

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БОЙЧУК ВОЛОДИМИРА МИХАЙЛІВНА

УДК 66.048.914:544.6:620.22:620.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ТА
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСИСТЕМ НА
ОСНОВІ СПОЛУК Ni та Mo і
ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

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

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

Івано-Франківськ – 2019

АНОТАЦІЯ

Бойчук В.М. Синтез, структурно-морфологічні та електрохімічні властивості наносистем на основі сполук Ni та Mo і вуглецевих матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

У дисертації реалізовано цілісне експериментальне вивчення взаємозв'язків між умовами отримання та структурно-морфологічними властивостями композитних систем на основі вуглецевих наноматеріалів (відновлений оксид графену (rGO), мікро- та мезопористий вуглець) і гідроксидів нікелю, сульфідів та оксидів молібдену, ультрадисперсної нікель-залізної шпінелі, а також енергоємними параметрами електродів електрохімічних конденсаторів на основі цих матеріалів за умови застосування водного лужного електроліту. Здійснено порівняльний аналіз впливу умов кислої та лужної активації на структурно-морфологічні та електрохімічні властивості пористих вуглецевих матеріалів. Зокрема, було встановлено, що додаткова обробка ультразвуком та азотною кислотою веде до збільшення питомої площі поверхні в діапазоні 950 -1880 м²/г для випадку вуглецевих матеріалів, отриманих активацією ортофосфорною кислотою карбонізованої при 900°C органічної сировини рослинного походження. При цьому відкриваються можливості контролю співвідношення мікро- та мезопор, що дозволило збільшити питому ємність електрохімічних симетричних конденсаторів в 1,5 раза – до 170 Ф/г. Активація азотною кислотою очищає вуглецевий каркас від залишків лігніну, збільшуючи величину питомої площі поверхні, що приймає участь у формуванні ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт та підвищує змочуваність поверхні вуглецевого матеріалу у водних електролітах. Застосування процедури лужної активації за умови варіації числа активаційних процедур та масового співвідношення між активаційним агентом (NaOH) і вуглецевою сировиною, отриманою при різних температурах карбонізації, дозволило цілеспрямовано модифікувати пористу структуру вуглецевого матеріалу. Мінімальні значення розмірів кристалітів графіту (2,8-3,1 нм) та максимальний ступінь графітизації зафіксовано для вуглецевих матеріалів, синтезованих при масовому співвідношенні між NaOH та вуглецевим матеріалом рівному 0.75 незалежно від температури карбонізації сировини. Значення питомої площі поверхні для зразків, карбонізованих при 600 та 900°C, після однократної активації становлять 270-420 та 130-550 м²/г, причому збільшення концентрації активацій-

ного агента веде до росту S_{BET} , а повторення активаційної процедури веде до зниження S_{BET} . Встановлено зниження ступеня графітизації після повторення лужної активації за умови росту величин потенціалів плоских зон та концентрації носіїв струму. Максимальні значення ємності, розраховані за даними гальваностатичного циклювання для вуглецевих матеріалів, отриманих при 600 та 900°C становлять близько 100 і 120 Ф/г відповідно. Відповідно до результатів циклічної вольтамперометрії для електродів на основі допованого азотом пористого вуглецевого матеріалу, вклад окисно-відновних реакцій у загальну ємність складає до 46 % для однократно активованого при максимальній концентрації активаційного агента зразка отриманого при 900°C. Збільшення концентрації активатора веде до росту внеску псевдоємності.

Здійснено порівняння структури, морфології, електропровідності оксиду графену, отриманого методами Хамерса (Н) та Маркано-Тоура (МТ), а також хімічно відновленого оксиду графену (rGO(Н)) та rGO(МТ) відповідно). Виявлено, що перший метод дозволяє отримати відносно менші за товщиною частинки оксиду графену, ніж другий (3,4 та 5,6 нм, відповідно). Середні значення діаметра та товщини для частинок rGO(Н) становлять 0,75 і 2,5 нм відповідно, тоді як для випадку іншого синтезу – 1,06 і 7,50 нм. Фрактальна розмірність отриманих матеріалів близька до 2,4. Розподіл пор за розмірами для rGO(Н) має два максимуми при 1,3 і 3,3 нм, тоді як для rGO(МТ) спостерігається їх звуження зі спадом вмісту мезопор. Питома площа поверхні rGO(Н) і rGO(МТ) дорівнює 1154 і 856 м²/г при загальному об'ємі пор 0,66 і 0,29 см³/г відповідно. rGO(Н) складається з ламелярних агломератів діаметром 15-35 нм та товщиною 5 нм, в той час як rGO(МТ) формується протяжними пластинчастими агломератами з товщиною близько 12 нм. Морфологічні відмінності між матеріалами визначають різницю у величинах енергії активації електричної провідності – 0,06-0,08 та 0,60-0,80 еВ відповідно. Для обох зразків відновленого оксиду графену електропровідність реалізується як через транспорт електронів в частинках rGO так і через стрибкоподібне переміщення носіїв заряду між окремими частинками, які формують тримірну сітку. Ультрадисперсний моноклінний MoO₂ та композити MoO₂/C та MoO₂/rGO отримувалися гідротермальним методом, причому отримання вуглець-вмісних систем передбачало введення в реакційне середовище колоїдних розчинів мікропористого вуглецю чи оксиду графену (МТ). Для всіх зразків присутня рентгеноаморфна складова причому для MoO₂/rGO спостерігається орієнтаційний вплив графенових частинок при нуклеації фази MoO₂. Середній розмір областей когерентного розсіювання фази оксиду молібдену для систем MoO₂, MoO₂/rGO та MoO₂/C становить 5,2, 6,0 та 6,4 нм відповідно. Розміри агломератів для MoO₂/rGO складають

12-13 нм тоді як для чистого MoO_2 – 14-17 нм. Пориста структура MoO_2/rGO та MoO_2/C формується графеновою (мікропори) та оксидною (мезопори) компонентою, при звуженні діапазону розподілу пор для оксидної складової внаслідок заповнення міжчастинкових пор вуглецевими фрагментами. Для MoO_2 переважає перколяційний тип електронного транспорту. Для композитів провідність по міжзеренних границях домінує на низьких частотах тоді як транспорт носіїв в об'ємі кристалітів переважає на високих частотах при величині енергії активації $0,146 \pm 0,015$ еВ. Збільшення частоти зовнішнього електричного поля призводить до зменшення провідності графенової та росту оксидної складових. Розроблено модель, яка описує експериментальні частотно-температурні залежності провідності MoO_2/rGO в рамках припущення про домінування переносу носіїв струму по границях розділу між частинками MoO_2 та відновленого оксиду графену за умови, що при гідротермальній синтезі частинки rGO виступають в ролі зародків фази MoO_2 з утворенням тримірної сітки об'єднаних наночастинок MoO_2 та rGO, а вуглецеві фрагменти формують оболонки навколо кластерів MoO_2 . Для композиту MoO_2/C виявлено два характеристичні значення енергії активації провідності – 0,046 та 0,019 еВ. Перенесення носіїв заряду при температурах нижчих за 75°C відбувається по каналах сформованих вуглецевими частинками, тоді як при вищих температурах відбуватиметься міграція електронів між частинками MoO_2 та мікропористого вуглецю. Для електродів на основі MoO_2/rGO ріст масового вмісту графенової компоненти з (1:1) до (1:2) в порівнянні з оксидною складовою призводить до росту коефіцієнта дифузії з $1,3 \cdot 10^{-12}$ до $4,1 \cdot 10^{-12}$ cm^2/s , тоді як для MoO_2 без вуглецевої компоненти – $4,6 \cdot 10^{-13}$ cm^2/s , що стало передумовою досягнення величини питомої ємності до 400 Ф/г. Величина питомої ємності для матеріалів MoO_2/C зменшується з ростом масового вмісту вуглецевої складової з (1:1) до (1:2) від 225 до 120 Ф/г. Загалом, для композитів MoO_2/rGO і MoO_2/C спостерігається зменшення складової псевдоємності з ростом вмісту вуглецевої компоненти. Ультрадисперсні композити на основі 2H- MoS_2 та вуглецевого матеріалу отримувалися гідротермальним методом з використанням катіонної (цетилтриметиламоній бромід) чи неіонної (Triton-X) поверхнево-активної речовини. В отриманих матеріалах графеноподібні фрагменти дисульфиду молібдену розділяться шарами аморфного карбону. Застосування MoS_2/rGO (1:1) та MoS_2/C (1:1) як основи електродного матеріалу для суперконденсаторів з водним електролітом (6 М KOH) дозволило отримати значення питомої ємності до 200 Ф/г.

Гідроксид нікелю з частинками ламелярної форми з розмірами в площині (001) близько 15 нм отримувався гідротермальним методом. Встановлено, що для цього матеріалу переважає протонна електропровідність зі значеннями

енергії активації $0,49 \pm 0,03$ eВ. Методом ультразвукової диспергації β -Ni(OH)₂ та відновленого оксиду графену було отримано композитні матеріали з контрольованими морфологічними та електрофізичними властивостями, причому для композитів спостерігається зменшення розміру частинок фази Ni(OH)₂. Для композитів β -Ni(OH)₂/rGO при температурі меншій, ніж 100°C, та низьких частотах переважає протонна провідність, тоді як збільшення температури та частоти викликає ріст вкладу електронної провідності графенової складової при величинах енергії активації цих складових близько 0,10 та 0,06 eВ відповідно. При швидкості сканування потенціалу 0,5 мВ/с питома ємність композиту Ni(OH)₂/відновлений оксид графену становить близько 510 Ф/г. Для композитних матеріалів на основі Ni(OH)₂ та відновленого оксиду графену питома ємність рівна 145, 102 та 89 Ф/г для масового співвідношення компонент 2:1; 1:1 та 1:2, відповідно. Збільшення відносного вмісту графенової компоненти веде до росту дисперсності матеріалу з паралельним ростом міжплощинної відстані для фази β -Ni(OH)₂ в напрямку кристалографічної осі *c*. Для електродів на основі композиту β -Ni(OH)₂/rGO вклад псевдоємнісної складової у загальну ємність матеріалу становить близько 91%. Величини коефіцієнтів дифузії редокс-активних частинок для електродів на основі Ni(OH)₂ та Ni(OH)₂/rGO у 6 М водному КОН рівні $2,1 \cdot 10^{-12}$ та $4,5 \cdot 10^{-12}$ см²·с⁻¹ відповідно. Оптимізація йонного та електронного транспорту носіїв заряду внаслідок покращення омичного контакту між частинками β -Ni(OH)₂ та відновленого оксиду графену веде до підвищення ефективності перебігу поверхневих окисно-відновних реакцій та збільшення величини питомої ємності матеріалу.

Здійснено аналіз формування та впливу умов отримання на електрохімічні властивості матеріалів зі структурою шпінелі та композитних систем на основі цих матеріалів та rGO. На основі теорії часткового заряду побудовано та експериментально перевірено зі застосуванням оптичної спектроскопії модель нуклеації фази нікель-залізної шпінелі у водному розчині солей заліза та нікелю. Показано, що при сумісному гідролізі солей Fe(III), Fe(II) та Ni(II) при рН \approx 11,0 відбувається формування комплексів $[Fe^{(III)}_2Fe^{(II)}Ni^{(II)}O^{2-}(OH)_2(OH_2)_{10}]^{+4}$, оляційно-оксоляційна взаємодія яких призводить до нуклеації фази NiFe₂O₄. Вперше до аналізу структури дефектної шпінелі Ni_xFe_{3-x}O_{4- δ} застосовано модифікований кристалоквазіхімічний підхід. При цьому було показано, що формування катіонних вакансій у октапідгратці структури шпінелі ($\delta < 0$) є ймовірним в діапазоні значень $0,0 < x < 0,4$, тоді як збільшення значень сталої ґратки може бути наслідком росту катіонної надстехіометрії. Отримані висновки було експериментально перевірено при синтезі ультрадисперсних феритів з структурою шпінелі Fe₃O₄ та NiFe₂O₄ методом

сумісного осадження із суміші розчинів солей Fe(III), Fe(II) та Ni(II). Середні розміри областей когерентного розсіювання для отриманих оксидів становлять $3,0 \pm 0,2$ нм для обох зразків. Величина питомої площі поверхні для отриманих мезопористих оксидів Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 становить 135 та 163 m^2/g відповідно. Застосування низькотемпературної месбауерівської спектроскопії з встановленням температурних залежностей величин ефективного магнітного поля на ядрі ^{57}Fe було розраховано середні розміри частинок для Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 – $9,5 \pm 0,3$ та $7,9 \pm 0,5$ нм відповідно.

Композитні системи нікель-залізна шпінель/відновлений оксид графену отримувалися як гідротермальним методом, так і з використанням методу золь-гель автогоріння з наступним аналізом структурних, морфологічних та електрофізичних характеристик отриманих матеріалів. Ультрадисперсний $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (масове відношення компонент 1:1) синтезувався сумісною гідротермальною обробкою суміші водних розчинів нітратів нікелю (II) і заліза (III) при 180°C впродовж 10 год за умови присутності в реакційному середовищі колоїдного розчину оксиду графену, отриманого за протоколом Хамерса та гідрату гідразину як відновника. Збільшення середньої відстані між графеновими шарами в $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ з 0,360 до 0,395 нм пов'язане з нуклеацією частинок шпінелі на поверхні фрагментів GO. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ характеризується складною морфологією і формується агломератами з середніми розмірами 15-25 нм. Месбауерівські спектри $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ при кімнатній температурі та при 90 K дуже близькі, що зумовлюється диспергацією матеріалу внаслідок присутності графенової компоненти при збереженні особливостей магнітної мікроструктури оксидної складової. Величина енергії активації електропровідності для $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}(\text{H})$ становить $0,23 \pm 0,01$ eV при домінуванні механізму скорельованих стрибків носіїв струму між локалізованими станами, тоді як для шпінелі NiFe_2O_4 без графенової компоненти, домінує провідність за участі великих поляронів з енергією активації $0,37 \pm 0,02$ eV.

Здійснено аналіз впливу комплексоутворювача (гліцину, лимонної кислоти, сечовини) на кристалічну та магнітну мікроструктуру й електрохімічні характеристики залізо-нікелевих шпінелей і композитів NiFe_2O_4 /відновлений оксид графену, отриманих методом золь-гель автогоріння. Для NiFe_2O_4 отриманих з використанням гліцину та лимонної кислоти характерним є механізм гелеутворення за умови дифузійно-обмеженої агрегатації кластерів, що призводить до формування після автогоріння відносно менших за розміром частинок оксидної фази. Присутність частинок оксиду графену викликає агрегатацію кластерів та ріст розмірів частинок оксидної фази. Для композиту $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманого за участі сечовини, присутність частинок оксиду графену призводить до переходу від реакції обмеженої агрегатації кластерів

до агрегатації з дифузійними обмеженнями за умови зменшення середнього розміру кластерів оксидної фази. Використання сечовини дозволило збільшити величину питомої площі поверхні композиту $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ до $136 \text{ м}^2/\text{г}$ та внаслідок оптимізації умов транспорту носіїв заряду отримати для електродів на основі цього матеріалу, значення питомої ємності до 215 Ф/г при застосуванні 6M водного розчину KOH як електроліту.

