару, що реалізується в електродах із нанопористого вуглецю, так і внаслідок швидких оборотних фарадеївських реакцій, які, як правило, мають місце при використанні оксидів рутенію і іридію. Проте вуглецеві матеріали з великою питомою площею поверхні не дозволяють отримати високі значення питомої потужності і енергоємності. Тому перспективним видається поєднання модифікації наявних матеріалів електродів шляхом термічної та хімічної обробки із впровадженням металів і їх оксидів на поверхню пористого вуглецю, з метою покращення його електрохімічних властивостей. Для цього було використано метод осадження, який полягає в наступному. Наважку N-вмісного НВМ змішували з водним розчином ферум нітрату і аміачною водою, в результаті чого на поверхні формуються сполуки ферум гідроксиду. Висушений продукт піддавали термічній обробці при $T = 673 \pm 10$ К в атмосфері повітря для утворення на поверхні азотовмісного НВМ ферум оксиду.

Для детального аналізу фізико-хімічних процесів, які протікають на межі розділу вуглецевий електрод || електроліт використовувався метод спектроскопії електрохімічного імпедансу (СЕІ). Базовим критерієм при виборі ЕЕС є цілісний фізичний зміст всіх її структурних елементів при умові оптимальної апроксимації експериментальних годографів імпедансу. Розрахунок параметрів здійснювався шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми ZView-2 (коефіцієнт Крамерса-Кронінга при цьому не

перевищує 10^{-4} , відмінність експериментальних і модельних кривих не перевищує 10%).

Форма діаграм Найквіста схожа між собою для вуглецевих електродів з різним вмістом феруму (рис. 10.22). Всі годографи імпедансу віддалені від початку координат, що моделюється частотно-незалежним опором. Імпедансний спектр у високочастотному діапазоні представляє деформоване півколо невеликого радіусу, що, ймовірно, відповідає бар'єру при перенесенні заряду з струмопровідних елементів системи в нанопористий вуглець [392]. В області середніх частот спостерігається дуга, яка свідчить про механізм псевдоємнісного накопичення заряду. Швидкі оборотні фарадеївські реакції протікають паралельно з емнісним накопиченням заряду, вимагають додаткових затрат енергії на утворення хімічних зв'язків. В низькочастотному діапазоні у всіх випадках на спектрі присутня лінійна ділянка, яка проходить під різними кутами і ототожнюється з накопиченням заряду подвійним електричним шаром. Кут нахилу кривої зростає зі вмістом феруму, що свідчить про домінування дифузійних обмежень над кінетичними.

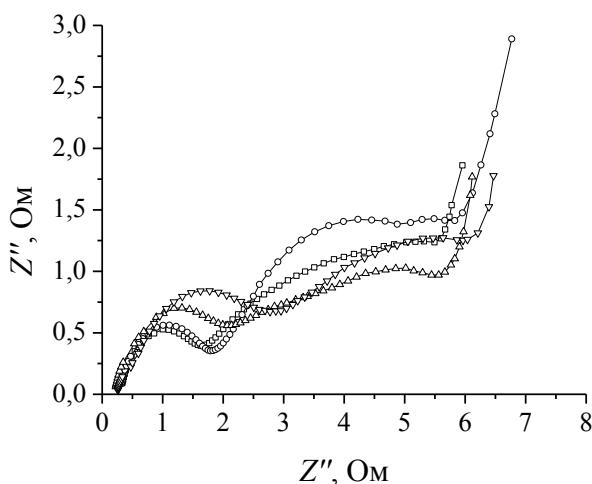


Рисунок 10.22 – Діаграми Найквіста для вуглецевих електродів з різним вмістом феруму: \square – 0,5; \circ – 1; Δ – 2 та ∇ – 5 мас. %

На основі наведених вище міркувань для наближення експериментальних кривих (рис. 10.22), які описують процеси

псевдоємнісного накопичення електричної енергії, запропоновано ЕЕС, яка подана на рис. 10.23.

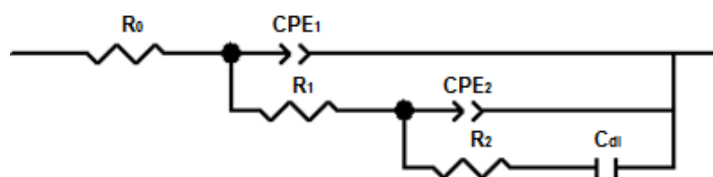


Рисунок 10.23 – ЕЕС для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для допованих ферум оксидом вуглецевих електродів

На даній схемі параметр R_0 враховує опір електроліту, підвідних контактів та проводів. Наступні елементи схеми відповідають за дифузійні процеси накопичення електричних зарядів в порах вуглецевого матеріалу на межі розділу електрод || електроліт. Так, ланка $CPE_1 || R_1$ описує процеси переносення заряду на границі контакту електроліту з електродом, які викликані фрактальною структурою матеріалу електрода. Ланка $CPE_2 || R_2 - C_{dl}$ відповідає за дифузійні процеси, викликані фарадеївськими реакціями в транспортних порах та кінетичні процеси формування ПЕШ в мікропорах, де R_1 та R_2 – фарадеївський та поляризаційний опори відповідно, а C_{dl} – ємність заряду, розташованого на межі розділу (для даного випадку їх можна вважати ємностями ПЕШ). Використання запропонованої моделі ЕЕС дозволило достатньо добре наблизити експериментальний спектр до розрахункового та отримати значення параметрів даної схеми (табл. 10.6).

Таблиця 10.6 – Параметри ЕЕС псевдоконденсатора при потенціалі розімкненого кола

Зразок	R_0 , Ом	CPE_1-T , мФ	CPE_1-P	R_1 , Ом	CPE_2-T , Ом	CPE_2-P	R_2 , Ом	C_{dl} , Ф
CFe-0,5	0,329	0,454	0,929	1,092	0,164	0,458	5,896	8,866
CFe-1	0,314	0,590	0,895	1,287	0,209	0,580	5,253	8,256
CFe-2	0,265	0,511	0,873	1,845	0,119	0,324	7,885	7,694
CFe-5	0,272	0,411	0,732	2,226	0,203	0,458	8,147	5,031

При моделюванні діаграм Найквіста до ЕЕС були включені елементи постійної фази CPE , імпеданс яких визначається рівністю $Z_{CPE} = CPE_T j\omega^{-CPE_P}$, де параметр CPE_P враховує фазове відхилення та, відповідно, тип модельованого процесу. Коли значення CPE_P наближається до 1, даний елемент характеризує ємнісну поведінку системи, а при $CPE_P \sim 0,5$ – дифузійну. Слід відмітити, що фізичний зміст елемента CPE на даний час все ще залишається не до кінця визначеним. У загальному вигляді його розглядають як результат дифузії до нерівномірно доступної поверхні, якій формально приписується дробова розмірність [394], або як накопичення заряду безпосередньо на цій поверхні. В такому випадку одержуємо нерівномірно розподілену ємність, яку часто пов'язують з шорсткістю поверхні матеріалу [395].

На підставі вище зазначеного та аналізу даних моделювання (табл. 10.6) можна стверджувати, що CPE_1 – це елемент постійної фази ємнісного типу, який описує просторову розподілену ємність вуглецевої матриці (CPE_1-P наближається до 1). Значення елемента R_1 зростає при збільшенні вмісту феруму і, навпаки, значення параметра CPE_1-P зменшується з 0,9 до 0,7 при його збільшенні. Даний факт, ймовірно, викликаний зменшенням, по-перше, активної площі поверхні, яка бере участь у формуванні ПЕШ, а по-друге, зменшенням електропровідності вуглецевого електрода. Істотними змінами характеризується параметр CPE_2 . За даними табл. 10.6 його можна віднести до елемента постійної фази дифузійного типу. Він відповідає за дифузії носіїв заряду, яка зумовлена швидкими оборотними фарадеївськими реакціями.

Особливості структури та морфології отриманих вуглецевих електродів знайшли своє відображення в характері зміни параметрів ЕЕС при варіюванні електродного потенціалу. На прикладі зразка СFe-1 отримані діаграми Найквіста при різних потенціалах робочого електрода (рис. 10.24).

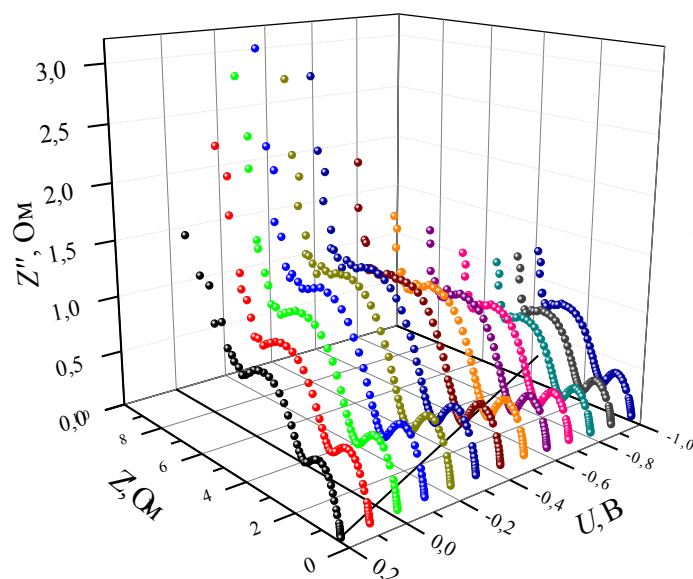


Рисунок 10.24 – Діаграми Найквіста при різних електродних потенціалах для CFe-1

Таблиця 10.7 – Параметри ЕЕС, отримані моделюванням годографів імпедансу для зразка CFe-1 при різних електродних потенціалах

$E, \text{ В}$	$R_0, \text{ Ом}$	$CPE_{1-T}, \text{ мФ}$	CPE_{1-P}	$R_1, \text{ Ом}$	$CPE_{2-T}, \text{ Ом}$	CPE_{2-P}	$R_2, \text{ Ом}$	$C_{dl}, \text{ Ф}$
0,2	0,302	2,608	0,859	1,057	0,215	0,462	5,848	11,570
0,1	0,305	1,794	0,856	1,229	0,173	0,534	5,194	5,612
0	0,309	1,072	0,875	1,331	0,149	0,572	5,367	4,723
-0,1	0,313	0,704	0,894	1,365	0,149	0,577	5,739	4,837
-0,2	0,314	0,598	0,896	1,375	0,160	0,583	5,828	5,611
-0,3	0,314	0,598	0,896	1,375	0,160	0,583	5,828	5,611
-0,4	0,314	0,590	0,895	1,287	0,209	0,580	5,253	8,256
-0,5	0,313	0,703	0,885	1,227	0,236	0,585	4,718	10,19
-0,6	0,313	0,881	0,878	1,160	0,266	0,593	4,208	11,30
-0,7	0,311	1,234	0,863	1,088	0,298	0,600	3,666	12,87
-0,8	0,308	1,933	0,846	1,017	0,329	0,607	3,112	13,22
-0,9	0,308	1,933	0,846	1,017	0,329	0,607	3,112	13,22
-1	0,308	1,933	0,846	1,017	0,329	0,607	3,112	13,22

Годографи імпедансу електрода мають добре виражені дві дуги півкола в діапазоні високих та середніх частот, які можна відповідно приписати процесам переносу йонів до границі розділу двох фаз і псевдоємнісного накопичення електричного заряду. Проаналізувавши дані (табл. 10.7), які отримані шляхом моделювання ЕЕС (рис. 10.23), можна стверджувати, що опори R_0 і R_1 практично не залежать від прикладеного потенціалу. Поведінка елемента C аналогічна до зміни електродного потенціалу, причому його значення різко зростає при потенціалах $-0,4$ В та $-0,8$ В. При потенціалі $-0,3$ В спостерігається зростання середньочастотної дуги, що викликано протіканням фарадеївської реакції: Fe_3O_4 переходить в FeOOH [396]. Як наслідок при подальшому зростанні потенціалу носії заряду, які сформувались в процесі заряду, намагаються потрапити до границі розділу двох фаз. Аналогічно, при потенціалі $-0,7$ В відбувається ще одна реакція: FeOOH переходить в FeO_2 , в результаті чого вивільняється електрон [396]. Це в свою чергу збільшує електронегативність матеріалу, таким чином покращуючи доступність йонів K^+ до поверхні електрода. При наступному зростанню потенціалу ємність досягає свого максимального значення.

Таким чином, характер потенціальної залежності параметрів ЕЕС, який визначає поведінку вуглецевого електрода модифікованого ферум оксидом, залежить від його частки та площі поверхні матеріалу, залученої до електростатичного акумулювання електричної енергії.

На рис. 10.25 подані циклічні вольтамперограми N-вмісного НВМ з різним вмістом феруму (швидкість сканування 1 мВ/с), отримані за допомогою трьохелектродної комірки відносно хлорсрібного електрода порівняння. Отримання циклічних вольтамперограм вуглецевих електродів дало можливість розрахувати його питому ємність відносно хлор-срібного електрода порівняння за формулою

$$C_{\text{пит}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{s m}, \quad (10.11)$$

де ΔI – різниця струмів анодної і катодної віток вольтамперограми, s – швидкість сканування, m – активна маса електрода. Розраховані

значення питомої ємності наведені в табл. 10.8. Циклічні вольтамперограми характеризуються симетричністю, яка свідчить про оборотну електрохімічну поведінку сформованих комірок. Крім того, на потенціодинамічних кривих можна побачити піки, які викликані протіканням швидких редокс реакцій.