Ключові слова: вуглецеві наноматеріали, відновлений оксид графену, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, MoO_2 , MoS_2 , NiFe_2O_4 , псевдоємність, електрохімічний конденсатор.

ABSTRACT

Boichuk V.M. Synthesis, structural, morphological and electrochemical properties of nanocomposite systems based on Ni and Mo compounds and carbon materials. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of the Physical and Mathematical Science in specialty 01.04.18 - Physics and Chemistry of a Surface. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

The complete experimental study of the correlation between obtaining conditions and structural and morphological parameters of composite systems based on carbon nanomaterials (CM) (reduced graphene oxide (rGO), micro- and mesoporous carbon) and nickel hydroxides, molybdenum sulfides and oxides, ultrafine nickel-iron spinel, as well as capacitive characteristics of electrochemical capacitors based on these materials in aqueous alkaline electrolyte has been realized. The microporous carbons were obtained by chemical activation of previously carbonized plant raw material. The comparative analysis of the influence of acid and alkaline activation conditions on the electrochemical properties of porous carbon materials has been carried out. It was determined that ultrasonic and nitric acid treatment causes the increase in the specific surface area from 950 up to $1880 \text{ м}^2/\text{g}$ for carbon materials carbonized at 900°C and activated with orthophosphoric acid. The synthesis method allows controlling the ratio of micro- and mesopores. The additional treatment procedures increase the specific capacity of electrochemical capacitors with aqueous electrolyte (6M KOH) by 1.5 times. The increasing of activation agent (NaOH) concentration in the case of alkaline activated carbons causes the increase in micropores volume regardless of carbonization temperature. The increasing of carbonization temperature from 600 up to 900°C leads to the mesopores formation under the same conditions of chemical treatment with the simultaneous compaction of the material at macro-level. The specific surface area values increase with the increasing of activation agent concentration for once acti-

vated samples obtained at 600 and 900 °C. The slight decreasing of BET surface area for double activated CMs obtained at the same concentration of activation agent was observed for both carbonization temperatures. Samples obtained at maximal values of NaOH concentration have a maximal (582 m²/g) value of specific surface area. The small deviation of flat band potential values was observed for CM synthesized at 600 °C when CMs obtained at 900 °C are characterized by changes of E_{fb} values in a wide range. Double activated CM carbonized at 600 °C and 900°C at m(NaOH):m(C) weight ratio equals to 0.75 have the highest charge carriers concentration in combination with the relatively high values of flat band potential and have the best preconditions for good performance as an electrode material for supercapacitors. The maximal values of specific capacitance of CM carbonized at 600°C and 900°C are about 100 and 120 F/g, respectively. The variation of activation agent concentration and the number of activation procedures allows controlling the specific surface area and relative content of micropores and predicting the contributions of double layer capacitance and diffusion-controlled redox capacitance to the total capacitance of microporous carbon.

The comparative analysis of electrical properties of graphene oxide samples synthesized by Hummers and Marcano-Tour route and also reduced graphene oxide samples obtained using hydrothermal hydrazine-assisted treatment was performed. It was determined that excluding the NaNO₃, increasing of KMnO₄ content and the use of H₂SO₄ / H₃PO₄ mixture determine structural and morphological properties of GO and rGO. Plate-like agglomerates of GO(H) samples consist of coherently scattered primary packages with average sizes of about 3.6 nm and width of about 3.4 nm while the GO(MT) material is formed by larger particles with average sizes and width of about 6.6 and 5.6 nm, respectively. The activation energies of hopping proton conductivity for GO(H) and GO(MT) are 0.06-0.07 and 0.07-0.10 eV, respectively. It can be assumed that the number of epoxy groups located on the edges of graphene sheet is increased for this material. It causes relatively more structural inhomogeneity of rGO(H) after reduction. rGO(H) material consists of individual plate-like particles with the average diameter of about 15-35 nm and width of about 5 nm, whereas rGO(MT) material consists of randomly aggregated carbon packages (average width of about 12 nm) which form a mesoporous 3D-grid. The fragmentation of rGO(H) material results in the higher concentration of structural defects and holes in graphene planes. Electrical conductivity of both rGO samples is caused by charge migration in the graphene fragments and the hopping transfer of charge carriers between packages of graphene layers. The different values of activation energy for rGO(H) and rGO(MT) materials (0.60-0.70 eV and 0.06-0.08 eV, respectively) are the result of morphological differences between rGO(H) and rGO(MT) samples with specific surface area of about 1154 and

856 m²/g and a pore volume of 0.66 and 0.29 cm³/g, respectively. Higher structural homogeneity of rGO(MT) contributes to charge carrier migrating in the mesoporous grid of graphite fragments with lower activation energies when hopping migration between separate graphene packages in the case of rGO(H) involves higher activation energy of the charge transfer process.

Ultrafine MoO₂ and composite material of MoO₂ with reduced graphene oxide (MoO₂/rGO) and nanoporous carbon (MoO₂/C) were obtained by hydrothermal route. All the samples consist of monoclinic MoO₂ phase. Average sizes of coherent scattering domains for MoO₂, MoO₂/rGO and MoO₂/C materials were 5.2, 6.0 and 6.4 nm, respectively. For MoO₂/rGO composite material the average thickness of stacked graphene planes is about 1.8±0.3 nm (XRD data) so it consists of 2-3 graphene planes. The MoO₂/C material is more homogeneous and small carbon fragments form "shells" around MoO₂ particles. Graphene component is characterized by micro- and mesopores with maximum diameters of 1.45 and 3.25 nm, when pore distribution for MoO₂ are in the range of 7-20 nm. There is a «narrowing» of the pore distribution range for the oxide component of MoO₂/rGO and MoO₂/C composite materials, compared to the «pure» MoO₂ that is the result of filling in the interparticle pores with carbon fragments. The electrical conductivity of the obtained materials was investigated by impedance spectroscopy (IS) in the temperature range of 25-200 °C and was fitted with Johnson model. The electrical conductivity activation energy for MoO₂ is 0,146 ±0,015 eV. The presence of two conduction mechanisms (activation energies of about 0.10±0.01 eV and 0.23±0.01 eV) for MoO₂/rGO dominating at different temperatures is observed. An increase in the temperature causes the redistribution of the electrical conductivity contributions for the oxide and graphene components. The models of MoO₂/rGO and MoO₂/C CM were proposed. The increased electrical conductivity of composite materials allows using redox component of MoO₂ capacitance effectively. The specific capacitance value of the MoO₂/rGO composite material calculated from galvanostatic cycling data at 1 A / g current density reaches 395 F / g. The capacitance value of this material from CVA data is 232 F / g at scan rate of 0.5 mV / s. The calculated values of diffusion coefficient are 1.3·10⁻¹² and 4.1·10⁻¹² cm² / s for MoO₂ / rGO materials with component ratio of 1:1 and 1:2, respectively. The scheme of possible mechanisms of MoO₂ / rGO electrode redox response was proposed. MoO₂ / mesoporous carbon (component mass ratio of 1:1) and MoO₂ / rGO (component mass ratio 1:1) have a close capacitance dependencies on the potential scan rate but further increasing of carbon content caused the decrease in Faradaic component and total capacitance value. MoS₂ / carbon nanocomposite materials were obtained via hydrothermal synthesis at the presence of ionic (cetyltrimethylammonium bromide) and non-

ionic (Triton-X) surfactants and microporous carbon. Micelles of detergents played the role of templates and initial shape and size of MoS₂ particles. It is shown that the resulting material consists of MoS₂ layers alternating with amorphous carbon. It was determined the increasing the interatomic distances within the (001) crystallographic plane for MoS₂ nanoparticles and shown the presence of single atomic layers formed by S-Mo-S structural units without considerable interstacking. The annealing at 500°C leads to the destruction of crystal ordering for MoS₂ for composite materials obtained by surfactant-assisted methods. The nanocomposite material obtained on the base of microporous carbon consists of turbostratically stacked nanosheets of MoS₂ with the relatively low ordering separated by amorphous carbon fragments. The annealing at 500°C leads to the agglomeration of MoS₂ particles and the formation of carbon shells around them. The use of MoS₂/rGO and MoS₂/C CMs as an electrode for aqueous electrolyte hybrid supercapacitors allows achieving specific capacitance values up to 200 F/g.

Simple and effective hydrothermal synthesis of β -Ni(OH)₂ / rGO using ultrasonic dispersion of hydrothermally synthesized β -Ni(OH)₂ and chemically reduced graphene oxide was proposed. The preferred orientation of β -Ni(OH)₂ crystallites in (001) crystallographic plane was observed. The increasing of carbon component in composite material leads to the increase in sample dispersion degree. The increasing of interplanar distance along crystallographic direction *c* for β -Ni(OH)₂ / rGO composite (component's ratio of 1:2) can be explained by insertion of carbon atoms. The frequency dependencies of conductivity of initial components (β -Ni(OH)₂ and rGO) and composite materials at different component's ratio were investigated. The protonic conductivity mechanism is dominating for pure β -Ni(OH)₂ up to 150 °C. Activation energy of electronic conductivity for reduced graphene oxide was about 0.07 eV. The frequency and temperature dependences of electrical conductivities were observed for the samples with component ratio of 1:2 and 1:1. The formation of β -Ni(OH)₂/rGO nanocomposite at component ratio of 1:2 leads to frequency-independent conductivity with activation energy value of about 0.06 eV. The dominating of electrostatic and Faradaic capacitance response was observed for rGO- and β -Ni(OH)₂-based electrodes, respectively. The maximal capacitive performance was observed for β -Ni(OH)₂/rGO composite material with component ratio of 2:1. The specific capacitance increasing for β -Ni(OH)₂/rGO system in comparison with pure β -Ni(OH)₂ and rGO is a result of increase in both electron and ion transfer (the growth of K⁺ ions diffusion coefficient from $2.1 \cdot 10^{-12}$ to $4.5 \cdot 10^{-12}$ cm²/s was observed) due to the increase in electrical conductivity and electrode / electrolyte interface area.

The hydrolysis of iron and nickel salts was analysed from the viewpoint of partial charge theory. A relationship between the pH and the protolysis degree (h) was established. It is assumed that nucleation of specific phase is caused by spatial arrangement of the primary monomers $M(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$ (M=Fe³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺) during the polycondensation. The use of UV-vis spectroscopy allows observing the changes of optical transmission of iron nitrate and nickel nitrate aqueous solution at predicted pH values which correspond to formation of different types of hydrocomplexes. In particular, at pH values of about 11.0 the formation of $[Fe^{(III)}_2Fe^{(II)}Ni^{(II)}O^{2-}(OH)_2(OH_2)_{10}]^{+4}$ complexes begins with the next olation and oxolation and that leads to nucleation of oxyhydroxydes as a centers of spinel phase formation. The crystal-quasichemical analysis revealed the presence of non-compensated negative charge in B-sublattice of Ni_xFe_{3-x}O_{4-δ} spinel at δ>0 values when electrical neutrality of crystal lattice at δ<0 is a result of mutual charge compensation in the octahedral sublattice. Under δ>0 condition the concentration of Fe²⁺ ↔ Fe³⁺ pairs that are responsible for percolation-type electrical conductivity decreases linearly with the increase in the concentration of Ni²⁺ regardless to anionic nonstoichiometry. At δ<0 the formation of cation vacancies in octahedral sublattice are probable at Ni²⁺ ions concentration <0.4 at/ per unit formula when the anionic non-stoichiometry is predominant at the relatively higher Ni²⁺ ions concentration values. These conclusions were experimentally tested at the synthesis of ultrafine iron and nickel spinels.

Ultrafine nickel iron spinel NiFe₂O₄ and NiFe₂O₄/rGO nanocomposite materials were synthesized via self-combustion method using glycine (G), citric acid (CA) and urea (U) as a chelating agent. The obtained powders were annealed at the temperature of 600 °C. The average crystallite sizes for NiFe₂O₄ materials obtained at glycine- and citric acid-assisted routes are smaller in comparison with composite materials annealed at the same temperature. At the same time NiFe₂O₄/rGO composite materials obtained using urea as chelating agent has smaller average particle sizes compared to the pure NiFe₂O₄ obtained under the same conditions. The superparamagnetic behavior of nickel spinel nanoparticles for NiFe₂O₄ and NiFe₂O₄/rGO materials was investigated. It was determined that the highest temperature stability of ultrafine particles is observed for NiFe₂O₄(G) and NiFe₂O₄/rGO (U) samples. The average particle sizes of NiFe₂O₄(G) after annealing at 300°C calculated from Mossbauer data are about 12 nm that is very close to the results obtained from XRD data – 11 nm. The difference in structural and magnetic properties of NiFe₂O₄(U) sample are explained by the predomination of RLCA-type of primary clusters aggregation at a stage of gel formation with the obtaining of relatively large particles during the combustion process. The implementation of DLCA-type aggregation for NiFe₂O₄(G) and NiFe₂O₄(CA) materials causes relatively

smaller average particle sizes. The presence of graphene oxide colloidal particles leads to the formation of growing centers in the reaction medium that results in the promotion of cluster aggregation for NiFe₂O₄ / GO (G) and NiFe₂O₄ / rGO (CA) materials and the increase in average particle sizes. For NiFe₂O₄ / rGO (U) sample, the presence of graphene oxide particles leads to the transitions from RLCA- to DLCA-type of aggregation with a significant decrease in average particle sizes. The use of NiFe₂O₄/rGO (U) composite-based electrodes allows reducing the agglomeration of particles and obtaining high values of the specific surface area (up to 136 m²/ g) with specific capacitance up to 215 F/g at the value of effective diffusion coefficient of about 3.9·10⁻¹² cm²/s. The comprehensive analysis of the influence of morphological and electrophysical properties of composite systems based on ultrafine nickel hydroxide and molybdenum oxide and sulphide, iron-nickel spinel and CMs on capacitive characteristics of electrochemical capacitors that are formed on their basis allowed to outline the ways of hybrid devices developing with electrostatic and pseudocapacitive mechanisms of charge accumulation.

Keywords: carbon nanomaterials, reduced graphene oxide, Ni(OH)₂, MoO₂, MoS₂, NiFe₂O₄, pseudocapacitance, electrochemical capacitor.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Rachiy B. et al. β -Ni(OH)₂ / reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V.6, Part 2. P.106–115.
2. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V. et al. Optical and electrical properties of β -Ni (OH)₂/reduced graphene oxide nanocomposite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 672, № 1. P. 168-177.
3. Kachmar A.I., Boichuk V.M., Budzulyak I.M. et al. Effect of synthesis conditions on the morphological and electrochemical properties of nitrogen-doped porous carbon materials. *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. 2019. V. 27, I. 9. P. 669-676.
4. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V. et al. Structural and electrical properties of nickel-iron spinel/reduced graphene oxide nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 673, № 1. P. 137-148.
5. Grygorchak I.I., Budzulyak I.M., Popovych D.I., Yablon L.S., Morushko O.V., Boychuk V.M. Molybdenum disulfide obtained by template method as an electrode material in electric energy storage devices. *JNEP*. 2018. V.10, № 5. P. 050030–050034.
6. Boichuk V.M., Bandura Kh.V., Kotsyubynsky V.O. et al. Synthesis, structural, morphological, electrical and electrochemical properties of Ni(OH)₂ / reduced graphene oxide composite materials. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2019. V. 17, I. 2. C.299-310.
7. Butenko O., Boychuk V., Savchenko B. et al. Pure ultrafine magnetite from carbon steel wastes. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V.6, Part 2. P.270–278.
8. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V. Reduced Graphene Oxide obtained by Hummers and Marciano-Tour Methods: Comparison of Electrical Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019. V. 19, № 11. P. 7320–7329.
9. Boychuk V.M., Shyyko L.O., Kotsyubynsky V.O., Kachmar A.I. Structure and Morphology of MoS₂/Carbon Nanocomposite Materials. *Physics and chemistry of solid state*. 2019. V. 20, № 1. P. 63–68.
10. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Bandura Kh. et al. The mechanisms of nickel-iron spinel phase nucleation in aqueous solutions: crystal quasicheical approach. *Physics and chemistry of solid state*. 2019. V. 20, № 2. P.156-164.
11. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Bandura Kh., Fedorchenko S. Nickel-Iron Spinel / Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: Structural and Mossbauer Studies. *NAP Proceedings*. 2018. P.01SPN67-1–01SPN67-6.
12. Фреїк Д.М., Мудрий С.І., Горічок І.В., Прокопів В.В., Матківський О.М., Арсенюк І.О., Криницький О.С., Бойчук В.М. Термоелектричні властивості

легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi. *Український фізичний журнал*. 2016. Т. 61, № 2. ст.161-165.

13. Паращук Т.О., Никируй Л.І., Бойчук В.М. Дослідження термодинамічних властивостей кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS із використанням ab initio розрахунків. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т.15, №1. С.48–53.

14. Прокопів В.В., Горічок І. В., Пилипонюк М.А., Бойчук В.М. та ін. Енергії заміщення аніонів та катіонів у кадмій та цинк телуридах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 4. С. 504-507.

15. Фреїк Д.М., В.М. Бойчук, Н.І. Дикун, Р.І. Запхляк. Фізико-хімічні властивості і кристалохімія точкових дефектів твердих розчинів PbTe-CdTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9, № 2. С. 302-308.

16. Бойчук В.М., Ткачик О.В., Туровська Л.В., Дикун Н.І. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007. Т. 8, № 2. С.366-373.

17. Бойчук В.М., Вадюк М.П., Гургула Г.Я., Фреїк Н.Д. Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у легованих ферумом кристалах цинк селеніду ZnSe:Fe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С.708-714.

18. Борик В.В., Бойчук В.М. Кристалохімія точкових дефектів і фізико-хімічні властивості твердих розчинів PbTe-MnTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 7, № 4. С. 741-747.

19. Фреїк Д.М., Бойчук В.М., Туровська Л.В., Борик В.В. Дефектна підсистема та кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів PbTe-CrTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009.Т. 10, № 2. С.371-376.

20. Горічок І.В., Туровська Л.В., Бойчук В.М., Межиловська Л.Й. Кристалохімічний зміст амфотерного впливу домішки вісмуту у плюмбум телуриді. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 1. С. 147-152.

21. Шевчук М.О., Бойчук В.М. Кристалоквазіхімія точкових дефектів самарій сульфїду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т.12, №3. С. 706-709.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

1. Boychuk V., Kotsyubunsky V., Rachiy B. et al. Ni(OH)₂/reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*, (7-8 June 2018, Rzeszow, Poland). 2018. P. 15.

2. Bandura Kh., Boichuk V., Kotsyubunsky V. et al. Electrochemical properties of β-Ni(OH)₂/reduced graphene oxide composites. Program i streszczenia XIV Rzeszowskiej konferencji młodych fizyków, (8 June 2019, Rzeszów). 2019. P. 10.

3. Boychuk V., Kotsyubunsky V., Rachiy B. et al. Electrochemical properties of β-Ni(OH)₂/reduced graphene oxide nanocomposite. *11-th International Conference*

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

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

5. Kachmar A., Boichuk V., Kotsyubynsky V. et al. Hydrothermally Synthesized MoO_2 , MoO_2/rGO та MoO_2/C : Structure, Morphology and Electrical Conductivity. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. (20-25 May 2019, Ivano-Frankivsk). 2019. P. 49.

6. Boichuk V.M., Bandura Kh.V., Kotsyubynsky V.O. et al. Synthesis, Structural and Morphological Properties of $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Reduced Graphene Oxide Composite Materials}$. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. 20-25 May 2019, Ivano-Frankivsk). 2019. P. 183

7. Kachmar A.I., Boichuk V.M., Budzulyak I.M. et al. Electrochemical properties of nitrogen-doped porous carbon. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. (20-25 May 2019, Ivano-Frankivsk). 2019. P. 195.

8. M.Hodlevska, Kotsyubynsky V., Boichuk V. et al. Electrochemical properties of hydrothermally obtained $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiCoO}_2$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiNiO}_2$ materials annealed at 200-700°C. *Program i streszczenia XIV Rzeszowskiej konferencji młodych fizyków*, (8 June 2019, Rzeszów). 2019. P. 11.

9. Спосіб отримання легованих кристалів $\text{PbTe}:\text{Co}$ n-типу провідності: патент № 65673 UA (Україна), С 30В11/02. Фреїк Д.М., Борик В.В., Туровська Л.В., Бойчук В.М. № 65673 UA. заявл.30.05.2011; опубл. 12.12.2012; бюл. № 23.

10. Спосіб отримання термоелектричного n- $\text{PbTe}:\text{Bi}$: патент № 65673 UA (Україна), С 30В11/02. Фреїк Д.М., Борик В.В., Горічок І.В., Бойчук В.М. № 65673 UA заявл.30.05.2011; опубл. 12.12.2012; бюл. № 23.

11. Ahiska R., Boichuk V., Freik D., Turovska L. Crystal Chemical and Thermodynamic Approaches to the Modeling of Defect Subsystem of Nonstoichiometric Lead Telluride. *IJESIT*. 2014. V. 3, I. 2. P. 369-377.

12. Туровська Л.В., Бойчук В.М., Борик В.В. Точкові дефекти і фізико-хімічні властивості кристалів у системі Pb-Ga-Te . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, № 2. С. 358-369.

13. Freik D., Turovska L, Boychuk V. Point defects and mechanisms for the formation of thermoelectrical solid solutions $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$. *Chem. Met. Alloys*. 2012. V.5. P.77-83.

14. Межиловська Л.Й., Бойчук В.М., Ткачик О.В. Точкові дефекти і механізми утворення твердих розчинів $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т. 6, № 1. С. 114-119.

15. Межиловська Л.Й., Бойчук В.М., Борик В.В. Механізми утворення твердих розчинів у системі PbTe-Mn₂Te. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 7, № 3. С. 516-522.
16. Фреїк Д., Туровська Л., Яворський Я., Бойчук В. та ін. Точкові дефекти і фізико-хімічні властивості кристалів системи Pb-Sb-Te. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, №1. С. 115-121.
17. Бойчук В.М., Борык В.В., Юрчишин Л.Д., Туровская Л.В. Сложный спектр точечных дефектов и свойства кристаллов теллуридов свинца, олова и германия. *Сборник докладов Международной научной конференции актуальных проблем физики твердого тела*. (23-26 октября 2007 г., Минск, Беларусь). 2007. С. 419-420.
18. Туровская Л.В., Бойчук В.М., Андришин И.М. Кристаллохимия точечных дефектов и физико-химические свойства кристаллов в системах Pb-Sb(Bi)-Te. *Материалы конференции «ФАГРАН-2012»* (15-19 октября, 2012 г, Воронеж, Россия). 2012. С. 376-377.
19. Поплавський О.П., Бойчук В.М. Вплив термообробки і електронного опромінення на елементний склад поверхні MgO. *Матеріали XI Міжнародної конференції фізики і технології тонких плівок та наносистем*, (7-12 травня 2007 р., Івано-Франківськ). 2007. С. 131.
20. Бойчук В.М., Запужляк Р.І., Зломанов В.П., Фреїк А.Д. Кристаллохімія точкових дефектів і технологічні аспекти кристалів і плівок сполук A^{IV}B^{VI}. *Матеріали XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем*, (18-23 травня 2009, Івано-Франківськ). 2009. Т. 2. С. 10-16.
21. Фреїк А.Д., Туровская Л.В., Дыкун Н.И., Юрчишин Л.Д., Бойчук В.М. Кристаллохимический анализ дефектной подсистемы и свойства кристаллов теллуридов свинца, олова и германия. *V Национальная кристаллохимическая конференция*, (29 ноября – 4 декабря 2009, Казань, Россия). 2009. С.195.
22. Boychuk V.M., Turovska L.V., Mezhyiovska L.Yo. Thermodynamics and crystal-chemistry of defect subsystem of PbTe crystals and Pb-Cr-Te solid solutions. *Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем»*, (16-21 травня 2011 р, Івано-Франківськ). 2011. Т. 2. С. 86.
23. Freik D.M., Turovska L.V., Boichuk V.M. et al. Mechanisms of formation of solid solutions PbTe-M₂Te₃ (M=Ga, In, Tl). *Materials of XIV International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*. (20-25 May 2013, Ivano-Frankivsk). 2013. P.543.
24. Freik D.M., Turovska L.V., Boichuk V.M. Crystal-chemical interpretation of amphoteric influence of bismuth impurity in tin telluride. *Materials of XV International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*. (11-16 May 2015, Ivano-Frankivsk). 2015. P.349.

25. Parashchuk T.O., Volochanska B.P., Bojchuk V.M. Structure simulation and thermodynamic properties of II-VI crystals. *Materials of XVI International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*, (20-25 May 2017, Ivano-Frankivsk). 2017. P. 237.
26. Freik D.M., Turovska L.V., Boryk V.V., Boichuk V.M. et al. Physical and chemical properties and crystal chemistry of solid solution in Pb-Cr-te system. *8-th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials»* (17-22 May 2010, Ivano-Frankivsk). 2010. P.105-106.

ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	20
ВСТУП	21
РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ: ПРИНЦИП ДІЇ, ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ	27
1.1. Принципи накопичення заряду в електрохімічних системах	28
1.2. Гібридні електрохімічні конденсатори	39
РОЗДІЛ 2. МЕХАНІЗМИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРАХ НА ОСНОВІ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	43
2.1. Вуглецеві матеріали: особливості отримання, будова, властивості	44
2.2. Методи синтезу пористих вуглецевих матеріалів	47
2.3. Отримання пористого вуглецевого матеріалу методом кислотної активації та тестування цього матеріалу при створенні конденсаторів подвійного електричного шару	49
2.4. Отримання пористого вуглецевого матеріалу методом лужної активації та апробація його електрохімічних властивостей	57
2.5. Структурно-морфологічні та електрофізичні властивості азотовмісних мікропористих вуглецевих матеріалів	65
РОЗДІЛ 3. ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ: ОТРИМАННЯ, МОРФОЛОГІЯ, ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	93
3.1. Оксид графену та оксид графіту	93
3.2. Отримання оксиду графену	96
3.3. Відновлений оксид графену	97
3.4. Порівняння властивостей оксиду графену, отриманого методами Хамерса та Маркано-Тоура	100
РОЗДІЛ 4. УЛЬТРАДИСПЕРСНІ ОКСИДИ ТА СУЛЬФІДИ МОЛІБДЕНУ ТА ЇХ КОМПОЗИТИ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОМАТЕ- РІАЛАМИ: ОТРИМАННЯ, MORFOЛОГІЧНІ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	119
4.1. Оксид молібдену: кристалічна структура, провідність, методи отримання	120
4.2. Отримання, морфологічні та електрофізичні властивості композитних матеріалів MoO_2 / пористий вуглецевий матеріал та MoO_2 / відновлений оксид графену	122
4.3 Електродні матеріали гідридних суперконденсаторів на основі композитів MoO_2 / мезопористий вуглець та MoO_2 / відновлений	144

оксид графену	
4.4. Кристалічна структура та електрофізичні властивості MoS ₂	152
4.5. Композитні матеріали MoS ₂ / вуглець отримані гідротермальним методом з застосуванням поверхнево-активних речовин	154
4.6. Композитні матеріали MoS ₂ /C та MoS ₂ /rGO отримані гідротермальним методом за умови присутності в реакційному середовищі вуглецевої компоненти	165
4.7. Електрохімічні властивості MoS ₂ та композитів MoS ₂ / мезопористий вуглець і MoS ₂ / відновлений оксид графену при їх застосуванні як електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів	167
РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРНІ, МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ Ni(OH)₂ ТА ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ	173
5.1. Гідроксид нікелю: структура, властивості, отримання	173
5.2. Синтез та структурно-морфологічні характеристики ультрадисперсного β-Ni(OH) ₂ та композитів β-Ni(OH) ₂ /rGO (серія N1)	175
5.3. Електрохімічна поведінка β-Ni(OH) ₂ та композиту β-Ni(OH) ₂ /rGO	178
5.4. Синтез, структурно-морфологічні, електричні та електрохімічні властивості Ni(OH) ₂ та композитного матеріалу Ni(OH) ₂ / відновлений оксид графену (серія N2)	188
РОЗДІЛ 6. НІКЕЛЬ-ЗАЛІЗНІ ШПІНЕЛІ ЯК ЕЛЕКТРОДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ НАКОПИЧУВАЧІВ ЕНЕРГІЇ	198
6.1. Кристалічна структура шпінелей	198
6.2. Нуклеація фази фериту нікелю при рідинно-фазовому синтезі	210
6.3. Кристалоквазіхімія шпінелей	220
6.4. Напівемпірична модель шпінелі Ni _x Fe _{3-x} O _{4-δ}	228
6.5. Отримання, структурно-морфологічні та магнітні характеристики ультрадисперсних феритів Fe ₃ O ₄ та NiFe ₂ O ₄	232
РОЗДІЛ 7. ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЬ-ЗАЛІЗНИХ ШПІНЕЛЕЙ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ	241
7.1. Синтез, структурно-морфологічні та електрофізичні властивості композитного матеріалу ферит нікелю/відновлений оксид графену	242
7.2. Вплив типу хелатуючого агента на структурно-морфологічні характеристики та магнітну мікроструктуру нікелевого фериту та	258

композитів NiFe_2O_4 / відновлений оксид графену отриманих методом золь-гель автогоріння	
7.3. Електрохімічні властивості нікелевих феритів та композитів NiFe_2O_4 / відновлений оксид графену отриманих методом золь-гель автогоріння	280
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	289
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	292
ДОДАТКИ	320
Перелік публікацій за темою дисертації	320
Відомості про апробацію результатів дисертації	325