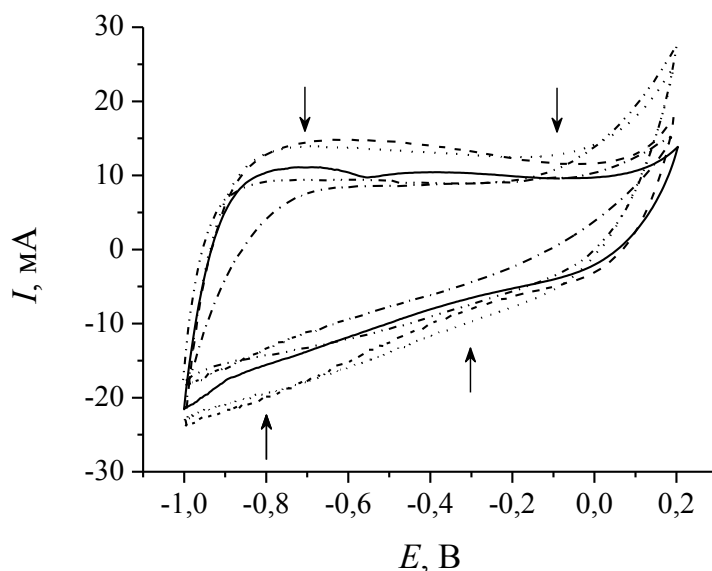


Рисунок 10.25 – Циклічні вольтамперограми N-вмісного НВМ з різним вмістом феруму (швидкість сканування 1 мВ/с):
 — 0,5; - - - 1, - · - · 2, ····· 5 мас.%

Як видно з табл. 10.8 зі збільшенням відсоткового вмісту феруму ємність залізомодифікованих НВМ зростає і досягає максимального значення 260 Ф/г при вмісті феруму на рівні 1 %, що зумовлено поєднанням ємності ПЕШ на межі розділу вуглецевий електрод || електроліт і псевдо ємністю, обумовленою наявністю ферум оксиду. Подальше збільшення кількості допованої частки зменшує величину питомої ємності через надлишкове покриття поверхні нанопористого вуглецю ферум оксидом. Таким чином, зменшення ємності ПЕШ спричинено обмеження поверхні НВМ ферум оксидом.

Таблиця 10.8 – Ємнісні характеристики залізовмісних зразків

Зразок	Питома ємність		Ефективність, %
	зарядна	розрядна	
СKN-4	196,3	165,6	84,4
СFe-0,5	170,8	169,9	99,5
СFe-1	273,3	259,4	94,9
СFe-2	210,8	197,4	93,7
СFe-5	134,4	129,6	96,5

На рис. 10.25 для зразка СFe-0,5 помітно два анодні і два катодні піки, які викликані окисно-відновними реакціями. Спочатку Fe_3O_4 перетворюється на $FeOOH$, а потім $FeOOH$ переходить до $FeO_2 \cdot FeOOH$ і FeO_2 , які оборотно перетворюється відповідно до Fe_3O_4 і $FeOOH$ [396]. Як видно з табл. 10.8, осадження феруму збільшує ємність нанопористого вуглецевого електрода, а вміст феруму на рівні 1% забезпечує максимальні значення питомої енергоємності (260 Ф/г). Слід відмітити, що при збільшенні вмісту ферум оксиду спостерігається зменшення інтенсивності піків при потенціалах -0,3 В та -0,7 В. Це свідчить про домінування процесів електростатичного акумулювання електричної енергії.

На підставі отриманих результатів були проведені потенціодинамічні дослідження зразків з осадженими металами нікелю, феруму та кобальту при масовому вмісті 1%, швидкість сканування становила 1 мВ/с (рис. 10.26).

Виділити піки редокс реакцій на вольтамперограмах зразків з оксидами нікелю та кобальту не вдається, що зумовлено великими значеннями ємності ПЕШ [349].

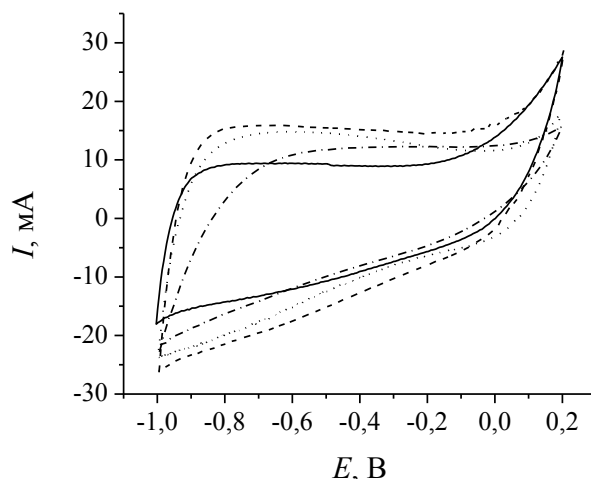


Рисунок 10.26 – Циклічні вольтамперограми металовмісних НВМ:
 — CNi-1; - - - CFe-1, ····· CCo-1, -·-·- НВМ

Гальваностатичні вимірювання комірок, електроди яких формували на основі НВМ з різними оксидами металів, показали майже симетричну поведінку заряд/розрядних процесів (рис. 10.27). Незначне відхилення симетрії заряд/розрядних кривих спостерігається для зразка CFe-1, який показав найбільше значення питомої ємності 260 Ф/г. Отриманий результат цілком узгоджується з даними циклічної вольтамперометрії (табл. 10.8). Варто зазначити, що такі вуглецеві електроди демонструють більші значення ємності, ніж N-вмісний НВМ (табл. 10.9).

Таблиця 10.9 – Питомі ємності металовмісних НВМ

Зразок	СКН-4	ССо-1	СFe-1	CNi-1
$C_{\text{пит}}, \text{Ф/г}$	165,6	195,6	259,4	201,5

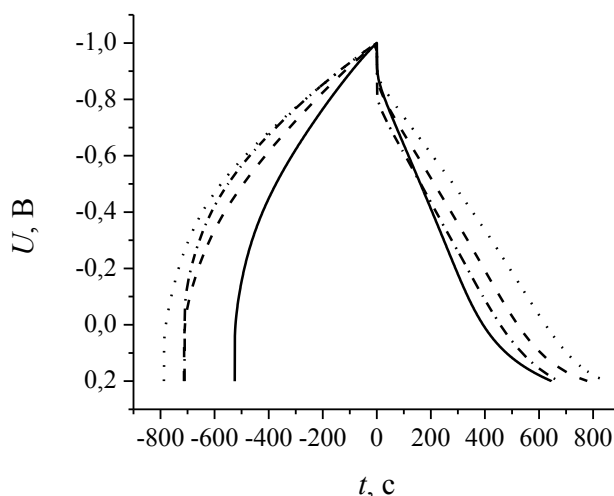


Рисунок 10.27 – Хронопотенціограми для зразків
 — СКН-4; - - - CNi-1, -·-·- CFe-1, ····· CCo-1

Крім того, на заряд/розрядних кривих досліджуваних матеріалів можна виявити дві області з різним нахилом: перша – від -1 до -0,3 В і друга – від -0,3 до 0,2 В (рис. 10.27). Згідно [397], окремі поверхнево-активні речовини можуть сприяти адсорбції або аніонів, або катіонів, чи обох разом за рахунок електростатичних сил і специфічної хімічної абсорбції. В першій області переважає процес електростатичного заряд/розряду ПЕШ; в другій області є помітний вплив швидких оборотних фарадеївських процесів на акумулювання електричної енергії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кузнецов В., Панькина О., Мачковская Н. [и др.]. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство // Компоненты и технологии. 2005. № 6. С. 98–102.
2. Коровин Н. В., Скундин А. М. Химические источники тока. Справочник. М.: Издательство МЭИ. 2003. 740 с.
3. Héctor D. Abruña, Yasuyuki Kiya, Jay C. Henderson. Electrical Energy Storage: Batteries and electrochemical capacitors // Physics Today. 2008. Vol. 61, № 12. P. 43–47.
4. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers. 1999. 698 p.
5. Seredinand V. V., Finkelman R. B. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types // International Journal of Coal Geology. 2008. Vol. 76. P. 253–289.
6. Далахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов (пер. с англ. А. Н. Фрумкин). М.: Мир. 1967. 354 с.
7. Львов А. Л. Химические источники тока // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 4. С. 45–49.
8. Миронюк І. Ф., Челядин В. Л. Електродні матеріали сучасних літєвих та літіййонних джерел електричної енергії (огляд) // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. 2010. Вип. ІХ. С. 8–21.
9. Chung D. D. L. Review. Exfoliation of graphite // J.Mater.Sci. 1987. Vol. 22. P. 4190–4198.
10. Сорокина Н. Е., Никольская И. В., Ионон С. Г., Авдеев В.В. Обзоры. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Изв. Академии наук, сер. хим. 2005. Т. 54, № 8. С. 1699–1716.
11. Inagaki M., Kang F., Toyoda M. Exfoliation of graphite via intercalation compounds // Chemistry and physics of Carbon. 2004. Vol. 29. P. 1–69.

12. Bhandavat R., David L. and Singh G. Synthesis of Surface-Functionalized WS₂ Nanosheets and Performance as Li-Ion Battery Anodes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3. P. 1523–1530.
13. Frazer E. J., Phang S. Titanium disulphide as a cathode material in lithium batteries – A review // *Journal of Power Sources.* 1981. Vol. 6. P. 307–317.
14. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справочник, 2 изд. М.: Металлургия. 1976. 560 с.
15. Пронин И. И., Гомоюнова М. В., Валдайцев Д. А., Фараджаев Н. С. Начальные стадии интеркаляции монокристаллов 1Т-TiS₂ (0001) калием // *Физика твердого тела.* 2001. Т. 43, вып. 9. С. 1715–1720.
16. Julien C. M. Lithium intercalated compounds. Charge transfer and related properties // *Materials Science and Engineering.* 2003. R 40. P. 47–102.
17. Whittingham M. S. Lithium batteries and cathode materials // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. P. 4271–4301.
18. Brandt K., Laman F. C. Reproducibility and reliability of rechargeable lithium/molybdenum disulfide batteries // *Journal of Power Sources.* 1989. Vol. 25, № 4. P. 265–276.
19. Gamble F. R., Osiecki J. H., Cais M. [and other]. Intercalation Complexes of lewis bases and layered sulfides: A large class of new superconductors // *Science.* 1971. Vol. 174. P. 493–501.
20. Dines M. B. Lithium intercalation via butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides // *Mater. Res. Bull.* 1975. Vol. 10, № 4. P. 287–291.
21. Benavente E., Santa Ana M. A., Mendiza'bal F., Gonza'lez G. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide // *Coordination Chemistry Reviews.* 2002. Vol. 224. P. 87–109.
22. Santa Ana M. A., Sa'nchez V., Gonza'lez G. Temperature effects on the diffusion of lithium in MoS₂ // *Electrochim. Acta.* 1995. Vol. 40. P. 1773–1775.

23. Whittingham M. S. Lithium incorporation in crystalline and amorphous chalcogenides: thermodynamics, mechanism and structure // *Journal of Electrochemical Society*. 1976. Vol. 123. P. 315–320.
24. Stephenson T., Li Z., Olsen B. and Mitlin D. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites // *Energy Environ.Sci.* 2014. Vol. 7. P. 209–231.
25. Py M. A., Haerin R. R. Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS₂ and related compounds // *Can. J. Phys.* 1983. Vol. 61. P. 76–84.
26. Peter j. Mulhe. Lithium intercalation in crystalline lithium // *Can. J. Phys.* 1989. Vol. 67. P. 1049–1052.
27. Meng Wang, Guangda Li, Huayun Xu [et al.] Enhanced lithium storage performances of hierarchical hollow MoS₂ nanoparticles assembled from nanosheets // *American Chemical Society Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5. P. 1003–1008.
28. Шийко Л. О., Коцюбинський В. О., Будзуляк І. М. [та ін.]. Гідротермальний синтез 3D наночасток дисульфід молібдену/вуглець // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 2. С. 373–378.
29. Wang Shiquan, Li Guohua, Du Guodong [and other]. Hydrothermal Synthesis of Molybdenum Disulfide for Lithium Ion Battery Applications // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2010. Vol.18, № 6. P. 910–913.
30. Helen Annal Therese, Jixue Li, Ute Kolb, Wolfgang Tremel. Facile large scale synthesis of WS₂ nanotubes from WO₃ nanorods prepared by a hydrothermal route // *Solid State Sciences*. 2005. Vol. 7. P. 67–72.
31. McEwen RS. Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides // *J. Phys. Chem.* 1971. Vol. 75. P. 1782–1789.
32. P. Oliva, J. Leonardi, JF. Laurent [et al.]. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides // *J. Power Sour.* 1982. Vol. 8. P. 229–255.
33. Hall DS., Lockwood DJ., Poirier S. [et al.]. Raman and Infrared spectroscopy of α and β phases of thin nickel hydroxide films

- electrochemically formed on nickel // *J. Phys. Chem. A*. 2012. Vol. 116. P. 6771–6784.
34. McBreen J. Nickel Hydroxides. In *Handbook of battery materials* // 2nd edn. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011. P. 149–168.
 35. Zhong J. H., Wang A. L., Li G. R. [et al.]. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$ composite mesoporous nanosheet networks as a promising electrode for supercapacitor applications // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 5656–5665.
 36. Park J. H., Kim S. W., Park O. O., Ko J. M. Improved asymmetric electrochemical capacitor using Zn-Co co-doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive electrode material // *Applied Physics A*. 2006. Vol. 82. P. 593–599.
 37. Brezesinski T., Wang J., Tolbert S.H., Dunn B. Ordered mesoporous $\alpha\text{-MoO}_3$ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors // *Nature Mater.* 2010. Vol. 9. P. 146–151.
 38. Ming Zhang, Qun Hui, Xiao-Jie Lou [et al.]. Dehydroxylation, proton migration, and structural changes in heated talc: An infrared spectroscopic study // *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91, Issue 5-6. P. 816–825.
 39. Xing-Ping Zhou, Xiao-Lin Xie, Zhong-Zhen Yu, Yiu-Wing Mai. Intercalated structure of polypropylene/in situ polymerization-modified talc composites via melt compounding // *Polymer*. 2007. Vol. 48, Issue 12. P. 3555–3564.
 40. Ferrage Eric, Seine Grégory, Gaillot Anne-Claire [et al.]. Structure of the {001} talc surface as seen by atomic force microscopy comparison with X-ray and electron diffraction results // *European Journal of Mineralogy*. 2006. Vol. 18, Issue 4. P. 483–491.
 41. Войтович С. А., Григорчак І. І., Аксіментьєва О. І., Міцов М. М. Формування гетерофазних наноструктур на основі селеніду індію, їх фізичні властивості та можливості практичного застосування // *Фізична інженерія поверхні*. 2007. Т.5, № 3-4. С. 222–227.
 42. Huang S. Y., Kavan L., Exnar I. [et. al.]. Rocking chair lithium battery based on nanocrystalline TiO_2 (anatase) // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142. P. L142–L144.

43. Kanamura K., Yuasa K., Takehara Z. Diffusion of lithium in the TiO_2 cathode of a lithium battery // *J. Power Sources*. 1987. Vol. 20. P. 127–134.
44. Миронюк І. Ф., Лобанов В. В., Остафійчук Б. К. [та ін.]. Електронна структура та властивості діоксиду титану, інтеркальованого металевим літієм // *Фізика і хімія твердого тіла*. 2001. Т. 2, № 3. С. 493–499.
45. Strelchuk V. V., Budzulyak S. I., Yablou L. S. [et al.]. Raman spectroscopy of the laser irradiated titanium dioxide // *Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics*. 2010. V.13, № 3. P. 309–313.
46. Сегін М. Я., Будзуляк І. М., Яблонь Л. С. [та ін.]. Зміна структури нанодисперсного TiO_2 в полі дії лазерного випромінювання // *Фізична інженерія поверхні*. 2010. Т. 8, № 3. С. 222–227.
47. Payne M. C., Teter M. P., Arias T. A., Joannopoulos J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // *Rev. Mod. Phys.* 1992. Vol. 64, № 4. P. 1045–1097.
48. Jianga C., Weib M., Qib Z. [at al.]. Particle size dependence of the lithium storage capability and high rate performance of nanocrystalline anatase TiO_2 electrode // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 166, № 1. P. 239–243.
49. Ivanovskaya V. V., Enyashim A. N., Ivanovskii A. L. Electronic structure of fullerene-like molecules based on TiO_2 , SnO_2 and SnS_2 // *Brief communications*. 2004. P. 151–155.
50. Ohzuku T., Kodama T., Hirai T. Electrochemistry of anatase titanium dioxide in lithium non-aqueous cells // *J. Power Sources*. 1985. Vol. 14. P. 153–166.
51. Songa B., Liub S., Jianc J. [at al.]. Electrochemical properties of TiO_2 hollow microspheres from a template-free and green wet-chemical route // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 180, № 2. P. 869–874.
52. Зобенкова В. А., Чуриков А. В. Интеркаляция лития в диоксид титана: Исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами // *Электрохимическая энергетика*. 2004. Т. 4, № 1. С. 29–35.

53. Апостолова Р. Д., Шапа Н. Н., Шембель Е. М., Мельников Б. И. Исследование диоксида титана, синтезированного эмульсионным методом, в литиевых источниках тока // Журн. прикл. хим. 2002. Т. 75, вып. 3. С. 428–432.
54. Мельников Б. И., Солонуха А. В., Шапа Н. Н. Получение ультрамикродисперсных частиц диоксида титана эмульсионным способом // Вопр. химии и хим. технологии. 2000. № 3. С. 19–21.
55. Lan Y., Gao X. P., Zhu H. Y. [at al.]. Titanate Nanotubes and Nanorods Prepared from Rutile Powder // Advanced Functional Materials. 2005. Vol. 15, № 8. P. 1310–1318.
56. Сегін М. Я., Остафійчук Б. К., Будзуляк І. М. Кінетичні характеристики процесу електрохімічної інтеркаляції Li^+ в лазерно опромінений TiO_2 // Східно-європейський журнал передових технологій. 2010. Т. 47, № 5. С. 4–8.
57. Морущко О. В., Сегін М. Я., Будзуляк І. М. Термічна модифікація TiO_2 : вплив на структуру та параметри інтеркаляційного струмоутворення // Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника. Серія: “Хімія”. 2012. Вип. XVI. С. 102–106.
58. Остафійчук Б. К., Будзуляк І. М., Яблонь Л. С. Влияние лазерного облучения на электрохимическую активность TiO_2 // Электрохимическая энергетика. 2010. Т. 10, № 3. С. 116–121.
59. Sehin Myhailo, Budzulyak Ivan, Yablon Lyubov, Morushko Olga Thermodynamic Parameters of the Intercalation Reaction in Thermal and Laser Modified Nanodispersed Anatase // Journal of Materials Science and Engineering B. 2013. Vol. 3, № 4. P. 244–246.
60. Яблонь Л. С., Морущко О. В., Сегін М. Я. Термодинаміка та кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення в термічно та лазерно модифікованому нанодисперсному TiO_2 // Фізика і хімія твердого тіла. 2012. Т. 13, № 2. С. 521–527.
61. Сегін М. Я., Будзуляк І. М., Яблонь Л. С. Зміна структури нанодисперсного TiO_2 в полі дії лазерного випромінювання // Фізична інженерія поверхні. 2010. Т. 8, № 3. С. 222–227.

62. Остафійчук Б. К., Сегін М. Я., Яблонь Л. С. Структурні зміни нанодисперсного TiO_2 внаслідок лазерного опромінення // Фізика і хімія твердого тіла. 2009. Т. 10, № 4. С. 773–776.
63. Будзуляк І. М., Сегін М. Я., Яблонь Л. С., Морущко О. В. Спосіб покращення властивостей катодного матеріалу для літійового електрохімічного джерела струму : патент № 77198 (Україна), (51) МПК H01M 4/008. № 77198 ; заявл. 03.05.2012 ; опубл. 11.02.2013, Бюл. № 3.
64. Thompson A. G. Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides // Phys. B + C. 1980. Vol. 99B, № 1–4. P. 100 – 105.
65. Миронюк І. Ф., Лобанов В. В., Остафійчук Б. К. Про можливість проникнення літію у структурні канали кристалічних модифікацій диоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. 2001. Т. 2, № 4. С. 653–659.
66. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 10834–10843.
67. Huo Q., Margolese D. I., Stucky G. D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. P. 1147–1160.
68. Ryoo R., Jun S. Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 using salt effects during the crystallization process // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101 № 3. P. 317–320.
69. Lindlar B., Kogelbauer A., Prins R. Chemical, structural, and catalytic characteristics of Al-MCM-41 prepared by pH-controlled synthesis // Micropor. Mesopor. Mater. 2000. Vol. 38. 167–176.
70. Кирик С. Д., Парфенов В. А. Гидротермальна устійчивість мезоструктурованного силіката МСМ-41 с точки зрення траекторії его формирования // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2014. Vol. 1. P. 50–72.
71. Taguchi A., Schuth F. Ordered mesoporous materials in catalysis // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. Vol. 77. P. 1–45.

72. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Kresge C.T. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature*. 1992. Vol. 359. P. 710–712.
73. Матулка Д. В., Григорчак І. І., Лукіянець Б. А. Молекулярне розпізнавання і термодинамічні особливості Li⁺-інтеркаляційного струмоутворення у супрамолекулярних ансамблях ієрархічної архітектури МСМ-41<crow> // Вісник національного університету «Львівська політехніка», Електроніка. 2012. № 734. С. 59–66.
74. Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 1774–1785.
75. Frackowiak E., Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitor // *Carbon*. 2001. Vol. 39, Issue 6 P. 937–950.
76. Pech D., Brunet M., Durou H. Ultrahigh-power micrometer-sized supercapacitors based on onion-like carbon // *Nature Nanotechnol.* 2010. Vol. 5. P. 651–654.
77. Frackowiak E., Béguin F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 1775–1787.
78. Lota G., Fic K., Frackowiak E. Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications // *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4. P. 1592–1605.
79. Wallace M., Cychosz K. A., Thommes M. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene // *Science*. 2011. Vol. 332. P. 1537–1541.
80. Huang Y., Liang J., Chen Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors // *Small*. 2012. Vol. 8. P. 1805–1834.
81. Presser V., Heon M., Gogotsi Y. Carbide-derived carbons-from porous networks to nanotubes and graphene // *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21. P. 810–833.
82. . Hu Y.-S, Adelhelm P., Smarsly B. M. Synthesis of Hierarchically Porous Carbon Monoliths with Highly Ordered Microstructure and Their Application in Rechargeable Lithium Batteries with High-Rate

- Capability // *Advanced Functional Materials*. 2007. Vol. 17, Issue 12. P. 1873–1878.
83. Li H. Q., Liu R. L., Zhao D. Y., Xia Y. Y. Electrochemical properties of an ordered mesoporous carbon prepared by direct tri-constituent co-assembly // *Carbon*. 2007. Vol. 45, Issue 13. P. 2628–2635.
84. Рачій Б. І. Електропровідність нанопористого вуглецю в електрохімічних системах накопичення енергії: матеріали ІХ Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: ХІ міжнародна конференція МКФТТПН-ХІ*. 2007. Т. 2. С. 244.
85. Biniak S., Swiatkowski A., Pakula M., Radovic L. R. Chemistry and physics of carbon // New York: Marcel Dekker. 2001. Vol. 27. P. 125.
86. Leon y Leon C. A., Radovic L. R. Chemistry and physics of carbon // New York: Marcel Dekker. 1994. Vol. 24. P.213.
87. Mrozowski S. Studies of carbon powders under compression // In: *Proceedings 3rd Carbon Conference, (Buffalo, USA, 1957)*. 1957. P. 495.
88. Holm R. *Electrical contacts*. Stockholm : H Geben. 1976. 150 p.
89. Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S. Electrical conductivity of thermal carbon blacks. Influence of surface chemistry // *Carbon*. 2001. Vol. 39, Issue 8. P. 1147–1158.
90. Noda T., Kato H., Takasu T. The electrical resistivity of carbon black under compression // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1966. Vol. 39. P. 829–33.
91. Стельмах О. І., Мацуй Л. Ю., Вовченко Л. Л. Електроопір композиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту // *ФХТТ*. 2007. Том 8, № 2. С.408–413.
92. Oluwatosin Emmanuel Bankole, Chunxia Gong, Lixu Lei. Electrochemical performance of recycled $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ reacted with molybdenite in lithium-ion battery // *International Journal of Materials and Chemistry*. 2013. Vol. 3, № 5. P. 85–90.
93. Chaofeng Zhang, Zhiyu Wang, Zai-Ping Guo and Xiong Wen (David) Lo Synthesis of MoS_2 -C one-dimensional nanostructures with improved lithium storage properties // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Just

94. Wang Faxing, Xiao Shiyang, Hou Yuyang. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors // The Royal Society of Chemistry. 2013. Vol. 3. P.13059–13084.
95. Hu J., Ramadan A., Luo F. One-step molybdate ion assisted electrochemical synthesis of α - MoO_3 -decorated graphene sheets and its potential applications // J Mater Chem. 2011. Vol. 21. P. 15009–15014.
96. Tao T., Chen Q. Y., Hu H. P., Chen Y. MoO_3 nanoparticles distributed uniformly in carbon matrix for supercapacitor applications // Mater. Lett. 2012. Vol. 66. P. 102.
97. Kang Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-based rechargeable batteries // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 4303–4417.
98. Потапенко О. В., Діамант В. А., Глоба Н. І., Присяжний В. Д. Фізико-хімічні характеристики електролітів для літєвих акумуляторів на основі біс(оксалато)борату літію // Доповіді Національної академії наук України. 2009. № 10. С. 150–154.
99. Ue M., Ida K., Mori S. Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary ammonium salts for electrical double-layer capacitor // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141. P. 2989–2996.
100. Endo M., Takeda T., Kim Y. J. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons // Carbon science. 2001. Vol. 1, № 3-4. P. 117–128.
101. Мерена Р. І., Будзуляк І. М., Мандзюк В. І., Лісовський Р. П., Рачій Б. І., Іванічок Н. Я. Вплив виду електроліту на питому ємність електрохімічних конденсаторів // Фізика і хімія твердого тіла. 2011. Т. 12, № 1. С. 236–243.
102. Будзуляк І. М., Рачій Б. І., Іванічок Н. Я., Кузишин М. М., Мандзюк В. І., Мерена Р. І., Лісовський Р. П., Гамарник А. М. Вплив структурних характеристик нанопористого вуглецевого матеріалу на електрохімічні властивості конденсаторних систем типу $\text{C}/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{C}$ // Фізика і хімія твердого тіла. 2011. Т. 12, № 4. С. 944–948.