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ПЕШ – подвійний електричний шар;
ЛДС – літєве джерело струму;
ЕЕС – електрична еквівалентна схема;
ЕІС – електрохімічна імпедансна спектроскопія;
ЦВА – циклічна вольтамперометрія;
НВМ – нанопористий вуглецевий матеріал;
ЕК – електрохімічний конденсатор;
СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;
ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;
ГЕК – гібридний електрохімічний конденсатор;
ВЕТ – метод Брунауера-Еммета-Теллера;
DFT – теорія функціоналу густини;
ПЕГ – поліетиленгліколь;
GO – оксид графену;
rGO – відновлений оксид графену.
NIS – нікель-залізна шпінель

ВСТУП

Актуальність теми

Встановлення закономірностей функціонування складних електрохімічних систем є важливим науковим і практичним завданням, причому особлива увага зосереджена на пошуку нових та модифікації наявних електродних матеріалів, які могли б забезпечити високі питомі ємнісні та енергетичні характеристики пристроїв накопичення енергії. Зокрема, збільшення густини потужності для симетричних конденсаторів подвійного електричного шару (ПЕШ) передбачає розробку нових вуглецевих матеріалів із розвиненою поверхнею та контрольованим розподілом пор за розмірами. Водночас, значний інтерес для зберігання енергії представляє використання фарадеївських процесів, зумовлених електросорбцією і поверхневими окисно-відновними реакціями на границі розділу електрод/електроліт за наявності вкладу ємності ПЕШ. Можливість використання таких систем як електродних матеріалів визначається їх функціональними характеристиками, такими як електрохімічна реактивність (дозволяє реалізувати швидкі поверхневі редокс-процеси), електропровідність електронного та йонного типів (висока рухливість носів струму забезпечує збільшення питомої ємності), морфологія поверхні (великі значення питомої площі поверхні розділу електрод/електроліт створюють умови для збільшення густини енергії завдяки псевдоємнісним механізмам та росту ємності ПЕШ), стабільна структура (дозволяє електродному матеріалу працювати при різних режимах заряду/розряду). Додатково можна виділити економічні та екологічні вимоги до електрохімічних конденсаторів (ЕКХ), що зміщує акценти на системи на основі водних електролітів. На сьогодні серед найбільш перспективних шляхів розвитку гібридних систем можна виокремити використання ультрадисперсних гідроксидів, оксидів чи сульфідів перехідних металів, а також композитних матеріалів на основі цих систем та вуглецевих наноструктур різного типу (мікро- та мезопористі вуглецеві матеріали, оксид графену, відновлений оксид графену) як електродів. Важливим напрямком є цілеспрямоване підвищення ємнісних характеристик матеріалу. Зокрема, допування активованого вуглецю нітрогеновмісними функціональними групами збільшує його редокс-активність та поверхневу змочуваність водними електролітами. Слід відмітити, що незважаючи на значну зацікавленість даною проблематикою, в літературі відсутні цілісні дослідження впливу умов отримання та особливостей структурних і морфологічних характеристик

нанокомпозитів на основі гідроксидів, оксидів та сульфідів перехідних металів (зокрема, Ni та Mo) і вуглецевих наноматеріалів на енергоємнісні параметри побудованих на їх основі гібридних електрохімічних конденсаторів з водними електролітами. Існуючі фрагментарні роботи не дають повної картини взаємозв'язків між умовами синтезу, структурно-морфологічними та електрохімічними властивостями, що, як наслідок, не дозволяє виконати цілеспрямований науковий пошук з отриманням результатів, які можна використовувати на практиці. Таким чином, необхідним та **актуальним** стає застосування комплексного підходу, який дозволить встановити загальні закономірності впливу умов синтезу, особливостей структури, морфології і стану поверхні композитних систем на основі ультрадисперсних гідроксиду нікелю, оксидів і сульфідів молібдену, залізо-нікелевої шпінелі та вуглецевих наноматеріалів (мікро- та мезопористі вуглецеві матеріали, відновлений оксид графену) на ефективність їх застосування як основи електродної композиції електрохімічних конденсаторів, що і стало предметом дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Робота виконана в рамках досліджень, пов'язаних з науковою тематикою Міністерства освіти і науки України, зокрема, деякі результати роботи отримані при виконанні проектів “Нанокомпозити на основі квазідвомірних дисульфідів молібдену, вольфраму і титану та нанопористого вуглецю для пристроїв накопичення енергії” (№ 0115U002264), “Електродні матеріали для суперконденсаторів на основі нанокомпозитів вуглець/сульфіди чи оксиди металів” (№ 0116U006805), “Гібридні електрохімічні конденсатори на основі нанопористого вуглецю та літійвмісної шпінелі” (№ 0116U003563).

Об'єкт дослідження: проблематика отримання вуглецевих наноматеріалів (відновлений оксид графену, мікро- та мезопористі вуглецеві матеріали), гідроксидів нікелю, сульфідів та оксидів молібдену, ультрадисперсної нікель-залізної шпінелі та композитів на основі сполук нікелю та молібдену і вуглецевих наносистем, а також застосування цих матеріалів як основи електродної композиції електрохімічних конденсаторів.

Предмет дослідження: взаємозв'язок між умовами синтезу, структурними і морфологічними характеристиками нанодисперсних гідроксидів нікелю, сульфідів та оксидів молібдену, ультрадисперсної нікель-залізної шпінелі та композитів на основі цих сполук і вуглецевих наносистем та енергоємніс-

ними параметрами процесу розряду електрохімічних конденсаторів на основі отриманих матеріалів.

Мета і завдання роботи: встановлення закономірностей структуроутворення та механізмів транспорту носіїв заряду в нанодисперсних гідроксиді нікелю, оксиді та сульфіді молібдену, залізо-нікелевій шпінелі, вуглецевих наноматеріалах (мікро- та мезопористі вуглецеві матеріали, відновлений оксид графену), а також в композитних системах та з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів в електрохімічних конденсаторах з електродами на основі цих матеріалів. При цьому розв'язувалися наступні наукові задачі:

- встановлення впливу умов синтезу (температурні режими карбонізації та активації, концентрація активаційного агента) на морфологічні характеристики вуглецевих матеріалів, отриманих на основі рослинної сировини;
- з'ясування впливу структурно-морфологічних (розподіл пор за розмірами, величина питомої площі поверхні) та електрофізичних (питома провідність, величини потенціалу пласких зон, концентрація носіїв) властивостей на питому ємність електродів електрохімічних конденсаторів з виділенням домінуючих механізмів накопичення заряду;
- здійснення порівняльного аналізу структурних та електрофізичних властивостей зразків відновленого оксиду графену, отриманих хімічним відновленням на основі оксиду графену, синтезованого за протоколами Хамерса та Маркано-Тоура, та моделювання їхньої структури;
- отримання гідротермальним методом ультрадисперсних оксидів і сульфідів молібдену та композитів MoO_2/C , MoS_2/C , MoO_2/rGO , MoS_2/rGO й аналіз впливу масового співвідношення складових композитів на їх електрофізичні та електрохімічні властивості;
- дослідження механізмів провідності синтезованого гідротермальним методом гідроксиду нікелю та його композитів з відновленим оксидом графену, а також розділення псевдоємнісного та електростатичного внесків в ємність електродів $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ у водному електроліті;
- аналіз механізмів формування зародків фази шпінелі при рідкофазному синтезі у водному середовищі в рамках теорії часткового заряду та кристалоквазіхімічного підходу;
- аналіз впливу комплексанта (гліцину, лимонної кислоти, сечовини) на структурно-фазові та електрохімічні характеристики і магнітну мікроструктуру

залізо-нікелевих шпінелей та композитів NiFe₂O₄ /відновлений оксид графену, отриманих методом самоспалювання.

Методи дослідження. При виконанні роботі використано комплекс методів, а саме рентгеноструктурний аналіз, месбауерівську та імпедансну спектроскопії, оптичну спектроскопію у видимій області, рентгенівський мікрозондовий аналіз, малокутову рентгенівську дифрактометрію, растрову та трансмісійну електронні мікроскопії, циклічну вольтамперометрію, метод низькотемпературної адсорбційної порометрії, раманівську спектроскопію й адекватні підходи до аналізу та інтерпретації отриманих експериментальних даних.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше здійснено цілісний порівняльний аналіз впливу на властивості пористих вуглецевих матеріалів кислотної та лужної активації й простежено вплив умов активації на морфологічні характеристики пористого вуглецевого матеріалу і на ємнісні та енергетичні параметри електрохімічних конденсаторів з електродами на основі цих матеріалів.
2. Вперше проведено розділення вкладів електростатичної та фарадеївської складових ємності електродів з легованого нітрогеном пористого вуглецю, а також композитних систем на основі гідроксиду нікелю та відновленого оксиду графену для електрохімічних конденсаторів.
3. Вперше здійснено порівняльний аналіз структури, морфології, частотних та температурних залежностей електропровідності хімічно відновленого оксиду графену, синтезованого за протоколами Хамерса та Маркано-Тоура.
4. Вперше отримано композитні системи на основі β -Ni(OH)₂ та відновленого оксиду графену методом ультразвукового диспергування і встановлено вплив вмісту компонент на ємнісні параметри електрохімічних накопичувачів енергії з електродами на основі цих систем.
5. Вперше композитні матеріали на основі ультрадисперсного діоксиду молібдену чи квазідвовірного сульфїду молібдену та відновленого оксиду графену синтезовано сумісним гідротермальним методом та апробовано як електродні матеріали електрохімічних конденсаторів. Вперше мікропористий вуглець застосовано як темплат для отримання композитних систем на основі MoO₂ чи MoS₂ гідротермальним методом.
6. Вперше експериментально здійснено порівняльний аналіз впливу типу комплексанта (гліцину, лимонної кислоти, сечовини) на формування гелю залізо-

нікелевих шпінелей та композитів NiFe_2O_4 /відновлений оксид графену при їх отриманні методом золь-гель автогоріння.

7. Вперше здійснено аналіз перебігу нуклеації фази шпінелі у водному розчині солей заліза та нікелю, поєднуючи кристалоквазіхімічний підхід та теорію часткового заряду.
8. Вперше досліджено вплив поверхнево-активних речовин на морфологічні параметри отриманих гідротермальним методом композитних систем $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ /відновлений оксид графену та MoS_2 /вуглець.
9. Вперше здійснено комплексний аналіз впливу ступеня дисперсності та електропровідності композитних систем на основі нанодисперсних гідроксиду нікелю, оксиду та сульфїду молібдену, залізо-нікелевої шпінелі і карбонічних наноматеріалів (мікро- та мезопористі вуглеці, відновлений оксид графену) на їх ємнісні характеристики при їх застосуванні як електродів електрохімічних конденсаторів на протонних електролітах.

Практичне значення отриманих результатів. Розкриття взаємозв'язків між умовами отримання та структурно-морфологічними характеристиками композитних систем на основі нанодисперсних оксидів чи сульфїдів металів та вуглецевої чи графенової компоненти дозволяє отримати електродні матеріали, електрофізичні властивості яких оптимізовані для ефективного конструювання електрохімічних конденсаторів з поєднанням електростатичного та псевдоємнісного механізмів накопичення заряду.

Особистий внесок здобувача полягає у постановці наукових задач, плануванні їх розв'язання та комплексу реалізації експериментальних робіт, спрямованих на отримання нових матеріалів та аналіз їх властивостей [80, 172, 180, 192, 214, 218, 233, 246, 284, 281, 282, 280, 283, 285, 286, 288, 287, 289, 290, 291, 294, 295, 320, 324, 344 (список використаних джерел), 13, 16, 22, 29-47(додаток)]. Усі без виключення матеріали та композитні системи, дослідження властивостей, яких лягли в основу дисертації, були отримані авторкою або за її безпосередньої участі. Зокрема, синтез нанодисперсних $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [214, 218, 233, 39, 41, 42, 46], MoO_2 [45], MoS_2 [180, 10] та залізо-нікелевої шпінелі [246, 284, 320, 324, 44], вуглецевих матеріалів методами карбонізації та активації органічної сировини [80, 45, 47], оксиду графену методами Хамерса та Маркано-Тоура [214, 218, 320, 233, 344, 39, 41, 42, 44-46], синтез композитів на основі сполік Ni і Mo та відновленого оксиду графену і вуглецю [214, 218, 320, 233, 246, 192, 39, 41, 42, 44-47]. В усіх роботах авторкою здійснено інтерпретацію даних, отриманих методами рентгено-

структурного аналізу, месбауерівської спектроскопії, оптичної та імпедансної спектроскопії, адсорбційної порометрії, електронної мікроскопії, циклічної вольтамперометрії. Авторкою проаналізовано вплив морфології та електропровідності композитів на основі нанодисперсних гідроксиду нікелю [214, 218, 233, 39, 41, 42, 46], оксиду та сульфїду молібдену [180, 192, 45], залізо-нікелевої шпінелі [320, 246, 284, 324, 44] та вуглецевих наноматеріалів (мікро- та мезопористі вуглеці, відновлений оксид графену) [214, 218, 80, 320, 233, 344, 39, 41, 42, 44] на параметри електрохімічних конденсаторів, а також проаналізовано нуклеацію фази шпінелі з використанням кристалоквазіхімічного підходу та теорії часткового заряду [284]. Обговорення отриманих результатів здійснено спільно з науковим консультантом д.ф.м.н., проф. Коцюбинським В.О., член.-кор. НАН України, проф. Остафійчуком Б.К., наук. співр. Качмаром А.І. та Бандурою Х.В.

Апробація результатів дисертації здійснювалася на: Международной научной конференции актуальных проблем физики твердого тела (Минск, 2007), V Национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2009), XI, XII, XIII, XV, XVI, XVII International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» (Ivano-Frankivsk, 2007, 2009, 2011, 2015, 2017, 2019), ФАГРАН-2012 (Воронеж, 2012), XIII, XIV Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, 2018, 2019), 8-th, 11-th International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-8, ICEPOM-11) (Ivano-Frankivsk, 2010, 2018), Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018) (Kyiv, 2018), IEEE 8th International Conference NAP-2018 (Zatoka, 2018).

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 26 статтях у фахових журналах (з них 8 статей, що індексуються в Scopus та 3 – у Web of Science), 2 патентах та 18 матеріалах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із вступу, семи розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 271 сторінці друкованого тексту, містить 209 рисунків, 12 таблиць та 359 бібліографічних джерел.

РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ: ПРИНЦИП ДІЇ, ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ

Проблема накопичення енергії залишається однією з найактуальніших проблем сучасної науки та промисловості. На сьогодні основним вектором наукових пошуків є забезпечення максимальної питомої потужності енергонакопичувачів при максимальному питомому запасі енергії. До основних характеристик накопичувачів електричної енергії можна віднести кількість накопиченої енергії, питому енергоємність, вартість одиниці накопиченої енергії або потужності та коефіцієнт корисної дії. Водночас, електрохімічні джерела струму залишаються основним типом накопичувачів енергії для портативних та мобільних пристроїв. Важливим завданням є створення накопичувачів електричної енергії з зарядовою ємністю, близькою до ємності літєвих джерел струму (ЛДС) і при цьому здатних забезпечити високу потужність в колі навантаження впродовж одиниць-сотень секунд. Серед хімічних джерел струму оптимальне поєднання цих параметрів забезпечують електрохімічні конденсатори, безсумнівними перевагами яких є можливі високі значення питомої потужності, циклювальної здатності, та високі (до сотень ампер) струми заряду/розряду [1]. Суперконденсатори потенційно можуть відіграти важливу роль в розвитку низьковольтної напівпровідникової електроніки, зайнявши нішу перезаряджуваних джерел струму з високими, порівняно з характеристиками літєвих джерел струму, значеннями циклювальної здатності та питомої потужності [2].