103. Svanberg C., Bergman R., Borjesson L., Jacobsson P. Diffusion of solvent/salt and segmental relaxation in polymer gel electrolytes // *Electrochimica Acta*. 2001. Vol. 46. P. 1447–1451.
104. Renard I., Li H., Marsan B. Ionic properties of non-aqueous liquid and PVDF-based gel electrolytes containing a cesium thiolate/disulfide redox couple // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48. P. 831–844.
105. Кедринский И. А., Трофимов Н. В., Чудинов Е. А., Трофимов В. В. Способ приготовления гелевого электролита для литий-ионного аккумулятора : патент № 2009134246/07, 2414777 (Рос. Федерация) ; заявл. 15.09.09 ; опубл. 17.09.10.
106. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1989. 454 с.
107. Лидоренко Н. С., Ильин Б. И., Зайденман И. А. Введение в молекулярную электронику (под ред. Н. С. Лидоренко). М.: Энергоатомиздат. 1984. 320 с.
108. Augustyn V., Simon P., Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 1597–1614.
109. Abdulhakeem B., Barzegar F., Momodu D. Asymmetric supercapacitor based on nanostructured graphene foam / polyvinyl alcohol/ formaldehyde and activated carbon electrodes // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 273. P. 305–311.
110. Brousse T., Toupin M., Be'langera D. Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 154, № 4. P. 614–622.
111. Tsay K. C., Zhang L., Zhang J. Effects of electrode layer composition and thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 60. P. 428–436.
112. Будзуляк І. М., Григорчак І. І., Миронюк І. Ф., Остафійчук Б. К. Молекулярний накопичувач енергії : патент N 45576 А (Україна), МКП⁷ H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00. Прикарпатський

національний університет ім. В. Стефаника ; заявлено 23.01.2001 ; опубліковано 15.04.2002, Бюл. № 4.

113. Ковалюк З. Д., Будзуляк І. М., Кожушко О. Екологічно безпечна технологія одержання активованого вуглецю для конденсаторів з подвійним електричним шаром // Вісник Львів. у-ту. Сер. Хімія. 2002. Вип. 42, Ч. 2. С. 198–200.
114. Остафійчук Б. К., Будзуляк І. М., Григорчак І. І., Миронюк І. Ф. Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення енергії. Івано-Франківськ. ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. 2007. 200 с. ISBN 978-966-640-216-8.
115. Шпак А. П. Отримання та модифікація нанопористого вуглецю для молекулярних накопичувачів електричної енергії / А. П. Шпак, І. М. Будзуляк, Р. П. Лісовський [та ін.] – К.: Наукове видання. ІФМ НАН України. – 2006.– 82 с. – ISBN 966-360-029-2.
116. Дослідження характеристик електрохімічних конденсаторів сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою / Р. І. Мерена, І. М. Будзуляк, І. І. Григорчак [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5, №4 – С. 836–839.
117. Дослідження термохімічних перетворень в процесі одержання і модифікації нанопористого вуглецю / Б. К. Остафійчук, І. Ф. Миронюк, Л. С. Яблонь [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 1. – С. 30–35.
118. Исследование термохимических превращений в процессе получения и модификации нанопористого углерода / И. М. Будзуляк, О. Д. Магомета, Л. С. Яблонь [и др.] // Mat. 5-th International Conference Neet-2007 “New electrical and electronic technologies and their industrial implementation”, (Zakopane, Poland, June, 12–15, 2007). – 2007. – P. 52.
119. Магомета О. Д. Термогравіметричні дослідження нанопористого вуглецю / О. Д. Магомета, Л. С. Яблонь, Б. І. Рачій // Матеріали Ювілейної XI Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких

- плівок та наносистем”, (7–12 травня 2007 р., Івано-Франківськ). – 2007. – Т. 2. – С. 236–237.
120. Дегідрогенізація нанопористого вуглецю в ізотермічних умовах / О. Д. Магомета, Б. К. Остафійчук, Л. С. Яблонь [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 864–867.
121. Ferrari A. C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson // Physical review B. – 2000. – Vol. 61, № 20. – P. 14095–14107.
122. Кислицын А. Н. Пиролиз древесины. Химизм, кинетика, продукты, новые процессы / А. Н. Кислицын. – М.: Лесн. пром-сть. 1990. – 312 с.
123. Дегидрогенизация пористого углерода в изотермических условиях / О. Д. Магомета, Л. С. Яблонь, Б. К. Остафійчук [и др.] // Тезиси II Міжнародної научної конференції “Наноструктурні матеріали – 2010: Беларусь, Россия, Украина”, (19–22 октября 2010 г., Киев, Украина). – 2010. – С. 494.
124. Electron-microscopy investigations of nanoporous carbon / O. V. Morushko, L. S. Yablon, I. M. Budzulyak, B. I. Rachiy // Materials of XIII International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems”, (16–21 may 2011, Ivano-Frankivsk, Ukraine). – 2011. – Т. 2. – P. 174.
125. Jones R. O. The density functional formalism, its applications and prospects / R. O. Jones, O. Gunnarsson // Rev. Mod. Phys. – 1989. – Vol. 61, No. 3. – P. 689–746.
126. Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у K^+ -вмісних водних електролітах / І. М. Будзуляк, Н. Я. Іванічок, Б. І. Рачій [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 341–346.
127. Вплив лазерного випромінювання на структуру пористого вуглецевого матеріалу / Б. К. Остафійчук, А. П. Шпак, Л. С. Яблонь [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 1. – С. 85–89.
128. Балабан О. В. Механічна дія ультразвуку на наночастинки / О. В. Балабан, Б. А. Лукіянець, Б. Я. Венгрин // Відкрита наукова

конференція PSC-IMFS-10 (17-18 травня 2012 р., м. Львів.). – 2012. – С.5–6.

129. Слезов И. Т. Рассеяние волн локальными неоднородностями в сплошных средах / И. Т. Слезов, Ю. Г. Кривонос, В. В. Яковлев. – К. : Наук. Думка. – 1985. – 136 с.
130. Мирзоев Ф. Х. Лазерное управление процессами в твердом теле / Ф. Х. Мирзоев, В. Я. Панченко, Л. А. Шелепин // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166, №1. – С. 3–32.
131. Особенности обработки пористых материалов лазерным излучением / А. А. Углов, Е. Н. Власов, В. А. Гребенников [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1981. – №5. – С. 17–21.
132. Действие излучения большой мощности на металлы / С. И. Анисимов, Я. А. Имас, Г. С. Романов, Ю. В. Ходыко. – М. : Наука. – 1970. – 272 с.
133. Вплив лазерного опромінення на електрохімічні властивості активованого вуглецевого матеріалу, легованого Mn / Б. К. Остафійчук, М. В. Беркешук, І. І. Будзуляк, О. Д. Магомета // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 1. – С.64–71.
134. Волынский А. Л. Эффект Ребиндера в полимерах / А. Л. Волынский // Природа. – 2006. – №11. – С.11–18.
135. Рамановская спектроскопия аморфного углерода, модифицированная железом / С. Г. Ястребов, В. И. Иванов-Омский, Ф. Думитраче, К. Морошану // ФТП. – 2003. – Т. 37, № 4. – С. 490–493.
136. Агранат Б. А. Основы физики и техники ультразвука / Б. А. Агранат, М. Н. Дубровин, Н. Н. Хавский. – М. : Высшая школа. – 1987. 352 с.
137. Ланин В. Л. Применение ультразвуковых эффектов в жидких средах для получения наноматериалов / В. Л. Ланин, Н. В. Дежкунов, А. В. Котухов // Электронная обработка материалов. – 2010. – №3. – С. 28–35.
138. Думитраш П. Г. Диспергирование и гомогенизация дисперсных систем в акустическом поле / П. Г. Думитраш, М. К. Болога // Электронная обработка материалов. – 2007. – № 2. – С. 71–74.

139. Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide microspheres with nanorods / Xiaoya Chen, Hongling Li, Shiming Wang [at al.] // *Materials Letters*. – 2012. – Vol. 66. – P. 22–24.
140. Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanowires / Wen-Jun Li, Er-Wei Shi, Jung-Min Ko [at al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – Vol. 250. – P. 418–422.
141. Hydrothermal synthesis of hollow MoS₂ microspheres in ionic liquids/water binary emulsions / Hao Luo, Chao Xu, Dingbing Zou [at al.] // *Materials Letters*. – 2008. – Vol. 62. – P. 3558–3560.
142. Rueda N. Highly Dispersed Nonsupported Molybdenum Sulfides / N. Rueda, R. Bacaud, M. Vrinat // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 169. – P. 404–406 – DOI:10.1006/jcat.1997.1669.
143. High performance supercapacitor electrode material based on flower like MoS₂/reduced graphene oxide nanocomposite / Manas Mandal, Debasis Ghosh, Swinderjeet Singh Kalra, Chapal Kumar Das // *International Journal of Latest Research in Science and Technology*. – 2000. – Vol. 3, Issue 3. – P. 65–69.
144. Nicosia D. The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts / D. Nicosia, R. Prins // *Journal of Catalysis*. – 2005. – Vol. 229. – P. 424–438. – DOI:10.1016/j.jcat.2004.11.014.
145. Synthesis and characterization of tetraalkylammonium thiomolybdates and thiotungstates in aqueous solution / G. Alonso, G. Aguirre, I. A. Rivero, S. Fuentes // *Inorganica Chimica Acta*. – 1998. – Vol. 274. – P. 108–110. – DOI:10.1016/S0020-1693(97)05901-X.
146. Open flow hot isostatic pressing assisted synthesis of unsupported MoS₂ catalysts / M. H. Siadati, G. Alonso, B. Torres, R. R. Chianelli // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 305. – P. 160–168. – DOI:10.1016/j.apcata.2006.02.056.
147. Matsui K. Hydrothermal Synthesis of Single-Crystal Ni(OH)₂ Nanorods in a Carbon-Coated Anodic Alumina Film / K. Matsui, T. Kyotani and A. Tomita // *Advanced Materials*. – 2002. – Vol. 14, Issue 17. – P. 1216–1219.

148. Ni(OH)₂ Tubes with Mesoscale Dimensions as Positive-Electrode Materials of Alkaline Rechargeable Batteries / Feng-Shi Cai, Guo-Ying Zhang, Jun Chen [at.al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43, Issue 32. – P. 4212–4216.
149. Shulei Chou. Selectrochemical Deposition of Ni(OH)₂ and Fe-Doped Ni(OH)₂ Tubes / Shulei Chou, Fangyi Cheng and Jun Chen // *European Journal of Inorganic Chemistry*. –2005. – Vol. 2005, Issue 20. – P. 4035–4039.
150. Zhen-Hua Liang. β-Nickel Hydroxide Nanosheets and Their Thermal Decomposition to Nickel Oxide Nanosheets / Zhen-Hua Liang, Ying-Jie Zhu, Xian-Luo Hu // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108, Issue 11. – P. 3488–3491.
151. Yong Wang. Fabrication of β-Ni(OH)₂ and NiO hollow spheres by a facile template-free process / Yong Wang, Qingshan Zhu and Huigang Zhang // *Chem. Commun.* – 2005. – Issue 41. – P. 5231–5233.
152. Fabrication of Hollow Spheres and Thin Films of Nickel Hydroxide and Nickel Oxide with Hierarchical Structures / Debao Wang, Caixia Song, Zhengshui Hu, Xun Fu // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109, Issue 3. – P. 1125–1129.
153. Zh.-M. Len. Supramolekuljarnaja himija. Konceptii i perspektivy / Zh.-M. Len. – Novosibirsk : Nauka. Sibirskoe predpriyatie RAN. – 1998. – 150 p.
154. Stid D. V. Supramolekuljarnaja himija. V dvuh tomah / D. V. Stid, D. L. Jetvud. – Moskva : Akademkniga. – 2007. – Tom 1, 2.
155. Nagelberg A. S. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model / A. S. Nagelberg, W. L. Worrell // *J. Sol. State Chem.* – 1981. – Vol. 38, Issuer 3. – P. 321–334.
156. McKinnon W. R. Modern Aspects of Eiectrochemistry / W. R. McKinnon, R. R. Haering // New York. – 1983. –Vol. 15. – P. 235–242.
157. Peter C. T. Novel coassembly route to Cu-SiO₂ MCM-41-like mesoporous materials / C. T. Peter // *American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 26. – P. 2879–2882.

158. Chevy A. Large InSe monocrystals grown a non – stoichiometric melt / A. Chevy, A. Kuhn, M. S. Martin // *J. Cryst. Growth.* – 1977. – Vol. 38, № 1. – P. 118–122.
159. Lies R. M. A. III – VI Compounds / Lies R. M. A // *Preparation and cryst. growth material with layered structure.* Dordrecht–Boston. – 1977. – P. 225–254.
160. Интеркалатные наноструктуры конфигурации неорганический полупроводник / липофильный анионный рецептор / И. И. Григорчак, Б. К. Остафийчук, Л. С. Яблонь [та ін.] // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2012. – Т. 34, № 8. – С. 1067–1079.
161. Кінетичні і поляризаційні процеси в гетерофазних напівпровідниково-рідкокристалічних наноструктурах та їх модифікація магнітним полем і освітленням / І. І. Григорчак, Ф. О. Іващишин, Л. С. Яблонь [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2011. – Т. 12, № 1. – С. 105–112.
162. Safran S. A. Stage ordering in intercalation compounds / S. A. Safran // *Solid State Physics: Adv. Res. and Appl.* – 1987. – Vol. 40. – P. 246–312.
163. Grigorchak I. I. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics / I. I. Grigorchak, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk // *J. Phys.: Condens. Mater.* – 1997. – Vol. 9. – P. 191–195.
164. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – 639 с.
165. Структура та електрохімічні властивості композиту TiS_2/C , підданого лазерному опроміненню / В. В. Стрельчук, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь [та ін.] // *Журнал нано- та електронної фізики.* – 2015. – Т. 7, № 3. – С. 03016-1–03016-5.
166. Colloidal synthesis of inorganic fullerene nanoparticles and hollow spheres of titanium disulfide / Sujay Prabakar, Sean Collins, Bryan Northover and Richard D. Tilley // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 439–441.