Порівняння питомих енергетичних характеристик електрохімічних конденсаторів з параметрами комерційно-застосовуваних накопичувачів електроенергії традиційних хімічних джерел

Порівняння питомих енергетичних характеристик електрохімічних конденсаторів з параметрами комерційно-застосовуваних накопичувачів електроенергії традиційних хімічних джерел

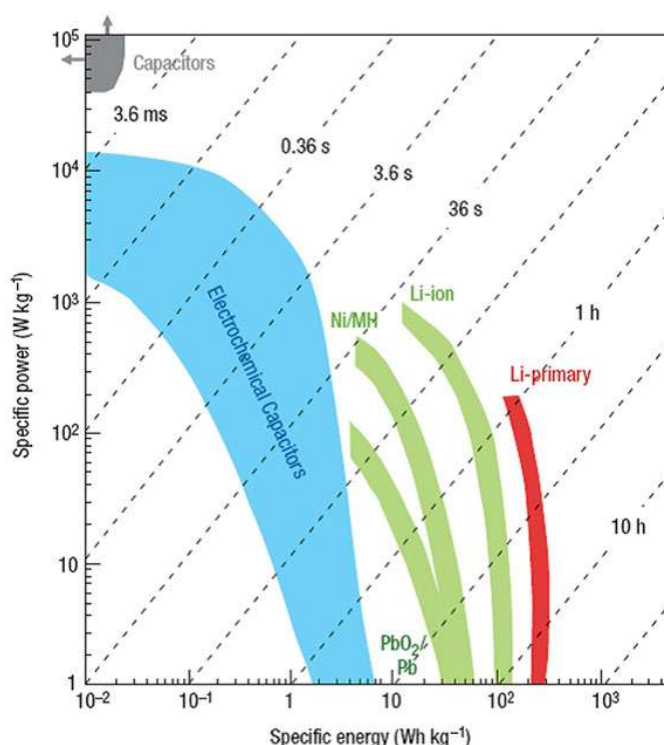


Рис. 1.1. Співвідношення питомих енергії та потужності електрохімічних конденсаторів в порівнянні з характеристиками комерційно-застосовуваних накопичувачів електроенергії

струму (рис.1.1) ще раз доводить високу перспективність цього виду накопичувачів енергії [3]. На сьогодні дослідницька робота в рамках проблематики створення електрохімічного накопичувача енергії з високими значеннями питомих енергії та потужності є одним з найактуальніших завдань прикладної фізики [2]. Розробка пристрою, який за характеристиками може зайняти проміжне місце між літій-йонними джерелами струму та електролітичними конденсаторами дозволить не тільки розширити межі застосування, але й створити та заповнити нові технологічні ніші, зокрема в сфері рекуперації енергії. Серед основних факторів, що визначають конкурентноспроможність електрохімічних конденсаторів можна виділити часову та температурну стабільність робочих характеристик, значну кількість циклів заряду/розряду (>10000), широкий інтервал робочих температур, екологічну безпеку виробництва і використання, особливо за умови застосування протонних електролітів.

1.1. Принципи накопичення заряду в електрохімічних системах

Конструктивно електрохімічний конденсатор складається з двох хімічно інертних колекторів струму на які нанесено електродний матеріал, що є композицією активної компоненти, струмопровідної добавки та полімеру (зв'язуючого агента). Класична компоновка передбачає наявність двох електродів, розділених проникним для іонів діелектричним сепаратором, поміщених в рідкий або гелеподібний електроліт. За принципом роботи та способом накопичення енергії суперконденсатори можна розділити на три класи: конденсатори подвійного електричного шару (ПЕШ-конденсатори), псевдоємнісні конденсатори (ПК) та гібридні конденсатори (ГК) [4].

Конденсатори з подвійним електричним шаром

Накопичення енергії в ПЕШ-конденсаторах відбувається в результаті електростимульованої адсорбції іонів на межі розділу електрод/електроліт та формування за рахунок поляризаційних ефектів подвійного електричного шару. Уявлення про механізми виникнення ПЕШ в системах «електрод/електроліт» були сформовані в роботах Гельмгольца, Гуї, Штерна та Фрумкіна. Перший комерційний конденсатор з пористими вугільними електродами було створено в 1957 (“General Electric”, США [5]). Питома ємність ПЕШ розраховується аналогічно до ємності плоского конденсатора $C = \frac{dq}{d\phi}$. Заряд ПЕШ на межі електрод/електроліт формується надлишковими зарядами приповерхневої області електрода і зарядом іонів електроліту, сорбованих на його поверхні. Товщину подвійного електричного шару можна вважати приблизно рівною діаметру сорбованих іонів (1-2 нм), причому необхідно

враховувати можливість зміни ефективного радіуса за рахунок сольватації йонів в електроліті певного типу. Водночас слід враховувати появу кінетичних обмежень електростатичної природи на перерозподіл електросорбованих на міжфазній межі йонів, що в застосованому діапазоні електродних потенціалів призводить до появи опору стадії переносу заряду.

Як електроди ПЕШ-суперконденсаторів найчастіше використовують мікропористі електронні провідники з високою питомою поверхнею, зокрема активовані вуглецеві матеріали різного типу [6], які характеризуються присутністю пор з розмірами близько 1 нм і володіють питомою поверхнею 500-1500 м²/г. Забезпечення високих ємнісних та відповідно потужнісних характеристик ПЕШ-конденсаторів досягається в першу чергу використанням при виготовленні електродів ультрадисперсних вуглецевих матеріалів, до яких висуваються наступні вимоги:

- максимально можлива питома електропровідність;
- максимальна досяжна величина питомої площі поверхні;
- контрольовані характеристики пористості (розміри пор повинні відповідати розмірам сольватованих йонів електроліту);
- змочуваність електрода використанням електролітом (протонним чи апротонним);
- електрохімічна інертність електродного матеріалу відносно електроліту, що застосовується;
- доступність і низька технологічна вартість вихідної сировини.

Отримання високої ємності ПЕШ передбачає застосування електродів з оптимізованими морфологічними та електрофізичними характеристиками за умови доброї поляризаційної здатності, що повністю можуть забезпечити електроди на основі вуглецевих матеріалів, завдяки високим значенням питомої площі поверхні (1000-2000 м²/г) та порівняно високою електропровідністю [7]. Дослідження [8] показали, що при використанні електродного матеріалу на основі активованого вугілля питома ємність ПЕШ зростає з ростом величини питомої площі поверхні за законом близьким до лінійного тільки до значень біля 1200 м²/г. При вищих значеннях $S_{\text{пит}}$ спостерігається взаємодія електростатичних полів ПЕШ, сформованих на стінках сусідніх пор, що проявляється в їх блокуванні для транспорту йонів електроліту. Водночас, авторами [9] встановлено, що питома ємність мікропор спадає з ростом їх діаметра до 2 нм з наступним двоступеневим нелінійним ростом з виділенням характерних діапазонів 2-5 та >5 нм.

Критично важливим питанням є вибір електроліту конденсатора. За ти-

пом розчинника всі електроліти можна розділити на 3 типи – органічні, водні та полімерні. Перевагами органічних електролітів (розчини перхлоратів, тетрафторборатів, гексафторфосфатів лужних металів в пропіленкарбонаті, тетрагідрофурані, γ -бутиролактоні, ацетонітрилі) є відносно високі значення напруги дисоціації, низька корозійна активність по відношенню до електродів, стійкість в широкому діапазоні температур, робоче вікно потенціалів 2,5-3,0 В. Водночас, недоліками органічних електролітів є відносно високий питомий опір (в 20-60 разів перевищує опір водних електролітів), значна технологічна вартість, необхідність дотримання жорстких умов щодо концентрації пари води на всьому циклі виготовлення пристрою накопичення енергії.

Більшість ПЕШ-конденсаторів на основі вуглецевих матеріалів (як комерційних, так і експериментальних), не дивлячись на високі значення зарядової ємності і питомої потужності, характеризуються відносно незначними величинами енергії і часу саморозряду, що в більшості випадків не дозволяє їм конкурувати з ЛДС.

Процес накопичення заряду для електродів, сформованих на основі пористого вуглецевого матеріалу з ідеалізованою поляризаційною здатністю на границі поділу електрод / електроліт формується через проходження наступних етапів: процесу формування ПЕШ на межі поділу фаз у порах, дифузійно-міграційний транспорт йонів у порах вуглецевого матеріалу, заповнених електролітом, утворення області заряду у приповерхневому об'ємі електрода. Лінійно-трансмисійний підхід Леві [10] може вважатися базовою моделлю опису функціонування пористого електрода. Модель передбачає присутність напівнескінчених пор, на поверхні яких відбувається формування ПЕШ. Розвиток лінійно-трансмисійного підходу(зокрема [11]) дозволив спрогнозувати стадійність формування ПЕШ – на початковому етапі для макропор ($d > 50$ нм), пізніше для мезопор ($2 \text{ нм} < d < 50 \text{ нм}$), і на закінчення процесу для мікропор, $d < 2$ нм) [12]. Електрична еквівалентна схема (ЕЕС) такого пористого електрода (рис.1.2) включає опір стадії перенесення заряду та ємність ПЕШ для макропор (R_1 та C_1), мезопор (R_2 та C_2) та мікропор (R_3 та C_3).

Еквівалентна електрична схема є імпедансним відгуком послідовного формування подвійного електричного шару на поверхні пор сферичної форми з різним діаметром

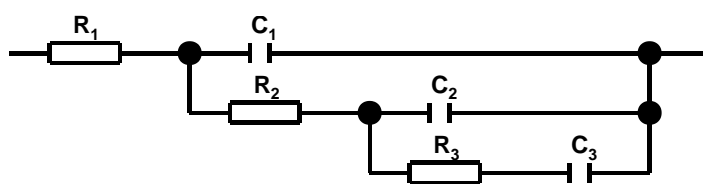


Рис.1.2.ЕЕС для пористого електрода згідно з лінійно-трансмисійною моделлю Леві

[13], причому менші пори знаходяться по краях більших пор. Утворення ПЕШ для менших пор проходить тільки після повного заряду більших пор. Еволюція лінійно-трансмійної моделі може передбачати процеси впровадження йонів електроліту в електрод з наступним їх транспортом через межу розділу фаз [14]. Ємність подвійного електричного шару залежить від величини електродного потенціалу, оскільки знак заряду поверхні електроду змінюється в процесі поляризації. Залежності ємності вуглецевих електродів від напруги, характеризуються наявністю мінімуму в околі точки зміни знаку поляризації, що є результатом електростатичної адсорбції позитивних чи негативних йонів електроліту [15]. Підсумовуючи, можна зазначити, що питома ємність вуглецевих матеріалів залежить від умов отримання та постобробки, розподілу пор за розмірами, морфології поверхні, ступеня можливості змочування поверхні електродного матеріалу різними електролітами, що й визначає напрями наукового пошуку в цій галузі.

Псевдоконденсатори (ПК) - електрохімічні конденсатори, в яких накопичення заряду відбувається за участі швидких окисно-відновних процесів на поверхні розділу електрод/електроліт. В якості матеріалів для електродів псевдоконденсаторів застосовуються оксиди перехідних металів, провідні полімери [16]. Водночас, процес перезарядки редокс-центрів в об'ємних оксидах металів утруднюється їх низькою, в порівнянні з вуглецевими матеріалами, провідністю та низькими швидкостями дифузії носіїв заряду в об'ємі матеріалу. Основним напрямком підвищення питомих ємності та енергії псевдоконденсаторів можна вважати застосування ультрадисперсних та наноструктурованих електродних матеріалів з контролем їх електропровідних характеристик [17]. Як електроди для псевдоконденсаторів апробуються такі системи, як оксид рутенію RuO_2 [18], оксиди марганцю MnO_x [19], оксиди заліза Fe_3O_4 [20], оксид нікелю NiO [21].

Виникнення псевдоємності спостерігається, коли за термодинамічних причин заряд q , що накопичується під час електродних процесів, є нестационарною функцією потенціалу. Тип псевдоємності буде визначатися аспектами хімічної взаємодії електродного матеріалу та йонів, які сорбуються на його поверхні. Накопичення заряду за фарадеївським механізмом зумовлює зміни ступеня окиснення електроактивних матеріалів. У формуванні ПЕШ беруть участь делокалізовані електрони зони провідності металу або вуглецевого електроду, тоді як фарадеївські процеси відбуваються за участі валентних електронів катода або анода. У деяких випадках сам фарадеївсь-

кий електродний матеріал має електронний тип провідності (наприклад, PbO₂, MoO₂, RuO₂), чи є провідним протонним провідником (Ni(OH)₂).

Можна виділити декілька фарадеївських механізмів, які формують ємнісні електрохімічні властивості (рис.1.3) [22]: підпотенціальне осадження (наприклад, осадження H₂ або Pb на поверхні Pt чи Au [23]), окисно-відновна псевдоємність, інтеркаляційна псевдоємність (рис. 1.3).

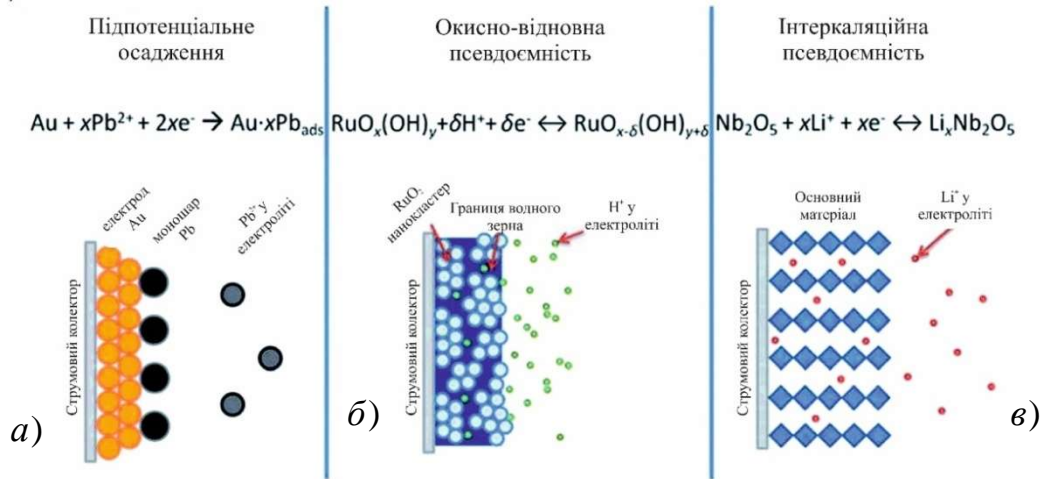
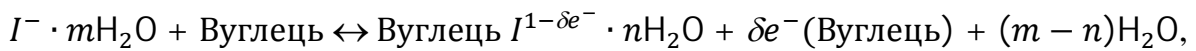


Рис.1.3. Типи окисно-відновних механізмів, що формують псевдоємність: (а) підпотенціальне осадження, (б) окисно-відновна псевдоємність, і (в) інтеркаляційна псевдоємність [24].

Підпотенціальне осадження

При підпотенціальному осадженні на поверхні електрода йони створюють адсорбований моношар при потенціалах, які мають менше значення, ніж їх окисно-відновний потенціал. Наприклад, автори [22] показали, що у 4М водному розчині електроліту KI поляризація вуглецевого електрода до значення потенціалу 0,43 В, який є меншим за 0,511 В (потенціал виділення I (йоду) у вільному стані) призводить до формування пари $3I^-/I_3^-$ з електросорбцією йонів I⁻ на поверхні електродного матеріалу:



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

Процес електросорбції іонів типу A⁺ на границі розділу електрод/електроліт може бути описаний ізотермою Ленгмюра [25]: $\frac{\theta_A}{1-\theta_A} = K \cdot c_{A^+} \cdot \exp\left(-\frac{E \cdot F}{R \cdot T}\right)$, де E – електродний потенціал, K – константа адсорбційної рівноваги, c_{A^+} - концентрація йонів A⁺ у розчині, θ_A – відносне заповнення поверхні атомами адсорбента, T – температура, F – стала Фарадея та R – універсальна газова стала.

Процес накопичення заряду на межі поділу фаз проходить у певному інтервалі електродних потенціалів, якому відповідає варіація θ_A в діапазоні від 0 до 1, що створює відмінність між цим методом накопичення заряду та класичним окисно-відновним процесом, для якого існує певна величина рівноважного потенціалу електрохімічної реакції. Значення електричної ємності для цього механізму може бути виражена як: $C_F = q_A \cdot \frac{d\theta_A}{dE}$, де q_A – накопичений заряд на поверхні електроду при формуванні моношару адсорбованих частинок ($\theta_A=1$). В кінцевому вигляді отримуємо вираз $C_F = \frac{q_A \cdot F}{R \cdot T} \cdot \theta_A \cdot (1 - \theta_A)$, що передбачає немотонний характер зміни псевдоємності C_F як функції зміни чи електродного потенціалу з максимумом при значенні $\theta_A = 0,5$ (рис.1.4). Отже, фарадеївські процеси у пористих вуглецевих матеріалах є енергетично-активаційними [26].

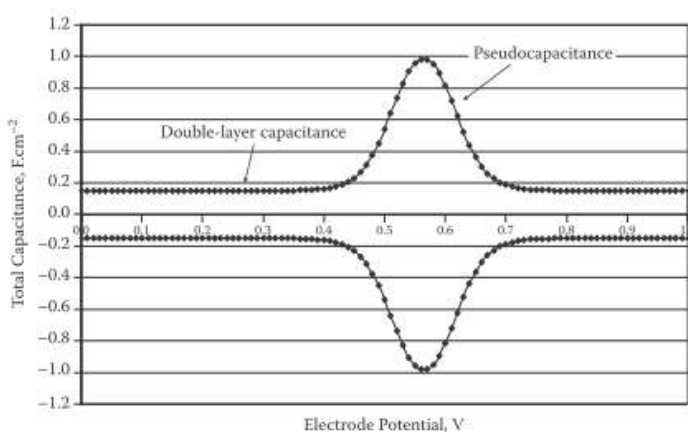


Рис.1.4. Типова залежність питомої ємності границі розділу електрод- електроліт за умови можливого перебігу окисно-відновних процесів при певній величині електродного потенціалу [26].

Перенесення йонів через границю поділу електрод / електроліт на поверхні пористого електроду проходить при певному значенні потенціалу розблокування, досягнення якого прогнозує різке збільшення накопиченого електричного заряду на електроді [27]. Оптимальним емпіричним методом для визначення внеску псевдоємнісних реакцій в загальну ємність межі поділу електрод/ електроліт та встановлення їх кількісних характеристик є методика циклічної вольтамперометрії (рис.1.5).

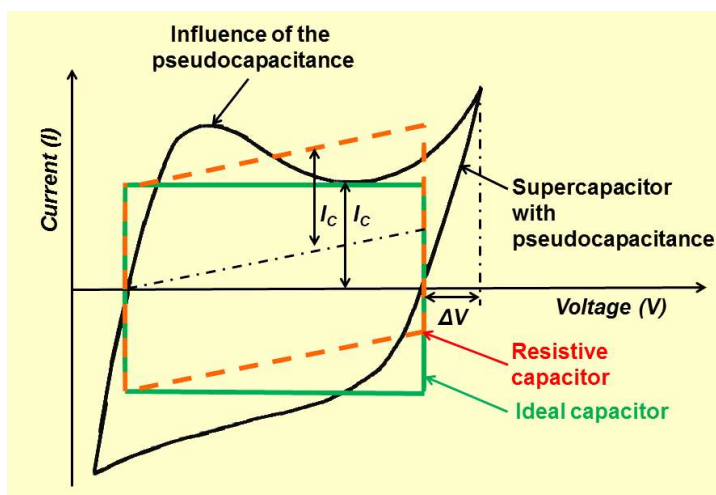


Рис.1.5. Типові вольтамперограми для випадку ідеального конденсатора, ПЕШ-конденсатора з внутрішнім опором та ПЕШ-конденсатора з присутністю псевдоємнісної складової [27].

Сорбційно-індукована ємність для пористих електродів, у більшості випадків, є складною функцією від температури. З однієї сторони, зростання температури збільшує ймовірність транспортування йонів у пори меншого діаметру, що провокує ріст сорбційної ємності, але, з іншої – ефективність сорбції при цьому зменшується. Водночас температура по-різному впливає на провідні характеристики різних компонент електрохімічної системи. Також, оборотну сорбцію водню поверхнею вуглецевого електроду можна вважати окремим типом псевдоємнісного механізму накопичення заряду [28].

Окисно-відновна псевдоємність

Окисно-відновна псевдоємність формується завдяки редокс-процесам на компонентах електродного матеріалу, що можливе тільки за наявності на поверхні електроду йонів в різних станах окиснення. Цю умову повністю задовільняють йони 3d-перехідних хімічних елементів, що визначає вибір складових електродного матеріалу. Типовими матеріалами електродів, як вже згадувалося, є оксиди перехідних металів (оксид нікелю (II), оксид мангану (IV), оксид феруму (III), оксид вольфраму (VI), оксид ванадію (V)) і також, провідні полімери (поліанілін, поліпірол, політіюфен). Основними вимогами до електродів суперконденсаторів є стійкість до багаторазового циклювання, максимально можлива оборотність окисно-відновних реакцій, висока питома енергоємність, що визначаються певними характеристиками електричноактивних матеріалів. Найбільш вивченим матеріалом з можливістю формування окисно-відновної псевдоємності є оксид рутенію (RuO_2), який вперше протестований авторами [30]. Ступінь окиснення рутенію може бути Ru^{+2} та Ru^{+4} , що передбачає можливість проходження ряду окисно-відновних процесів на поверхні електроду при його контакті з водним електролітом (наприклад, розчином H_2SO_4) (рис.1.6). Власна електронна провідність оксиду рутенію сприяє перенесенню електронів та протонів, що й формує зарядно-розрядний процес на електроді.

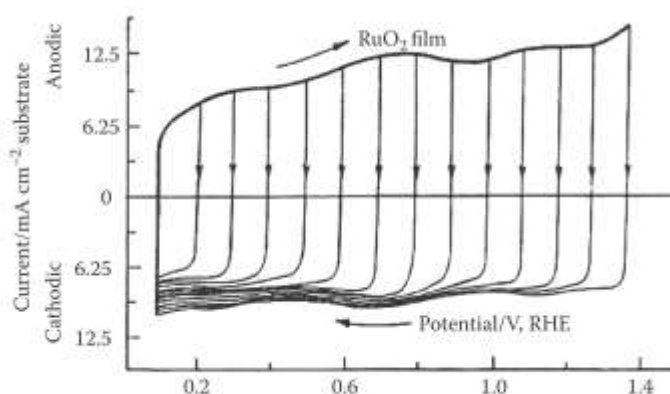


Рис.1.6. Циклічна вольтамперограма RuO_2 електроду в 1 М водному розчині H_2SO_4 [29]

Висока провідність електронного типу та високооборотні окисно-відновні реакції у водному електроді не тільки на границі поділу елект-

род/електроліт, але й у цілому електроді, сумісно з структурною стабільністю (10^5 циклів заряду/розряду без деградування), роблять RuO_2 «еталонним» електродним матеріалом для псевдоконденсаторів з питомою ємністю 600-1000 Ф/г [31]. Водночас відносно висока вартість RuO_2 обмежує його широке використання, тому необхідною умовою прогресу псевдоконденсаторів є пошук нових перспективних матеріалів, які зберігаючи переваги оксиду рутенію були б технологічно доступнішими. Активні дослідження у цьому напрямку зупиняються на оксидах Ni , Co , Mn , Mo [24]. Ці альтернативні варіанти характеризуються нижчою вартістю і в ряді випадків демонструють відносно високі значення псевдоємності. Перспективними матеріалами для псевдоконденсаторів є сполуки молібдену та нікелю, які володіють високою редокс-активністю у водних електролітах. В ряді випадків, для опису редокс-активності оксидів чи гідроксидів перехідних металів можна застосувати, ідеї базовані на їх напівпровідникових властивостях. Зокрема, електропровідність оксигідроксиду нікелю NiOOH як напівпровідника *p*-типу зумовлюються кисневою нестехіометрією та акцепторними властивостями кисневих вакансій. Анодна поляризація передбачає взаємодію протонів з ґратки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з йонами OH^- електроліту, причому зарядова компенсація в приповерхневих шарах частинок електродного матеріалу реалізується за рахунок окислення частини йонів нікелю до Ni^{3+} . Перехід протонів з поверхневого шару у розчин ініціює дифузію H^+ , причому різниця в швидкостях процесів веде до зменшення концентрації протонів в приповерхневій зоні. Збереження постійної швидкості анодного процесу можливе лише за умови збільшення потенціалу, що спричинює електросорбцію йонів OH^- з електроліту на поверхню електродного матеріалу та їх взаємодії з електронними дефектами. Катодна поляризація передбачає сорбцію протонів (йонів гідроксонію) на поверхні частинок матеріалу та їх захоплення протонними дефектами з наступною дифузією в об'єм частинок, що еквівалентно дифузії йонів кисню до приповерхневого шару з поступовою трансформацією його структури в гідроксид нікелю $\text{Ni}(\text{OH})_2$ одночасним зниженням потенціалу електрода. Для випадку мікрокристалічного матеріалу та відсутності складової електронної провідності різке падіння потенціалу відбувається за умов фазової трансформації тільки приповерхневого шару. Окиснення під час анодної поляризації розпочинається в областях контакту активного матеріалу з колектором струму. Збільшення ступеня окиснення веде до збільшення електропровідності електродного матеріалу і електрохімічний процес

поступово охоплює весь об'єм частинки матеріалу. Катодний процес відбувається в першу чергу на границі розділу електрод/електроліт, причому формування частинок фази гідроксиду нікелю веде до збільшення опору електроду, що передбачає критично-важливу роль компоненти з електронною провідністю [32]. Поряд з редокс-активністю йонів металів зі змінним ступенем окиснення в окисно-відновну псевдоємність істотний вклад вносять електрохімічні процеси за участі оксиген-вмісних поверхневих груп, в першу чергу на локалізованих на поверхні частинок вуглецевих матеріалів [33].

Інтеркаляційна псевдоємність

В ідеалізованому випадку інтеркаляційна псевдоємність передбачає впровадження йонів електроліту в міжшаровий простір чи канали кристалічної структури редокс-активного матеріалу за умови фарадеївського перенесення заряду без зміни фазового складу електродного матеріалу [26]. Якщо в загальному випадку записати електродний матеріал як MO_m , де M – метал із змінним ступенем окиснення, то у цьому випадку електрохімічний процес впровадження літію на катоді можна описати як: $xLi^+ + MO_m + xe^- \leftrightarrow Li_xMO_m$. При цьому, ймовірним стає перебіг редокс-реакцій за схемою $M^{m+} + ne^- \rightarrow M^{(m-n)+}$. Отже, механізм утворення інтеркаляційної псевдоємності включає в себе перенесення заряду між йонами інтеркаланта та матриці, що супроводжується збільшенням електронної густини заповненої частини d -оболонки йонів перехідного металу, що є фазовою складовою електродного матеріалу. Основною умовою для ефективних процесів накопичення заряду є наявність електронної компоненти провідності катодного матеріалу, що сприяє реалізації компенсації заряду при впровадженні йонів інтеркаланта в канали кристалічної структури. Поруч з металевим типом провідності може відбуватися перколяційний механізм транспорту негативних зарядів між локалізованими станами, що ґрунтується на окисненні та відновленні катіонів за схемою $M^{+n} + e^- \leftrightarrow M^{+(n-1)}$. Механізм та величина електричної провідності на катоді, значення й тип рівноважного редокс-потенціалу для пари $M^{+n} / M^{+(n-1)}$ будуть визначати значення напруги відкритого кола та ймовірність використання матеріалу в псевдоконденсаторах. Можна виділити окремі вимоги до ефективного інтеркаляційно-псевдоємнісного матеріалу, а саме: анізотропний характер міжатомних зв'язків; здатність до обміну зарядами з впровадженими йонами (атомами); термодинамічна і хімічна стійкість в процесі інтеркаляції; топотактичність електрохімічного процесу впровадження йонів. Застосування інтеркаляційної псевдоємності в реальних пристроях передбачає врахування формування інтеркаляційних фаз впровадження

та можливих фазових трансформацій електродного матеріалу. Зокрема, для випадку електродної композиції на основі $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ анодний процес передбачає перебіг реакцій $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^-$ та $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^-$, причому при заряді спостерігається формування β -форми гідроксиду нікелю (III) з гексагональною кристалічною структурою, близькою до структури $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [35]. Продовження накопичення заряду веде до трансформації $\beta\text{-NiOOH}$ у форму $\gamma\text{-NiOOH}$ з наступним утворенням $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Твердофазне катодне відновлення $\beta\text{-NiOOH}$ описується як $\text{NiOOH} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2$ й включає в себе протонну дифузію з межі роділу фаз в об'єм частинок матеріалу. При цьому залежність ємності від потенціалу, згідно з результатами циклічної вольтамперометрії, характеризується наявністю піків, положення яких відповідають потенціалам редокс-процесів: відновлення на катодній та окиснення на анодній вітці електрично-активних складових матеріалу. Наприклад, у випадку використання MoO_2 на ЦВА-кривих, одержаних у широкому інтервалі потенціалів, спостерігається парна кількість піків, що описують процеси $\text{Mo}^{+4} + e^- \leftrightarrow \text{Mo}^{+3}$ та $\text{Mo}^{+3} + e^- \leftrightarrow \text{Mo}^{+2}$ (рис.1.7, а) [25].