167. Theoretical Study on the Correlation between the Nature of Atomic Li Intercalation and Electrochemical Reactivity in TiS_2 and TiO_2 / Yang-Soo Kim, Hee-Jin Kim, Young-A. Jeon and Yong-Mook Kang // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113. – P. 1129–1133.
168. Гутман В. ХИМИЯ координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман. – М. : Мир. – 1971. – 220 с.
169. Hydrogen-incorporated TiS_2 Ultrathin Nanosheets with Ultrahigh Conductivity for stamp-transferrable Electrodes / C. Lin, X. Zhu, J. Feng [et al.] // *JACS.* – 2013. – P. 1–10.
170. Raman Spectra of $(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$ misfit compound / S. Ovsyannikov, V. Shchennikov, A. Cantarero [at al.] // *Materials Science and Engineering A.* – 2007. – Vol. 462. – 422–426.
171. Julien C. M. Vibrational spectroscopy of electrode materials for rechargeable lithium batteries. II. Dichalcogenide frameworks / C. M. Julien // *Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing"*, (4–9 Sept. 2004, Sofia, Bulgaria). – 2004. – P. 56.
172. Sandowal S. J. Raman spectra of Ag_xTiS_2 and lattice dynamics of TiS_2 . / S. J. Sandowal, X. K. Chen, J. C. Irwin // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 45, Issue 24. – P. 14347–14354.
173. Capwell R. J. A Rapid Determination of Low Concentrations of Anatase in Rutile TiO_2 Pigments by Raman Spectroscopy / R. J. Capwell, F. Spagnolo, and M. A. DeSesa // *Applied Spectroscopy* – 1972. – Vol. 26, Issue 5. – P. 537–539.
174. Ma W. Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by raman spectroscopy / W. Ma, Z. Lu, M. Zhang // *Appl. Phys. A.* – 1998. – Vol. 66, Issue 6. – P. 621–627.
175. Parker J. C. Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO_2 / J. C. Parker and R. W. Siegel // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 57, Issue 9. – P. 943–947.
176. Influences of magmatic intrusion on the macromolecular and pore structures of coal: Evidences from Raman spectroscopy and atomic

- force microscopy/ Wu Dun, Liu Guijian, Sun Ruoyu, Chen Shancheng // *Fuel*. – 2014. – Vol. 119. – P. 191–201.
177. Comparison of the Raman spectra of ion irradiated soot and collected extraterrestrial carbon / R. Brunetto, T. Pino, E. Dartois [at al.] // *Icarus*. – 2009. – Vol. 200, Issue 1. – P. 323–337.
178. Термогравіметричні дослідження композитів $\text{TiS}_2\langle\text{C}\rangle$ / О. В. Морушко, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 631–635.
179. Kartick B. TiS_2 –MWCNT hybrid as high performance anode in lithium-ion battery / B. Kartick, S. K. Srivastava, S. Mahanty // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2013. – 15:1950-5. – DOI:10.1007/s11051-013-1950-5.
180. Morphology, crystal structure and adsorption performance of hydrothermally synthesized titania and titanate nanostructures / Ying Wen Linda Lim, Yuxin Tang, Yu Hua Cheng and Zhong Chen // *Nanoscale*. – 2010. – Vol. 2, Issue 12. – P. 2751–2757.
181. Mattheiss L. F. Band Structures of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compounds / L. F. Mattheiss. // *Phys. Rev. B*. – 1973. – Vol.8, Issue 8. – P. 3719–3740.
182. Imai H. Large thermoelectric power factor in TiS_2 crystal with nearly stoichiometric composition / H. Imai, Y. Shimakawa, Y. Kubo. // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 64, Issue 24. – P. 241104-4.
183. Electronic structure of 1T-TiS_2 / Sangeeta Sharma, Tashi Nautiyal, G. S. Singh [at al.] // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 59, Issue 23. – P. 14833–14837.
184. Experimental (XPS/STM) and theoretical (FLAPW) studies of model systems $\text{M}_{1/4}\text{TiS}_2$ (M=Fe, Co, Ni): influence of the inserted metal / H Martinez, Y Tison, I Baraille [at al.] // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2002. – Vol. 125, Issue 3. – P. 181–196.
185. Experimental and theoretical studies of the electronic structure of TiS_2 / Z. Y. Wu, F. Lemoigno, P. Gressier [at al.] // *Phys. Rev. B*. – 1996. – Vol. 54, Issue 16. – P. 11009–11014.

186. Ивановская В. В. Электронное строение наноструктур дисульфида титана: монослои, наноленты, нанотрубки / В. В. Ивановская, Г. Зейферт, А. Л. Ивановский. // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, Вып. 9. – С.1093–1100.
187. Takashi Nakamura. Coordination structures of lanthanide(III) and uranyl(VI) nitrate complexes with N,N'-dimethyl-N,N'-dibutylmalonamide. Part II / Takashi Nakamura, Chie Miyake. // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – Vol. 233, Issues 1–2. – P. 1–14.
188. Електрична провідність азотовмісних нанопористих вуглецевих матеріалів / М. М. Кузишин, І. М. Будзуляк, Б. К. Остафійчук [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15, № 3. – С. 497–503.
189. Low-Thermal-Conductivity $(MS)_{1+x}(TiS_2)_2$ ($M = Pb, Bi, Sn$) Misfit Layer Compounds for Bulk Thermoelectric Materials / Chunlei Wan, Yifeng Wang, Ning Wang and Kunihito Koumoto // Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 2606–2617.
190. Wieggers G. A. Misfit layer compounds: Structures and Physical Properties / G. A. Wieggers // Prog. Solid St. Chem. – 1996. – Vol. 24, Issue 1–2. – P. 1–139.
191. Marsh. H. Introduction to Carbon Science / H. Marsh. – Butterworth-Heinemann. – 1989. – 346 p.
192. Електрохімічні властивості композиту лазерно опромінений TiS_2 /нанопористий вуглець / О. В. Морушко, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, № 3. – С. 630–636.
193. Electrochemical properties of composite $TiS_2<C>$ in Aqueous electrolyte / L. S. Yablon, O. V. Morushko, O. M. Hemiy [at al.] // Materials of XIV International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems”, (May 20–25, 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine). – 2013. – P. 269.
194. Композит НПВ-ТРГ як електродний матеріал суперконденсаторів / С. Л. Рево, М. М. Кузишин, І. М. Будзуляк [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, № 1. – С. 173–181.

195. Structure of poorly crystalline MoS₂ – A modeling study. / K. Liang, R. Chianelli, F. Chien [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1986. – Vol. 79, No 3. – P. 251–273.
196. Електрохімічний імпеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкін. – М. : Наука. – 1991. – 331 с.
197. Balbuena P. B. Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase / P. B. Balbuena, Y. Wang. – Imperial College Press. – 2004. – 407 p.
198. Improvement of Electrochemical Performance of LiMn₂O₄ Composite Cathode by ox-MWCNT addition for Li-ion Battery / Su-Qin Liu, Jianfeng Zhang, Ke-long Huang and Jin-gang Yu // J. Braz. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 19, No. 6. – P.1078–1083.
199. Whittingham M. Stanley. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts / M. Stanley Whittingham // Prog. Solid State Chem. – 1978. – Vol. 12, Issue 1. – P. 41–99.
200. Gabano J.P. Lithium Battery. – New York : Editor Academic Press Inc. – 1983. – Chap.3
201. Лазерна модифікація сполук інтеркалювання Li_xTiS₂F_y / Б. К. Остафійчук, І. І. Григорчак, Л. С. Яблонь [та ін.] // Металофізика і новітні технології. – 2010. – Т. 32, № 6.– С. 749–756.
202. Access to M³⁺/M²⁺ redox couples in layered LiMS₂ sulfides (M = Ti, V, Cr) as anodes for Li-ion battery / Kim Y., Park K-S., Song S.H. [at al.] // J. Electrochem. Soc. – 2009. – Vol. 156. – P. A703–A708.
203. Мерена Р. І. Залежність питомої ємності електрохімічних конденсаторів від типу електроліту / Р. І Мерена, Р. П. Лісовський, Б. І. Рачій // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI міжнародна конференція МКФТТПН-ХІІ. – Івано-Франківськ. – 2009. – Т. 2, – С. 420–422.
204. Челядин В. Л. Струмоутворення у літєвих джерелах з катодом на основі гідратованого діоксиду титану / В. Л. Челядин, В. О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2011. – Вип. 12. – С. 4–31.

205. Електрохімічні властивості гібридних суперконденсаторів, сформованих на основі нанорозмірної шпінелі $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ / І. М. Будзуляк, Т. Я. Бойчук, Н.Я. Іванічок [та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – Т. 7, № 1. – С. 01019-1–01019-4.
206. Electrical, optical, and scanning tunneling microscopic studies on layer type $\text{CdIn}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ (1.75 В x В 2.75) / S. K. Srivastava, M. Pramanik, D. Palit [at al.] // Chem. Mater. – 2001. – Vol.13. – P. 4342–4347.
207. Solvothermal synthesis of MoS_2 /carbon nanotube composites with improved electrochemical performance for lithium ion batteries / Wang S., Jiang X., Zheng H. [at al.] // Nanosc. Nanotechnol. Lett. – 2012. – Vol. 4. – P. 378–383.
208. Калихман В. Л. Халькогениды переходных металлов со слоистой структурой и особенности заполнения их бриллюэновой зоны / В. Л. Калихман, Я. С. Уманский // Успехи физических наук. – 1972. – Т. 108, вып. 3. – С. 503–528.
209. Структура та фізичні властивості композитів, сформованих на основі сульфиду молибдену / І. М. Будзуляк, М. В. Карпець, Л. С. Яблонь [та ін.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, № 2. – С. 02029-1–02029-7.
210. Emil Zolotoyabko. Determination of the degree of preferred orientation within the March–Dollase approach / Emil Zolotoyabko // Journal of Applied Crystallography. – 2009. – Vol. 42. – P. 513–518.
211. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS_2 and WSe_2 . / Y. Zhao, X. Luo, H. Li [et al.] // Nano letters. – 2013. – Vol. 13, № 3. – P. 1007–1015.
212. Graphene-Like MoS_2 /Graphene Composites: Cationic Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Reversible Storage of Lithium. / G. Huang, T. Chen, W. Chen [et al.] // Small. – 2013. – Vol. 9, № 21. – P. 3693–3703.
213. Haesuk H. MoS_2 nanoplates consisting of disordered graphene-like layers for high rate lithium battery anode materials. / H. Haesuk, H. Kim, J Cho // Nano Letters. – 2011. – Vol. 11, № 11. – P. 4826–4830.

214. Cationic surfactant-assisted hydrothermal synthesis of few-layer molybdenum disulfide/graphene composites: Microstructure and electrochemical lithium storage / L. Ma, G. Huang, W. Chen [at al.] // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 264. – P. 262–271.
215. Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂ / X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu [at al.] // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87, Issue 11. – P. 115413-1 – 115413-8.
216. From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering / Hong Li, Qing Zhang, Chin Chong Ray Yap [at al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – Vol. 22. – P. 1385–1390.
217. Bret C. Windom. A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃: Applications to Tribological Systems / Bret C. Windom, W. G. Sawyer, David W. Hahn // *Tribol Lett.* – 2011. – Vol. 42, Issue 3. – P. 301–310.
218. Recent Advancement on the Optical Properties of Two-dimensional Molybdenum Disulfide (MoS₂) Thin Films / M. Ye, D. Winslow, D. Zhang [at al.] // *Photonics*. – 2015. – Vol. 2. – P. 288–307.
219. Thermal effects on the characteristic Raman Spectrum of molybdenum disulfide (MoS₂) of varying thicknesses / S. Najmaei, Z. Liu, P.M. Ajayan, and J. Lou // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100, Issue 1. – P. 013106(5).
220. Raman and resonance Raman investigation of MoS₂ nanoparticles / G. L. Frey, R. Tenne, M. J. Matthews [at al.] // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 60, Issue 121. – P. 2883–2892.
221. Carbon nanotubes coated with tubular MoS₂ layers prepared by hydrothermal reaction / L. Ma, W.-X. Chen, Z.-D. Xu [at al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17, Number 2. – P. 571–575.
222. Laser-induced disassembly of a graphene single crystal into a nanocrystalline network / B. Krauss, T. Lohmann, D.-H. Chae [at al.] // *Phys. Rev. B*. – 2009. – Vol. 79, Issue 16. – P. 165428(7).
223. Molina-Sanchez A. Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂ / A. Molina-Sanchez, L. Wirtz // *Phys. Rev. B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 155413(5).