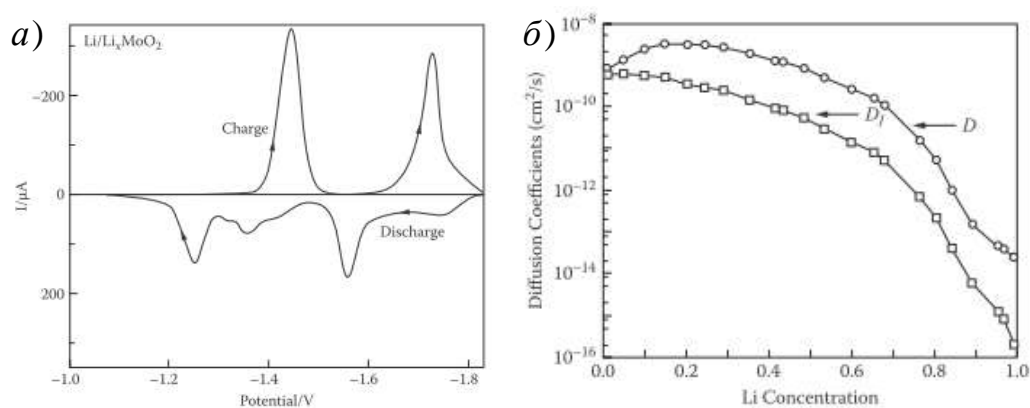


Рис.1.7. ЦВА-криві для випадку формування інтеркаляційної псевдоємності при електрохімічному впровадженні йонів Li^+ в MoO_2 (а) та залежність коефіцієнтів дифузії (б) в структурі MoO_2 [25].

Варто зауважити, що низькі значення коефіцієнта дифузії електрично-активних частинок у електродному матеріалі можуть бути перешкодою у встановленні рівноважних станів, що призводить до розмиття редокс-піків на ЦВА-кривих аж до повного їх зникнення.

Прогнозування величини ємнісного відгуку передбачає наявність інформації про стабільні положення впроваджених атомів та механізми дифузії інтеркаланта в структурі електродного матеріалу. Величина коефіцієнта ди-

фузії йонів літію при їх впровадженні в структуру моноклінного MoO_2 нелінійно змінюється з тенденцією до швидкого спаду з ростом концентрації інтеркаланта в діапазоні 10^{-8} - 10^{-16} cm^2/c [36]. Вплив концентрації інтеркаланта у матриці електродного матеріалу на електродний потенціал визначається властивостями всіх складових електрохімічної системи та їх еволюцією у процесах заряду / розряду [37]. У більшості випадків при аналізі концентрації йонів інтеркаланта x розуміють число молів йонів, впроваджених в структуру електродного матеріалу на один моль цього матеріалу, тоді вираз для електродного потенціалу буде мати вигляд: $E(x) = -\frac{\mu_I^{\text{катод}}(x) - \mu_I^0(x)}{e}$, де $\mu_I^{\text{катод}}$ та μ_I^0 – хімічні потенціали металічного інтеркаланта в структурі катода та анода. Енергія, отримана при розряді у розрахунку на 1 моль катодного матеріалу записується як: $W = \int_0^{q_{\text{заг}}} V(x) dq = -\int_0^{q_{\text{заг}}} \frac{\mu_I^{\text{катод}}(x) - \mu_I^0}{e} dq$, де $q_{\text{заг}} = ex$ – повний заряд, що пройшов через електроліт. Морфологія поверхні є визначальним фактором для значень питомої ємності електродного матеріалу, наприклад, при порівнянні використання нанодисперсного та мікродисперсного оксидів молібдену авторами [38] встановлено, що у випадку зменшення розмірів кристалітів при аналогічних умовах розряду досягаються дещо вищі значення питомої ємності, про що свідчить зміна площі під кривою залежності електродного потенціалу від тривалості розряду (ємності електроду) (рис.1.8). Для випадку застосування електродного матеріалу з розвиненішою поверхнею спостерігається деяке звуження піків на вольтамперограмах без зміни їх потенціалів, що відповідає більшій ефективності застосування електроактивного матеріалу.

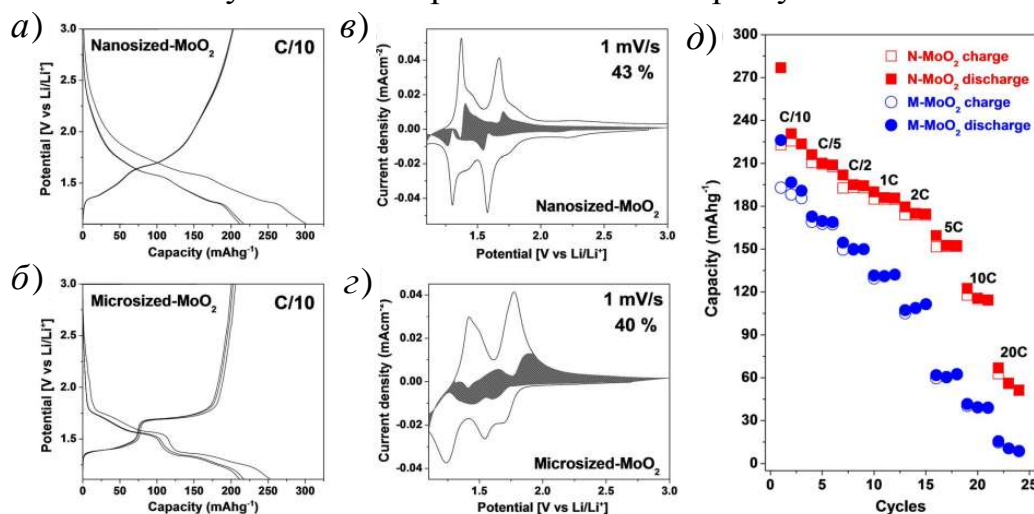


Рис. 1.8. Формування інтеркаляційної псевдоємності для нано- та мікродисперсного MoO_2 (електроліт – 1М LiClO_4 в пропіленкарбонаті) [38]

Аналіз псевдоємнісних властивостей $\text{Ni}(\text{OH})_2$ методом циклічної вольтамперометрії дозволяє розділити загальну зарядову ємність електродного процесу на окремі складові – ємність утворення NiOOH та ємність побічного процесу виділення кисню (рис. 1.9).

Зменшення концентрації KOH дозволяє збільшити ширину потенціального вікна основного процесу, причому відповідно до [39], збільшення концентрації KOH призводить до більш інтенсивного виділення молекулярного кисню і зменшення ефективності процесу накопичення енергії. Водночас, для випадку дисперсних електродних матеріалів критичною характеристикою стає концентрація електроактивних компонент електроліту, що є достатньою для максималізації ймовірності реалізації редокс-процесів за участі локалізованих на поверхні іонів перехідних металів, зокрема нікелю.

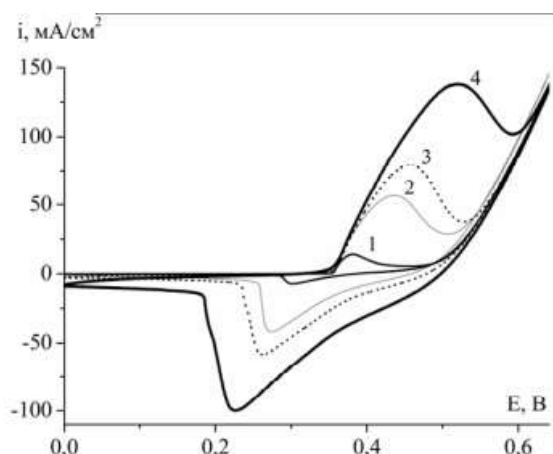


Рис.1.9. Циклічні вольтамперограми $\text{Ni}(\text{OH})_2$ електроду у 1 М розчині KOH відносно Ag/AgCl електроду, отримані при швидкостях сканування 1, 10, 20 та 50 мВ/с [39]

1.2. Гібридні електрохімічні конденсатори

У випадку процесів інтеркаляційного накопичення електричних зарядів потенціал на електроді залежить від хімічних потенціалів інтеркаланта на катоді та аноді, що забезпечує слабшу зміну напруги між електродами протягом розрядного процесу з присутністю плато при потенціалах підпотенціального осадження з наступною дифузією у глибину частинок електродного матеріалу. Також, для конденсаторів з подвійним електричним шаром збільшення заряду на границі поділу передбачає додаткове подолання сил кулонівської взаємодії зарядів, що накопичені на границі розділу. Це визначає порівняно вищу ефективність псевдоємнісних механізмів акумулювання електричного заряду. Синергетичне поєднання електростатичного та псевдоємнісного механізмів накопичення електричного заряду призвело до концепції розробки гібридних електрохімічних систем. У гібридних електрохімічних конденсаторах (ГЕК) водночас функціонують два типи механізмів накопичення електричного заряду: формування ПЕШ і швидкі

фарадеївські редокс-процеси. При проходженні фарадеївського процесу накопичення заряду, перенесення носіїв негативного заряду відбувається через подвійні шари з наступною зміною ступеня окиснення електродних матеріалів. Трапляються випадки, коли хемосорбція іонів відбувається з частковим переносом заряду: $M + A^- \leftrightarrow M / A^{(1-\delta)^-} + \delta e(inM)$. Реакції такого типу на поверхні електроду є причиною виникнення потенціально-залежної псевдоємності. Виникнення на двох розділених електролітом поверхнях позитивних та негативних зарядів формує електростатичне нефарадеївське накопичення заряду [40]. Виникнення ПЕШ на міжфазних поверхнях внаслідок адсорбції є результатом взаємодії фаз за умови мінімізації надлишкової поверхневої енергії. Редокс-реакція в шарі електрода обов'язково має бути оборотною або напівоборотною для забезпечення ефективного електрохімічного процесу заряду/розряду. Якщо обидва електроди суперконденсатора повністю складаються з електроактивного матеріалу, то в цьому випадку, електрод буде поводити себе як акумулятор. Електроди гібридного конденсатора формуються на основі електрохімічно активного матеріалу й струмопровідної добавки, тому заряд/розрядний цикл складається з двох процесів: заряд/розряду ПЕШ і електрохімічної окисно-відновної реакції. При реалізації окисно-відновного процесу кожна електроактивна частинка на поверхні і, частково, у об'ємі віддає один або декілька зарядів, на відміну від випадку ПЕШ-систем, де заряди накопичуються тільки на поверхні розділу фаз. В якості систем, що забезпечують ці умови, можуть використовуватись як електрохімічно активні матеріали, які адсорбують йони електроліту на електропровідній поверхні (частинки вуглецевого матеріалу з модифікованою поверхнею), так і матеріали, що дозволяють інтеркаляцію йонів.

У порівнянні з симетричними конденсаторами, гібридні системи характеризуються порівняно вищими значеннями питомої енергії, що є наслідком вищої робочої напруги. Відсутність другого електрода, еквівалентного послідовно включеному конденсатору, передбачає збільшення сумарної електричної ємності ГЕК. Додатковою перевагою ГЕК є низька величина саморозряду (результат наявності лише одного вуглецевого електрода [41]). Оборотний електродний потенціал, викликаний окисно-відновною реакцією, може бути виражений у класичній формі як: $E = E_{O_x/R_d}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{O_x}}{C_{R_d}} \right)$, де E_{O_x/R_d}^0 – стандартний електродний потенціал (25°C, 1,0 атм), C_{O_x} і C_{R_d} – концентрації O_x і R_d , окиснених та відновлених частинок в електроді (моль/см³), E – електродний потенціал (В), R – універсальна газова стала (8,314 Дж/К·моль),

T – температура (К). Якщо початковий стан електродного матеріалу передбачає наявність тільки окисненого стану частинок з концентрацією C_{O_x} , то реакція відновлення призведе до появи частинок R_d з концентрацією $C_{O_x}^0 - C_{O_x}$. Таким чином $E = E_{O_x/R_d}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0 - C_{O_x}} \right)$ або $\frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0 - C_{O_x}} = \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E_{O_x/R_d}^0) \right)$. Отримуємо $C_{O_x} = C_{O_x}^0 \left(\frac{1}{1 + \exp \left(\frac{nF}{RT} (E_{O_x/R_d}^0 - E) \right)} \right)$, тобто зміна потенціалу електрода E з часом викликається зміною концентрації окислювача, що передбачає проходження струму через електрод. Густина струму (i , А/см²), який протікає, можна записати як : $i = \frac{nFAd}{A} \frac{dC_{O_x}}{dt} = nFd \frac{dC_{O_x}}{dt}$, де A – площа електроду (см²) і d – його товщина (см). Остаточно отримуємо вираз для густини струму у формі:

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

$\frac{dE}{dt}$ – швидкість сканування (v), яка є контрольованою в процесі потенціодинамічного сканування при дослідженні електрохімічних систем методом циклічної вольтамперометрії. Значення псевдоємності електрода за умови ідеально оборотної редокс-реакції може бути описана як :

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

Узагальнивши, можна виділити три основних типи ГЕК:

- композитний гібридний конденсатор – побудований на основі електрохімічної пари – електрод ПЕШ та псевдоємнісний електрод;
 - *Приклади:* вугільний електрод/MnO₂, RuO₂/графіт.
- гібридний конденсатор батарейного типу: складається з двох різних видів електродів з різними інтеркаляційними сполуками.
 - *Приклади:* LiCoO₂/Li₄Ti₅O₁₂, LiFePO₄/Li₄Ti₅O₁₂.
- асиметричний гібридний суперконденсатор: поєднує фарадеївський електрод та ПЕШ-електрод.
 - *Приклади:* активоване вугілля/ Li₄Ti₅O₁₂.

На сьогодні в якості найперспективніших матеріалів для електродів симетричних електрохімічних конденсаторів розглядаються гібридні матеріали на основі графену та графеноподібних систем [42], а також композити на ос-

нові вуглецевих наноструктур та ультрадисперсних гідроксидів нікелю [43], кобальту [44], молібдену [45], а також матеріалів зі структурою шпінелі [46]. Основними перевагами ГЕК можна вважати [47]: високі оборотність та питому потужність електроду подвійного електричного шару; можливість компенсації малої густини енергії ПЕШ високою густиною енергії фарадеївського електроду; зменшення швидкості зміни напруги через можливість перебігу фарадеївських процесів з одночасним збільшенням питомої енергії.

Проблематика створення електродних матеріалів, фізико-хімічні властивості яких адаптовані до ефективної роботи в електрохімічному пристрої накопичення енергії є актуальним завданням прикладної фізики. Основна увага сьогодні акцентована на пошуку можливостей застосування наноструктурованих матеріалів, застосування яких може відіграти ключову роль в досягненні високої ефективності роботи електрохімічних пристроїв. Інтенсивний ріст функціональних параметрів пристроїв накопичення енергії, зокрема збільшення числа циклів заряду / розряду, зростання питомої потужності та питомої енергії, вимагає глибокого розуміння фізичних і хімічних процесів, що супроводжують їх роботу та вимагає нових рішень, базованих на комплексному вивченню взаємовпливу всіх компонент електрохімічної системи. Ключові позиції зберігає встановлення взаємозв'язків між умовами отримання та морфологічними, структурними, електрохімічними властивостями наноструктурованих чи нанопористих електродних матеріалів, а також вдосконалення методів контролю і цілеспрямованої зміни їх характеристик для оптимізації роботи системи в цілому. Критичний аналіз публікацій за тематикою дозволяє зробити однозначний висновок, що найбільш активний науковий пошук перспективних електродних матеріалів для пристроїв перетворення та накопичення енергії, здійснюється сьогодні саме серед вуглецевих наноструктурованих систем (мікро- та мезопористі вуглецеві матеріали, оксид графену та відновлений оксид графену), а також систем на основі ультрадисперсних оксидів (в першу чергу перехідних металів), причому значна увага приділяється композитам та гібридним системам.