224. Частотна залежність питомої електропровідності композиту MoS_2/C / О. М. Хемій, Л. С. Яблонь, І. М. Будзуляк [та ін.] // “Лашкарьовські читання–2016” : конференція молодих вчених з фізики напівпровідників, (Київ, 2016) : збірник тез. – 2016. – С. 25–26.
225. Electrical properties of molybdenum disulfide MoS_2 . Experimental study and density functional calculation results / О. Е. Beqqali, I. Zorkani, F. Rogemond [at al.] // *Synthetic Metals*. – 1997. –Vol. 90. – P. 165–172.
226. Bottcher C. J. F. *Theory of Electric Polarization* / C. J. F. Bottcher and P. Bordewijk. – Elsevier : Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo. –1978. – Vol. II. – 561 p.
227. Махно С. М. Електрофізичні властивості системи поліхлортрифторетилен-оксид міді / С. М. Махно // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 23–29.
228. Jonscher A. K. Low-frequency dispersion in carrier-dominated dielectric / A. K. Jonscher // *Phil. Mag. B*. – 1978. –Vol. 38, Issue 6. – P. 587–601.
229. Studies of semiconducting organic polymer-graphite composites from d.c. to microwave frequencies / A. Fourrier-Lamer, A. Fizazi, N. Belhadj-Tahar [at al.] // *Synthetic metals*. – 1988. –Vol. 24, Issue 1–2. – P. 95–105.
230. Naresh N. Structural, magnetic and electrical study of nanostructured $\alpha\text{-Fe}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ / N. Naresh, R. Bhrowmik // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2012. – Vol. 73, No. 2. – P. 330–337.
231. Charge transfer in the MoS_2 /carbon nanotube composite / V. Koroteev, L. Bulusheva, I. Asanov [at al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115, No. 43. – P. 21199–21204.
232. Synthesis of porous tubular C/MoS_2 nanocomposites and their application as a novel electrode material for supercapacitors with excellent cycling stability / Bingling Hu, Xiaoyun Qin, Abdullah M. Asiri [at al.] // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 100. – P. 24–28.

233. Глинка Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Под ред. А.И. Ермакова. – изд. 30-е, испр. – М. : Интеграл-Пресс. – 2003. – 728 с.
234. Cao X.Y. Spherical nickel hydroxide composite electrode / X.Y. Cao, J.P. Wei, Y.J. Luo // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2000. – Vol. 25, № 7. – P. 643–647.
235. Effect of electrodeposition temperature on the electrochemical performance of \square -Ni(OH)₂ electrode / Y.-M. Wang, D.-D. Zhao, Y.-Q. Zhao [et al.] // *RSC Advances*. – 2012. – Vol. 2. – P. 1074–1082.
236. Graphene paper doped with chemically compatible Prussian blue nanoparticles as nanohybrid electrocatalyst. / N. Zhu, S. Han, S. Gan [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23, № 42. – P. 5297–5306.
237. Preparation of carbon coated MoS₂ flower-like nanostructure with self-assembled nanosheets as high-performance lithium-ion battery anodes / Shan Hu, Wen Chen, Jing Zhou [at al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – Vol. 21. – P. 7862–7872.
238. Вплив лазерного опромінення на електрохімічні властивості композиту MoS₂/C / Л. С. Яблонь, О. М. Хемій, І. М. Будзуляк [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2016. – Т. 17, № 4. – С. 575–581.
239. Halper M. S. Supercapacitors: A brief overview / M. S. Halper, J. C. Ellenbogen. – The MITRE Corporation : McLean, Virginia, USA. – 2006. – 34 p.
240. Structural studies of MoS₂ intercalated by lithium / K. Chrissafis, M. Zamani, K. Kambas [at al.] // *Mater. Sci.Eng., B*. – 1989. – Vol. 3. – P. 145–151.
241. Mechanism of Lithium Storage in MoS₂ and the Feasibility of Using Li₂S/Mo Nanocomposites as Cathode Materials for Lithium–Sulfur Batteries / X. Fang, X. Guo, Y. Mao [at al.] // *Asian Journal of Chemistry*. – 2012. – Vol. 7. – P. 1013–1017.
242. Chang K. L-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS₂/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium

- Ion Batteries / K. Chang, W. X. Chen // ACS Nano 5. – 2011. – P. 4720–4728.
243. Структура електродного матеріалу для гібридних конденсаторів на основі композиту Ni(OH)₂/C / О. М. Хемій, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь, О. В. Морушко // Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем, (25–27 травня 2016 р., Київ). – 2016. – С. 285.
244. Delmas C. Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: a rationale of its high electrochemical activity / C. Delmas, C. Tessier // J. Mater. Chem. – 1997. – Vol. 7, № 8. – P. 1439–1443.
245. A Hierarchically Structured Ni(OH)₂ Monolayer Hollow-Sphere Array and Its Tunable Optical Properties over a Large Region / G. T. Duan, W. P. Cai, Y. Y. Luo, F. Q. Sun // Adv. Funct. Mater. – 2007. – Vol. 17. – P. 644–650.
246. One-step synthesis of spherical α-Ni(OH)₂ nanoarchitectures / Y. Y. Luo, G. H. Li, G. T. Duan, L. D. Zhang // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17. – P. 4278–4283.
247. Facile Synthesis and Growth Mechanism of Flowerlike Ni-Fe Alloy Nanostructures / L. J. Liu, J. G. Guan, W. D. Shi [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2010. – Vol. 114. – P. 13565–13570.
248. Композит гідроксид нікелю / активований вуглець як електродний матеріал в пристроях накопичення заряду / О. М. Хемій, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 355–359.
249. Synthesis and characterization of high-density nonspherical Ni(OH)₂ cathode material for Ni-MH batteries / E. Shanguan, Z. Chang, H. Tang [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – P. 9716–24.
250. Ультразвукове диспергування та лазерне опромінення гідроксиду нікелю та його композиту з вуглецем / Л. С. Яблонь, О. М. Хемій, І. М. Будзуляк [та ін.] // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, (Дніпро, 26–30 вересня, 2016 р.). – 2016. – С. 360–361.

251. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures synthesis and properties / D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall // Proc. R. Soc. A. –2001. – Vol. 471, № 2174. – P. 20140792.
252. Conductivity and dielectric relaxation in various Ni(OH)₂ samples / S. Deabate, F. Henn, S. Devautour, J. C. Giuntini // J. Electrochem. Soc. – 2003. – Vol. 150, № 6. – P. J23–J31.
253. Deabate S. X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electro dialysis / S. Deabate, F. Fourgeot, F. Henn // J. Power Sources. – 2000. – Vol. 87. – P. 125–136.
254. Nickel foam-supported porous Ni(OH)₂/NiOOH composite film as advanced pseudocapacitor material / Y.F. Yuan, X.H. Xia, J.B. Wu [at al.] // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56. – P. 2627–2632.
255. Electrochemical Properties of Composites C/Ni(OH)₂ and C/Ni(OH)₂/MoO₃ / O. M. Khemiy, L. S. Yablon, I. M. Budzulyak, B. K. Ostafiychuk // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, (11–16 May, Ivano-Frankivsk, Ukraine 2015). – 2015. - P. 270.
256. Electrochemical Properties of Nanocomposite Nanoporous Carbon / Nickel Hydroxide / O. M. Hemiy, L. S. Yablon, I. M. Budzulyak [at al.] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 04074-1–04074-5.
257. М. Д. Исследование транспортно-кинетических свойств Ni(OH)₂ методом ускоренного импульсного разряда / М. Д. Кошель, В. А. Коток // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 187– 192.
258. Effects of single electrodes of Ni(OH)₂ and activated carbon on electrochemical performance of Ni(OH)₂ – activated carbon asymmetric supercapacitor / Y. Tian, J. Yan, L. Huang [at al.] // Mater. Chem. Phys. - 2014. - Vol. 143. - P. 1164–1170.
259. Physical and electrochemical characteristics of aluminium-substituted nickel hydroxide / B. Liu, X. Wang, H. Yuan [at al] // J. appl. electrochem. – 1999. – Vol. 29, № 7. – P. 853–858.

260. Kiani M. A. Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro-and nano-particles of β -Ni(OH)₂ as nickel battery cathode material / M. A. Kiani, M. F. Mousavi, S. Ghasemi // *J. Power Sources*. – 2010. – Vol. 195, № 17. – P. 5794–5800.
261. Bode H. Zur Kenntnis der Nickel hydroxid elektrode- I.Über das Nickel (II)-Hydroxidhydrat / H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte // *Electrochim. Acta*. - 1966. – Vol. 11, № 8. – P. 1079–1087.
262. Muralidharan V. S. Electrochemical behaviour of nickel and nickel oxyhydroxide in alkaline carbonate solutions / V. S. Muralidharan, N. Jayalakshmi, P. Mageswari // *Bull. Electrochem*. – 1991. – Vol. 7, № 8. – P. 355–361.
263. Impedance studies of nickel hydroxide microencapsulated by cobalt / X. Y. Wang, J. Yan, H. T. Yuan [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1991. – Vol. 24, № 10. – P. 973–980.
264. One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ films on nickel foam for high performance supercapacitors / S. Min, C. Zhao, G. Chen, X. Qian // *Electrochim. Acta*. - 2014. – Vol. 115. - P.155–164.
265. Гібридні конденсатори на основі композитів гідроксид нікелю, триоксид молібдену та активований вуглець / О. М. Хемій, І. М. Будзуляк, Л. С. Яблонь [та ін.] // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2016. – Т. 14, № 1. – С. 147–155.
266. Гібридні накопичувачі електричного заряду на основі композиту Ni(OH)₂/C / О. М. Хемій, Л. С. Яблонь, І. М. Будзуляк [та ін.] // *Матеріали науково-технічної конференції “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15), (22–24 вересня 2015 р., Львів, Україна)*. – 2015. – С. 130–131.
267. Li⁺-інтеркаляція в тальк, легований киснем і сіркою / А. Ю. Підлужна, І. І. Григорчак, Л. С. Яблонь [та ін.] // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 447–452.
268. Интеркаляционное токообразование в тальке, легированном кислородом и серой / А. Ю. Підлужна, И. И. Григорчак, Л. С. Яблонь [и др.] // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 598–602.

269. Dielectric properties and electric conductivity of talc and doped talk / A. Kirak, H. Yilmaz, S. Guler, C. Guler // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – Vol. 32. – P. 1919–1927.
270. McKinnon W. R. Physical mechanisms of intercalation in Modern spectrs of Electrochemistr / W. R. McKinnon, R. R. Haering // NewYork. – 1983. – No 15. – P.235–261.
271. Свойства неорганических соединений. Справочник “Химия” / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. – Ленинград. – 1983. – 389с.
272. Вест А. Химия твердого тела / А. Вест. – М. : Мир, Т.1. – 1988. – 555с.
273. Давыдов А. С. Квантовая механика / А. С. Давыдов. – М. : Наука.– 1974. – 614с.
274. Коровин Н. В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития / Н. В. Коровин // Электрохимия. – 1999. – Т. 35, № 6. – С. 738–746.
275. Лазерна стимуляція інтеркаляційних процесів у низькорозмірних структурах / І. М. Будзуляк, І. І. Григорчак, Р. В. Ільницький, Л. С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 4. – С. 762–766.
276. Фазовые переходы в KNO_3 , введенном в поры регулярной наноразмерной пленки МСМ-41 / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, А. Ю. Милинский, Ю. В. Патрушев // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, вып. 12. – С. 2439–2444.
277. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков NaNO_2 - KNO_3 в нанопористых силикатных матрицах / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, А. Ю. Милинский [и др.] // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 6. – С. 1172–1177.
278. Электронная микроскопия наноструктур титаната бария-стронция в матрице оксида алюминия / О. М. Жигалина, К. А. Воротилов, А. Н. Кускова, А. С. Сигов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 7. – С. 1400–1403.

279. Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, Е. В. Стукова [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 7. – С. 1347–1351.
280. Характеристики магнетизма в нанопористом углероде с кластерами палладия / А. М. Данишевский, Т. Л. Макарова, А. А. Ситникова, Б. Д. Шанина // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, вып. 5. – С. 956–964.
281. Состояние железа в наночастицах, полученных методом пропитки силикагеля и оксида алюминия раствором FeSO_4 / Г. А. Бухтиярова, О. Н. Мартьянов, С. С. Якушкин [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 4. – С. 771–782.
282. Свойства 3D-композитов на основе опаловых матриц и магнитных наночастиц / С. Н. Ивичева, Ю. Ф. Каргин, Е. А. Овченков [и др.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, вып. 6. – С. 1053–1059.
283. Наночастицы кобальтового феррита на основе мезопористого диоксида кремния / С. В. Комогорцев, Т. Н. Патрушева, Д. А. Балаев [и др.] // Письма в журнал технической физики. – 2009. – Т. 35, вып. 19. – С. 6–12.
284. Сопротивление и магнитная восприимчивость сверхпроводящего свинца, внедренного в нанометровые поры стекла / Г. Х. Панова, А. А. Никонов, А. А. Набережнов, А. В. Фокин // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 11. – С. 2098–2102.
285. Диэлектрические и ЯМР-исследования суперионного проводника AgI , внедренного в мезопористые силикатные матрицы / С. В. Барышников, С. Тien, Е. В. Чарная [и др.] // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, вып. 7. – С. 1290–1295.
286. Влияние ограниченной геометрии на линейные и нелинейные диэлектрические свойства триглицинсульфата вблизи фазового перехода / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, Ю. А. Шацкая [и др.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, вып. 6. – С. 1146–1150.
287. Диэлектрические и калориметрические исследования KNO_3 в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41 / С. В.

- Барышников, Е. В. Чарная, А. Ю. Милинский [и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, вып. 3. – С. 594–600.
288. Chen A. Nature of Ferroelectricity in KNO_3 / Arthur Chen and Fred Chernow / A. Chen, A. Chernow // Phys. Rev. – 1967. – Volume 154, Issue 2. – P. 493–505.
289. NMR studies of structure and ferroelectricity for Rochelle salt nanoparticles embedded in mesoporous sieves / Cheng Tien, E V Charnaya, M K Lee [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – Vol. 20, Number 21. – P. 215205 (6).
290. Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles / W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang, and B. D. Qu // Physical Review B. – 1994. – Vol. 50, Issue 2. – P. 698–704.
291. Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model / C. L. Wang, Y. Xin, X. S. Wang, and W. L. Zhong // Physical Review B. – 2000. – Vol. 62, Issue 17. – P. 11423–11428.
292. Ferroelectricity in an Array of Electrically Coupled Confined Small Particles / E. V. Charnaya, A. L. Pirozerskii, Cheng Tien & M. K. Lee // Ferroelectrics. – 2007. – Vol. 350, Issue 1. P. – 75–80.
293. Імпедансний відгук і фотодіелектричні властивості нанопористих кремнеземних матриць з інкапсульованими родаміном-с і родаміном-6ж / Т. М. Біщанюк, І. І. Григорчак, Л. С. Яблонь [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15, № 3. – С. 653–660.
294. Вторичное излучение синтетического опала, заполненного сегнетоэлектриком нитритом натрия / Войнов Ю.П., Габитова Н.Ф., Горелик В.С. [и др.] // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 7. – С. 1333–1338.
295. Температурная импеданс-спектроскопия твердых растворов $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{LaMg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ / Н. М. Олехнович, И. И. Мороз, А. В. Пушкарев [и др.] // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, вып. 3. – С. 472–478.
296. Інтеркалатні наноструктури з ієрархічною супрамолекулярною архітектурою: отримання, властивості, застосування / І. І.

- Григорчак, Ф. О. Иващишин, О. И. Григорчак, Д. В. Матулка // Фізична інженерія поверхні. – 2010. – Т. 8, № 4. – С. 284–292.
297. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry / J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 51. – P. 627–640.
298. Эффекты накопления заряда и отрицательная емкость в гетероструктурах на основе кремния / А. П. Болтаев, Т. М. Бурбаев, В. А. Курбашов [и др.] // Известия АН РФ. Серия физическая. – 1999. – Т. 63, № 2. – С. 312–316.
299. Отрицательная емкость в гетероструктурах Ni-TiO₂-p-Si / А. П. Болтаев, Т. М. Бурбаев, Г. А. Калюжная [и др.] // Микроэлектроника. – 1995. – Т. 24, № 4. – С. 291–294.
300. Отрицательная емкость (импеданс индуктивного типа) кремниевых p⁺ - n переходов, облученных быстрыми электронами / Н. А. Поклонский, С. В. Шпаковский, Н. И. Горбачук, С. Б. Ластовский // Физ. и техн. полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 7. – С. 824–828.
301. Mora-Sero I. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells / I. Mora-Sero, J. Bisquert // *Nano Letters*. – 2006. – Vol. 6, Issue 4. – P. 640–650.
302. Barsoukov E. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / E. Barsoukov and J. R. Macdonald. – Wiley interscience : Canada. – 2005. – 616 p.
303. Serge Luryi. Quantum capacitance devices / Serge Luryi // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 52, Issue 6. – P. 501–503.
304. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики – полупроводники / В. М. Фридкин – М. : Наука. – 1976. – 408 с.
305. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики / В. М. Фридкин – М. : Наука. – 1979. – 264 с.
306. Карпенко В. П. Фотоэлектрический эффект на полупроводниковых материалах / В. П. Карпенко, П. Г. Кашерининов, О. А. Матвеев // ФТП. – 1971. – Т. 5, № 1. – С. 62–67.

307. Фотоэлектрическое состояние без внешнего поляризующего поля в однородных полупроводниках / З. И. Мирзаева, Г. А. Набиев, К. М. Эргашов // ФИП. – 2008. – Т. 6, № 1–2. – С. 65–69.
308. AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO_2 / Mustafa Okutan, Engin Basaran, Halil I. Bakan, Fahrettin Yakuphanoglu // Physica B: Condensed Matter. – 2005. – Vol. 364, Issues 1–4. – P. 300–305.
309. Диэлектрические свойства соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ / П. В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк [и др.] // Физ. и техн. полупроводн. – 2000. – Т. 34, вып. 10. – С. 1174–1177.
310. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов / Б. М. Тареев. – Москва : Энергия. – 1973. – 328 с.
311. Jonscher A. K. The ‘universal’ dielectric response / A. K. Jonscher // Nature. – 1977. – Vol. 267, № 5613. – P. 673–679.
312. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Девис. – Москва : Мир. – 1982. – 368 с.
313. Нагаев Э. Л. Малые металлические частицы / Э. Л. Нагаев // УФН. – 1992. – Т. 162, вып. 9. – С. 49–124.
314. Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе металлических nanoостровов / А. П. Болтаев, Ф. А. Пудонин // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 134, вып. 3. – С. 587–595.
315. Беляев Б. А. Спектры импеданса тонких пермаллоевых пленок с nanoостровковой структурой / Б. А. Беляев, Н. А. Дрокин // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, вып. 2. – С. 340–347.
316. Влияние легирующей добавки на диэлектрические свойства модифицированного As_2Se_3 / Р. А. Кастро, Н. И. Анисимова, В. А. Бордовский, В. И. Грабко // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, вып. 3. – С. 430–432.
317. Особенности диэлектрического спектра $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в низкочастотном диапазоне / В. Г. Гавриляченко, Ю. В. Кабиров, Е. М. Панченко [и др.] // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, вып. 8. – С. 1540–1544.

318. Особенности фотодиэлектрического эффекта в слоях $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ / Н. И. Анисимова, В. А. Бордовский, В. И. Грабко, Р. А. Кастро // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, вып. 2. – С. 1–7.
319. Термодинамічні і кінетичні особливості Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення у супрамолекулярних ансамблях ієрархічної архітектури на базі МСМ-41 і розширеного графіту з карбамідним кавітандом / Т. М. Біщанюк, І. І. Григорчак, Л. С. Яблонь [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, № 1. – С. 190–196.
320. Кабанов Б. Н. Катодное внедрение лития в графит, стеклоуглерод и алюминий / Б. Н. Кабанов, А. В. Чекавцев, П. И. Петухова [и др.] // Электрохимия. – 1986. – Т. 22, № 3. – С.415–417.
321. Lukiyanets V. A. Quantum mechanic tunneling and efficiency of Faraday current-generating process in porous nanostructures / V. A. Lukiyanets, D. V. Matulka, I. I. Grygorchak // Condensed Matter Physics. – 2011. – Vol. 14, No. 2, 23705. – P. 1–12.
322. Гасюк І. М. Частотні залежності провідності шпінелі складу $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) / І. М. Гасюк, Т. В. Грабко // Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології (СММТ) : Всеукраїн. конф. молодих вчених–2008, (Київ, 12–14 листопада 2008). – К., 2008. – С. 262.
323. Гасюк І. М. Импедансная спектроскопия шпинелей состава $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) / І. М. Гасюк, Т. В. Грабко, Т. Б. Грушевский // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : материалы XI Междунар. конф., (Новочеркасск, 13–17 сентября 2010). – Новочеркасск, 2010. – С. 27–31.
324. Гасюк І. М. Вплив заміщення магнієм та режимів термообробки на провідні властивості залізо-літєвої шпінелі / І. М. Гасюк, Л. С. Кайкан, Т. В. Грабко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 1. – С. 28-34.
325. Остафійчук Б. К. Температурна залежність провідності нестехіометричних Li-Ti ферошпінелей / Б. К. Остафійчук, І. М. Гасюк,

- В. В. Угорчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 486-493.
326. Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелей / Б. К. Остафійчук, Л. С. Кайкан, І. М. Гасюк, Б. Я. Депутат // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 202-206.
327. Кайкан Л.С., Угорчук В.В., Депутат Б.Я. Влияние концентрации ионов магния и скорости охлаждения на проводимость Mg-замещенной литий-железной шпинели.- 5th International Conference NEET-2007/ - 12-15 June 2007.- Zakopane. Poland. – С.48.
328. Гасюк И.М., Кайкан Л.С., Морушко О.В., Грабко Т.В. Вплив заміщення магнію на імпедансні та електрохімічні властивості $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$ шпінелі. – Матеріали XI Міжнародної конференції МКФТТПН-XI. – Т.2. – 7-12 травня 2007 р. – Івано-Франківськ. – С.212-213.
329. Electrochemical performance and spectroscopic characterization of TiO₂-coated LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode materials / Z. R. Zhang, H. S. Liu, Z. L. Gong, Y. Yang // Journal of Power Sources. – 2004. – Vol. 129. № 1. – P. 101-106.
330. Xia Y. Y. An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds / Y. Y. Xia, M. Yoshio // Journal of The Electrochemical Society. – 1996. – Vol. 143, № 3. – P. 825-833.
331. LiV₃O₈: characterization as anode material for an aqueous rechargeable Li-ion battery system / J. Kohler, H. Makihara, H. Uegaito [ets] // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 46, № 1. – P. 59-65.
332. Secondary aqueous lithium-ion batteries with spinel anodes and cathodes / G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst [ets] // Journal of Power Sources. – 1998. – Vol. 74, № 2. – P. 198-201 (1998).
333. Park S.-I. Symmetric cell with LiMn₂O₄ for aqueous lithium-ion battery / S.-I. Park, S. Okada, J.-I. Yamaki // Journal of Novel Carbon Resource Sciences. – 2011. – Vol. 3. – P. 27-31.

334. Электрохимический импеданс / [Стойнов З. Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В.]. – М.: Наука. – 1991. – 331 с.
335. Liu P. Diffusion of lithium in carbon / Ping Liu, Haoqing Wu // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 92, № 1-2. – P. 91-97.
336. Rajkossy T. Diffusion to fractal surfaces - II. Verification of theory / T. Rajkossy, L. Nyikos // *Electrochimica Acta*. – 1989. – Vol. 34, № 2. – P.171-179.
337. Электрохимические свойства гибридной системы литий-марганцевая шпинель/органический электролит/углерод / Н. Я. Иваничок, Р. И. Мерена, Р. П. Лисовский [и др.] / *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах* // *Материалы XII Международной конференции*. – Краснодар, 1-6 октября 2012. – С. 16-18.
338. Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення електричної енергії / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак [та ін.] // *Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ, 2007*. – 200 с.
339. Вольфович Ю. М. Электрохимические конденсаторы / Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М. // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38, № 9. – С. 1043 – 1068.
340. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting phisorption data for gas/solid systems // *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4), pp. 603 – 619.
341. Nian Y.R., Teng H. Nitric acid modification of activated carbon electrodes for improvement of electrochemical capacitance // *Journal of Electrochemical Society*. – 2002. – 149, №8, P. 1008-1014.
342. Д.А. Свешникова, М.М. Гафуров, М.Б. Атаев, К.Ш. Рабаданов, А.Ш. Асваров, А.Ш. Рамазанов, К.Г. Кунжуева. Сорбция ионов рубидия и цезия на химически модифицированных активированных углях / *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2013. Т. 4. № 1. С. 27-36.
343. Lozano-Castelló, D., Suárez-Garsía, F., Cazorla-Amoróz, D., Linares-Solano, Á., Porous texture of carbons, in *Carbons for Electrochemical*

Energy Storage Systems, CRC Press - Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York, 2002, 115-162.

344. А. П. Шпак, В. В. Шилов, О. А. Шилова, Ю. А. Куницкий, Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры (Киев: Академперіодика: 2004), ч. II., – 112 с.
345. G. Beaucage, J. Hyeonlee, Se. Pratsinis, and S. Vemury, Langmuir, 14, No. 20: 5751 (1998).
346. A. Guinier // Ann. Phys. 1939, v.12, p.161–167.
347. G. Porod, Small-Angle X-Ray Scattering (London: Academic Press: 1982).
348. D. Hulicova-Jurcakova, M. Kodama, S. Shiraishi, H. Hatori, Z.H. Zhu, G.Q. Lu, Adv. Funct. Mater. 19, 1800 (2009).
349. J.-w. Lang, X.-b. Yan, W.-w. Liu, R.-t. Wang, Q.-j. Xue. Influence of nitric acid modification of ordered mesoporous carbon materials on their capacitive performances in different aqueous electrolytes // Journal of Power Sources 204 (2012) 220– 229.
350. S.L. Revo, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, M.M. Kuzishin, Surf. Eng. Appl. Elect. 49 No1, 68 (2013).
351. V.V. Strelko, V.S. Kuts, P.A. Twower, Carbon 38 No10, 1499 (2000).
352. X.L. Chena, W.S. Lia, C.L. Tana, W. Lia, Y.Z. Wu, Power Sources 184, 668 (2008).
353. Y.R. Nian, H. Teng, J. Electroanal. Chem. 540, 119 (2003).
354. Osaka T, Liu X, Nojima M, Momma T. J. Electrochem Soc. 1999; 146: 1724.
355. K.J. Euler, R. Kirchhof, H. Metzendorf The electric conductivity and related phenomena of compressed powder materials // Materials Chemistry. - 1979. - 4(4). - P.611-629.
356. О.І. Стельмах, Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко. Електроопір композиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту // ФХТТ. - 2007. – Том 8, №2. - С.408-413.
357. A. Espinola, M. Mourente, M. Salles, A. Pinto. Electrical properties of carbons – resistance of powder materials // Carbon. - 1986. - 24. - P.337-341.

358. A. Celzard, J.F. Mareche, F. Payot, G. Furdin Electrical conductivity of carbonaceous powders // *Carbon*. - 2002. - 40. - P.2801-2815.
359. Рачій Б. І. Електропровідність нанопористого вуглецю в електрохімічних системах накопичення енергії: матеріали ІХ Міжнародної конференції ["Фізика і технологія тонких плівок та наносистем"], (Івано-Франківськ, 19-24 травн. 2003 р.) / М-во освіти і науки, ДВНЗ "Прикарпат. нац. у-тет ім. В. Стефаника"; заг. ред. Д.М. Фреїк // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: ХІ міжнародна конференція МКФТТПН-ХІ*. - 2007. - Т. 2. - С. 244.
360. Holm R. *Electric Contacts Handbook* / R. Holm, E. Holm. - 3th edition. - Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1958. - P. 522.
361. Euler K. J. The conductivity of compressed powders. A review / K. J. Euler // *Journal of Power Sources*. - 1978. - № 3. - P.117-136.
362. Остафійчук Б.К. Вплив ступеня ущільнення на електричну провідність композитного матеріалу / Б.К. Остафійчук, С.Л. Рево, М.М. Кузишин, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій // *Фізика і хімія твердого тіла*. - 2013. - Т. 14, № 4. - С. 734-740.
363. Probst N. Structure and electrical properties of carbon black / N. Probst, E. Grivei // *Carbon*. - 2002. - Vol. 40. - P. 201-205.
364. Marinhoa B. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder / B. Marinhoa, M. Ghislandia, E. Tkalyac, C.E. Koningc, G. Witha // *Powder Technology*. - 2012. - Vol. 221. - P. 351-358.
365. M.H. Abdullah, A.N. Yusoff. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite // *Journal of Alloys and Compounds*, **233**, pp. 129-135 (1996).
366. Sebastian D. On the importance of the structure in the electrical conductivity of fishbone carbon nanofibers / D. Sebastian, A.G. Ruiz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lazaro // *Journal of Materials Science*. - 2013. - Vol. 48, № 4. - P. 1423-1435.654654
367. Рачій Б. І. Електропровідність нанопористого вуглецю в електрохімічних системах накопичення енергії: матеріали ІХ Міжнародної конференції ["Фізика і технологія тонких плівок та

- наносистем"]], (Івано-Франківськ, 19-24 травн. 2003 р.) / М-во освіти і науки, ДВНЗ "Прикарпат. нац. у-тет ім. В. Стефаника"; заг. ред. Д.М. Фреїк // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI міжнародна конференція МКФТТПН-XI. - 2007. - Т. 2 . - С. 244.
368. Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, М.М. Кузишин, Б.І. Рачій, Р.А. Заторський, Р.П. Лісовський, В.І. Мандзюк. Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів суперконденсаторів // Ж. наноелектрон. фіз. – 2013. – Т.5, №4.
369. M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption - Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 89 (2010) 143–151
370. М. Лебовка, А. Гончарук, Ю. Бойко, Л. Лисецький, Г. Пучковська, Т. Гаврилко, Я. Бара, М. Дрозд. Міжфазові взаємодії та електрична провідність в композитах вуглецеві нанорурки/рідкий кристал. – Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009, т. 7, № 3, сс. 701-715
371. R.N. Bhowmik. Temperature- and frequency-activated semiconductor-to-metal transition in soft ferromagnetic $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite. – Mater. Res. Express 1 (2014) 015903 9
372. П.Т. Орешкин. Фізика напівпровідників и діелектриків. М.: Вища́я школа, 1977
373. А.А. Волков, Б.П. Горшунов, Г.В. Козлов. Динамічні властивості провідящих матеріалів. Труды ИОФАН, т.25, с.112 (1990).
374. D. Staresinic, K. Biljakovic, N.I. Baklanov, S.V. Zaitsev-Zotov. Low-frequency dielectric spectroscopy of low-energy excitations of the charge-density wave ground state. Ferroelectrics, v.176, p.335 (1996).
375. Smith N.V. Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity. PHYSICAL REVIEW B, 64, 155106 (2001).
376. M. Hövel, B. Gompf, M. Dressel. Electrodynamics of ultrathin gold films at the insulator-to-metal transition. – Thin Solid Films 519 (2011) 2955–2958

377. J.B. Goodenough. Direct Cation-Cation Interactions in Several Oxides // PHYSICAL REVIEW. – 1960. – Vol. 117, #6, pp. 1442-1451.
378. Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. Phys Rev Lett 2006;97:187401.
379. Zhou M, Cai T, Pu F, Chen H, Wang Z, Zhang H, et al. Graphene/carbon-coated Si nanoparticle hybrids as high-performance anode materials for Li-ion batteries. ACS Appl Mater Interfaces 2013;5:3449–55.
380. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна, В.В. Стрельчук, С.І. Будзуляк, І.М. Будзуляк, І.Ф. Миронюк, Б.І. Рачій. Електричні та оптичні властивості пористого вуглецевого матеріалу // Фізика і хімія твердого тіла Т. 13, № 1 (2012) С. 94-101.
381. R.J. Nemanich, S.A. Solin. Observation of an anomalously sharp feature in the 2nd order Raman spectrum of graphite // Solid State Comm. – 1977. - Vol. 23. - P. 417-420.
382. A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon. Raman microprobe studies on carbon materials // Carbon, 32 (8), pp. 1523-1532 (1994).
383. B. Dippel, J. Heintzenberger. Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy // Journal of Aerosol Science, 30 (1), pp. 907-908 (1999).
384. J.W. Lang, X.B. Yan, W.W. Liu, R.T. Wang, Q.J. Xue. Influence of nitric acid modification of ordered mesoporous carbon materials on their capacitive performances in different aqueous electrolytes // Journal of Power Sources – 2012. – №24. – P. 220-229.
385. F. Su, C.K. Poh, J.S. Chen, G. Xu, D. Wang, Q. Li, J. Lin, X.W. Lou, Energ. Environ. Sci. 4, 717 (2011).
386. J.-W. Shim, S.-J. Park, S.-K. Ryu. Effect of modification with HNO and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. – Carbon 39 (2001) 1635-1642.
387. V. Strelko Jr., D.J. Malik, M. Streat. Characterisation of the surface of oxidised carbon adsorbents. – Carbon 40 (2002) 95–104.

388. M. Zhu, C.J. Weber, Y. Yang, M. Konuta, U. Starke, K. Kern, A.M. Bittner, Carbon 46, 1829 (2008).
389. R. Mahalakshmy, P. Indraneel, B. Viswanathan, Indian. J. Chem. 48, 352 (2009).
390. А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т. Г. Федулина. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007, 54 с.
391. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
392. W. Shen, Z. Li, Y. Liu, Recent Patents on Chemical Engineering 1 No1, 27 (2008).
393. J.R. Macdonald, G.B. Cook. Reply to comments by Almond and West on Na β -alumina immittance data analysis // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1985. Vol. 193. pp. 57-74.
394. Электрохимический импеданс / [Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В.]. – М.: Наука. – 1991. – 331 с.
395. Pajkossy T. Diffusion to fractal surfaces - II. Verification of theory / T. Pajkossy, L. Nyikos // Electrochimica Acta. – 1989. – Vol. 34, № 2. – P.171-179.
396. X.M. Liu, Y.H. Zhang, X.G. Zhang, S.H. Fu, Electrochim. Acta 49 (2004) 3137.
397. Deyang Qu. Studies of activated carbons used in double layer supercapacitors // Journal of Power Sources. – 2002. – V. 109, № 2. – P. 403-411.

ЗМІСТ

Вступ	3
Розділ 1. Закономірності процесів накопичення заряду в електрохімічних системах	5
§ 1.1. Загальна характеристика електрохімічних систем накопичення, генерування та збереження енергії	5
§ 1.2. Низькорозмірні структури та їх композити як основа електродів енергонакопичувальних та енергогенеруючих пристроїв	12
§ 1.3. Взаємодія матеріалу електродів накопичувальних і генеруючих пристроїв з різними електролітами	26
§ 1.4. Механізми ємнісного, псевдоємнісного та фарадеївського накопичення електричної енергії електрохімічними системами	28
Розділ 2. Синтез і модифікація електродних матеріалів та формування композитів на їх основі	39
§ 2.1. Нанопористий вуглець як складова композиту електродів пристроїв накопичення і генерування заряду	39
§ 2.2. Методи отримання нанокompозитів	54
Розділ 3. Структура і фізичні властивості дисульфиду титану та композиту на його основі	61
§ 3.1. Структура та морфологія поверхні композиту TiS_2/C ...	61
§ 3.2. Мікро-комбінаційне розсіювання світла композитів TiS_2/C	66
§ 3.3. Термічний аналіз композитів TiS_2/C	69
Розділ 4. Електрохімічні властивості дисульфиду титану і композиту TiS_2/C, модифікованих лазерним промінням та ультразвуковим диспергуванням	73
§ 4.1. Електричні властивості композитів TiS_2/C , опромінених лазером та ультразвуком	73
§ 4.2. Механізми накопичення заряду в лазерно опромінену композиті TiS_2/C	76

§ 4.3. Композит TiS_2/C в електрохімічних пристроях накопичення і генерації енергії	85
Розділ 5. Дисульфід молібдену та композит MoS_2/C.	
Структура і фізичні властивості	96
§ 5.1. Структура композитів MoS_2/C	96
§ 5.2. Мікро-КРС композитів дисульфід молібдену / нанопористий вуглець	103
§ 5.3. Питома електропровідність композитів MoS_2/C	109
Розділ 6. Електрохімічні властивості дисульфиду молібдену	114
§ 6.1. Електрохімічна поведінка MoS_2 у різних електролітах	114
§ 6.2. Електрохімічні властивості композиту MoS_2/C , отриманого механохімічним методом	118
§ 6.3. Заряд/розрядні процеси в електрохімічних системах, створених на основі композиту MoS_2/C , модифікованого лазерним опроміненням та ультразвуком	120
§ 6.4. Питомі енергетичні характеристики ЛДС на основі нанокompозитів MoS_2/C	128
§ 6.5. Питомі ємнісні і енергетичні характеристики гібридних конденсаторів, сформованих на основі нанокompозитів MoS_2/C	133
Розділ 7. Композитні матеріали гідроксид нікелю, триоксид молібдену / нанопористий вуглець	140
§ 7.1. Кристалічна структура і морфологія поверхні α -, β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та композитів, сформованих на основі нанопористого вуглецю	140
§ 7.2. Термічний аналіз композитів β - $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$	145
§ 7.3. Спектри мікро-КРС гідроксиду нікелю та композиту β - $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$	147
§ 7.4. Електропровідність композитів α -, β -гідроксид нікелю / нанопористий вуглець	149
§ 7.5. Заряд/розрядні процеси в електрохімічних системах,	

сформованих на основі лазерно опроміненого та підданого дії ультразвуку композиту β -Ni(OH) ₂ /C	152
§ 7.6. Електрохімічна поведінка композитів α -Ni(OH) ₂ /C, отриманих гідротермальним методом	164
§ 7.7. Порівняльні питомі характеристики гібридних систем на основі композитів гідроксид нікелю, триоксид молібдену / нанопористий вуглець	169
Розділ 8. Закономірності накопичення заряду на міжфазних межах наногібридизованих структур	175
§ 8.1. Інтеркаляційне струмоутворення у тальку, легованому киснем і сіркою	175
§ 8.2. Лазерна стимуляція інтеркаляційних процесів у тальку	182
§ 8.3. Імпеданс і фотодіелектричні властивості нанопористих кремнеземних матриць з інкапсульованими родаміном-C і родаміном-6Ж	186
§ 8.4. Термодинамічні і кінетичні особливості Li+ інтеркаляційного струмоутворення у супрамолекулярних ансамблях ієрархічної архітектури на базі МСМ-41 і розширеного графіту з карбамідним кавітандом	198
Розділ 9. Гібридні конденсаторні системи пористий вуглецевий матеріал / шпінель	204
§ 9.1. Електрохімічна поведінка системи ПВМ / шпінель у водних розчинах електролітів	204
§ 9.2. Електрохімічна поведінка гібридних систем ПВМ / ЛМШ в органічних електролітах	220
§ 9.3. Експлуатаційні параметри лабораторних зразків ГЕК . .	226
Розділ 10. Механізми псевдоємності в електрохімічних конденсаторах, сформованих на основі азотовмісних НВМ	229
§ 10.1. Структурні особливості формування азотовмісних НВМ	229
§ 10.2. Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів	

псевдо конденсаторів	240
§ 10.3. Електрична провідність азотовмісних нанопористих вуглецевих матеріалів	247
§ 10.4. Оптичні властивості N-збагаченого нанопористого вуглецевого матеріалу	254
§ 10.5. Вплив модифікації поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу оксидами металів на ємнісні та кінетичні властивості ЕК	261
Список використаних джерел	271

Наукове видання

БУДЗУЛЯК Іван Михайлович, ЯБЛОНЬ Любов Степанівна,
ОСТАФІЙЧУК Богдан Костянтинович, ГРИГОРЧАК Іван Іванович,
МОРУШКО Ольга Василівна, ХЕМІЙ Ольга Михайлівна

**НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ
В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ, СФОРМОВАНИХ
НА ОСНОВІ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР**

Монографія

В авторській редакції

Головний редактор *Василь ГОЛОВЧАК*

Підп. до друку 27.12.2018.
Формат 60x84/16. Гарнітура “Times New Roman”.
Ум. друк. арк. 18,4. Наклад 300 пр.

Видавець

Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника
76025, м. Івано-Франківськ,
вул. С.Бандери, 1, тел.: 71-56-22
E-mail: vdvcit@pu.if.ua

*Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 2718
від 12.12.2006*

ISBN 978-966-640-459-9