Література до розділу

[1-47]

РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ НА ОСНОВІ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Перспективи застосування ПЕШ-конденсаторів в першу чергу пов'язані з високими значеннями питомої ємності і струмів заряду-розряду за умови тривалого життєвого циклу [48]. Сьогодні велика кількість досліджень зосереджена на збільшенні густини ємності та енергії ПЕШ-конденсаторів. Створення нових вуглецевих електродних матеріалів з оптимізованими значеннями питомої ємності, розширеним вікном робочої напруги та низькими значеннями внутрішнього опору при цьому є ключовим завданням [49].

Активовані вуглецеві матеріали застосовуються як електроди для симетричних суперконденсаторів завдяки великій питомій площі поверхні, розвиненій пористій структурі, а також низькій собівартості [50]. Водночас, перспективним напрямком підвищення продуктивності електрохімічних конденсаторів можна вважати використання фарадеївських процесів для випадку вуглецевих електродів з модифікованою поверхнею [29]. У таких системах накопичення заряду здійснюється як при формуванні ПЕШ, так і за рахунок псевдоємнісного відгуку електрода, пов'язаного з електросорбцією та окисно-відновними процесами. Успішний розвиток такої концепції передбачає контроль функціональних властивостей електродних матеріалів, а саме електрохімічною реактивністю (визначає можливість швидкої поверхневої редокс-реакції), електропровідністю (висока рухливість електронів призводить до збільшення густини електроенергії); площею поверхні (густина енергії визначається ступенем розвиненості поверхні); стабільністю структури, що дозволяє зберігати високу продуктивність при різних режимах розряду.

Значний інтерес представляють електродні матеріали на основі активованого вуглецю з хімічно-функціоналізованою поверхнею. Допування вуглецю азотом дозволяє покращити продуктивність суперконденсаторів завдяки створенню умов для перебігу фарадеївських реакцій за участю нітрогеновмісних функціональних груп та збільшенню поверхневої змочуваності, що відіграє значну роль для водних електролітів [51]. Псевдоємнісні властивості N-допованих вуглецевих матеріалів зумовлені утворенням нових зв'язків у приповерхневих шарах частинок [52]. Допування нітрогеном може призвести до переходу вуглецевого матеріалу у напівпровідник *n*-типу при прямій заміні *C* на *N* або утворення піридинових конфігурацій [53]. Поверхневі функціональні нітрогрупи можуть підвищити швидкість окислювальної реакції та забезпечувати зростання псевдоємнісних

властивостей. Таким чином, ефективна стратегія досягнення високих ємнісних та енергетичних характеристик ПЕШ конденсаторів передбачає контроль як морфологічних, так і електропровідних властивостей вуглецевого матеріалу.

2.1. Вуглецеві матеріали: особливості отримання, будова, властивості

Пористі вуглецеві матеріали через свої унікальні фізичні та хімічні властивості знайшли широке застосування в різних промислових та технологічних галузях. Аморфні активовані вуглецеві матеріали переважно формуються турбостратно організованими пакетами графенових листів (рис. 2.1, а), розмірами 5-20 нм. Орієнтація окремих площин у мікрокристалах вуглецевих матеріалів є часто порушена, а окремі пакети хаотично орієнтовані один відносно одного (рис. 2.1, б). В ряді робіт пропонуються різні моделі будови активованих вуглецевих матеріалів, наприклад, припускається наявність ковалентних зв'язків між окремими пакетами, й формування полімерного каркасу неорганічних сполук [54]. Тип розупорядкування є важливим для ефективного інтеркаляційного впровадження йонів електроліту у структуру матеріалу [55].

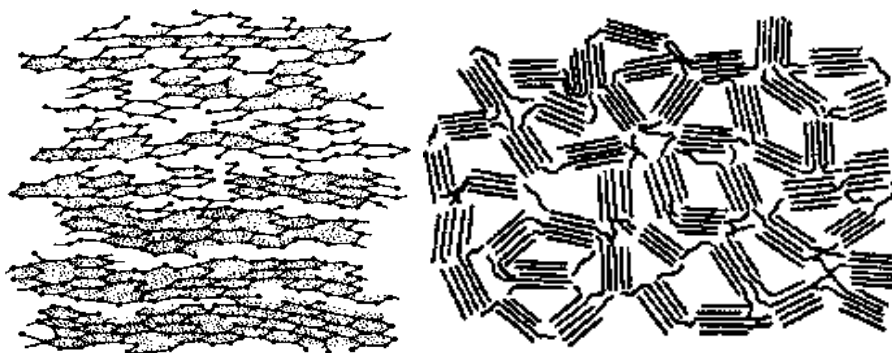


Рис.2.1. Типові схеми структурного впорядкування вуглецевих матеріалів.

Властивості функціональних груп, локалізованих на поверхні вуглецевого матеріалу [56], визначаються його природою, умовами синтезу та обробки (в першу чергу температурними), особливостями методів цілеспрямованого добування. Загалом, типовим є утворення поверхневих оксигено-вмісних груп трьох видів: кислотних, основних та нейтральних. Групи, що проявляють кислотні властивості (фенольні, карбоксильні та складноєфірні) характеризуються мінімальною стійкістю та формуються при нагріванні карбонових матеріалів у атмосфері кисню у діапазоні температур 200-700° С або при рідкофазних реакціях окиснення. Основні та нейтральні

поверхневі групи є стійкішими, утворюються при кімнатній температурі після термічної обробки вуглецевого матеріалу. Ці функціональні групи є електрохімічно інертними у робочому діапазоні напруг та сприяють зростанню змочуваності вуглецевих електродів, забезпечуючи більший доступ водного електроліту в пори електродного матеріалу. Присутність функціональних груп створює тенденцію до збільшення відстані в діапазоні 0,33 -0,37 нм між графеновими шарами у пакетах. Типом та концентрацією функціональних груп та гетероатомів (O, N, S, H) можна керувати змінюючи умови отримання та пост-обробки. Електрохімічна активність поверхневих функціональних груп може різко змінювати процеси окиснення та відновлення внаслідок зміни умов проходження поверхневих окисно-відновних реакцій. Контроль за процесами генерації поверхневих функціональних груп є еволюційним методом формування псевдоємнісних властивостей матеріалу [57]. Перспективною також є модифікація електропровідних властивостей внаслідок введення гетероатомів [58]. Зокрема, присутність домішкових атомів та йонів між графеновими листами у турбостратних пакетах різко впливає на донорно-акцепторні властивості матеріалу, які визначають як ємнісні, так і псевдоємнісні властивості матеріалу [59]. З цієї точки зору, особливу увагу привертають властивості пористих вуглецевих N-допованих матеріалів [60] (рис.2.2).

Нітроген-вмісні функціональні групи сприяють кращій змочуваності поверхні вуглецевих матеріалів водними електролітами, що є важливим при заповненні пор з малим діаметром. Крім того, азотогрупи збільшують електричну активність поверхні вуглецевого матеріалу. Наприклад, псевдоємнісний механізм процесу накопичення заряду реалізується при участі піридинських груп, вільних електронів та протонів з електроліту за схемою, яка представлена на рис. 2.3. [61].

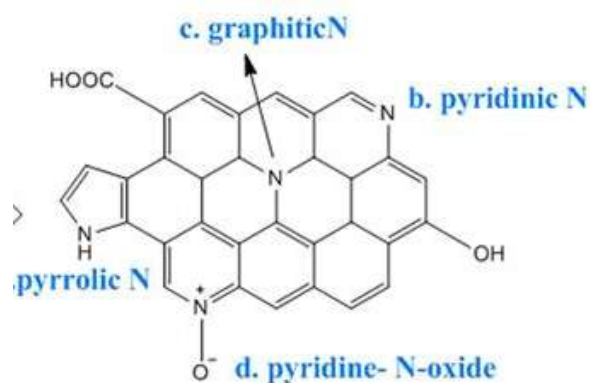


Рис.2.2. Типи функціональних нітрогеновмісних груп на поверхні вуглецевих матеріалів [60]

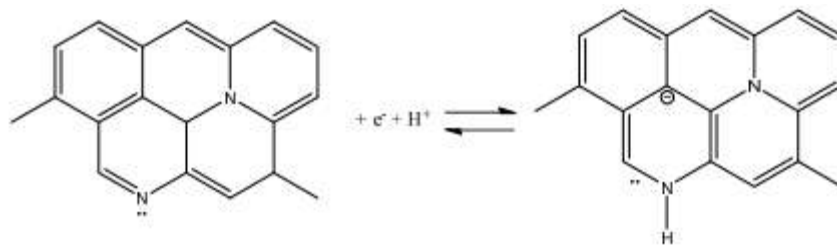


Рис.2.3. Схема формування псевдоємнісного відгуку електроду на основі вуглецевих матеріалів, допованих нітрогеном [61]

Дослідження авторів [62] показали, що допування азотом вуглецевих нанотрубок призводить до збільшення питомої ємності електродів гібридних електричних конденсаторів навіть при зменшенні значення питомої площі поверхні матеріалу (рис. 2.4)

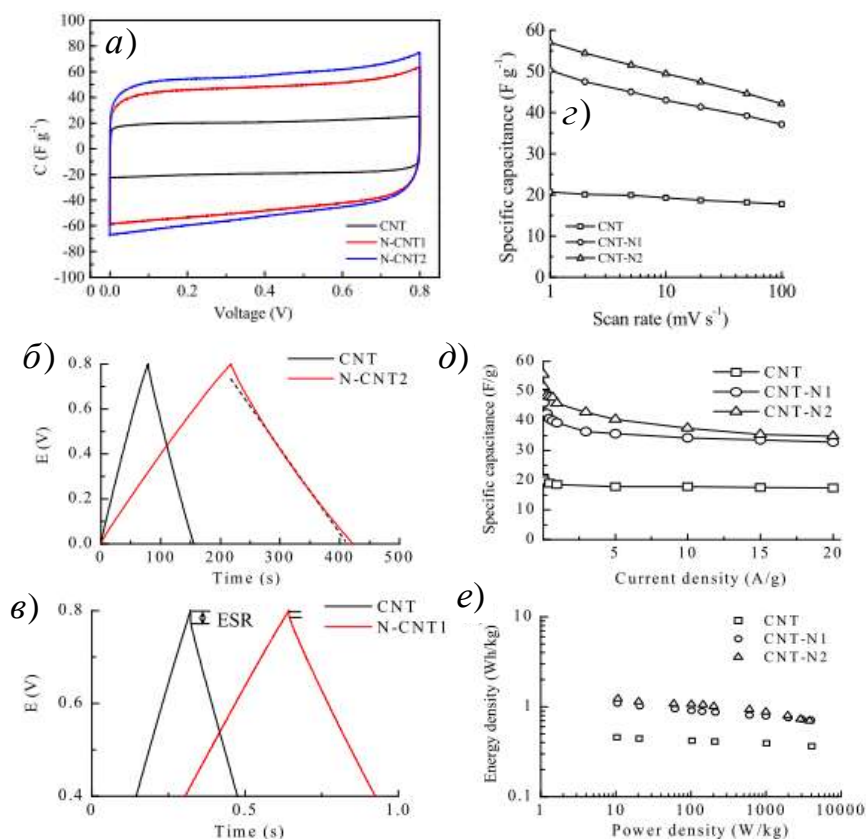


Рис.2.4. Порівняння ємнісних та енергетичних характеристик електродів на основі вуглецевих нанотрубок до (CNT) та після (CNT1 та CNT2) допування нітрогеном.

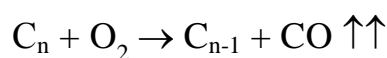
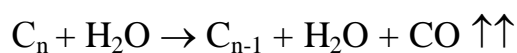
Допування вуглецевих матеріалів нітрогеном може відбуватися двома шляхами: 1) використання термічної обробки в азотовмісній атмосфері пористих вуглецевих матеріалів; 2) прямий синтез з азотовмісної вихідної сировини або суміші карбонових та азотовмісних прекурсорів. Перший метод може складатися з ряду певних технологічних етапів, наприклад, застосуван-

ня темплатів (мезопористий діоксид сіліцію або інші впорядковані і неупорядковані оксиди металів), які просочуються вуглець-вмісними прекурсорами з наступною карбонізацією і подальшим видаленням темплату [63]. Існує варіант застосування органічних темплатів [64], а також синтези з використанням техніки сублімаційного сушіння. Важливим є питання досягнення максимальних значень провідності за умови збереження розвиненої поверхні. В роботі [65] здійснено аналіз температурної залежності провідності вуглецевого матеріалу діапазоні від 30 до 250°C та встановлено ріст провідності зі збільшенням температури карбонізації вихідної сировини (рослинного походження) 700-900°C з відповідним зменшенням активації електропровідності від 0,1023 до 0,0552 eV, відповідно. Отримані результати дозволяють припустити, що електронний транспорт передбачає міграцію електронів між локалізованими дефектними зонами ($\pi-\pi^*$) станів поблизу рівня Фермі [66]. Зменшення ширини забороненої зони при збільшенні температури термічної обробки також може бути свідченням збільшення взаємного перекриття локалізованої π зони в області E_F , оскільки частка sp^2 -гібридизованих зв'язків позицій зростає з температурою [67]. Визначальний вплив на величину питомого опору дисперсних вуглецевих матеріалів має контактний опір між окремими частинками (фрагментами), різко залежний від морфології (розміру, форми, ступеня агрегації) частинок та щільності їх компактифікації. Варіація цих факторів дозволяє оптимізувати величину омичного міжчастинкового опору та зменшити характерні довжини перенесення заряду через примежевий шар [68]. Хоча існує загальна тенденція до зменшення питомого опору при збільшенні розміру частинок (агломератів) [69], проте кількісні оцінки утруднені оскільки на передній план виступає питання ступені графітизації матеріалу. В ряді випадків необхідно враховувати присутність для вуглецевих електродних матеріалів на струмопровідних колекторах в електроліті як електронного, так і йонного типу переносу заряду. Обов'язковою складовою є оптимізація властивостей пористого вуглецевого матеріалу відповідно до характеристик електроліту. Зокрема, для систем з електролітами на основі органічних розчинників проблемним питанням залишається ефективно використання поверхні пор, діаметр яких менший чи близький до розмірів сольватованих йонів.

2.2. Методи синтезу пористих вуглецевих матеріалів

Отримання пористого вуглецю умовно можна розділити на дві етапи: карбонізація та активація. При карбонізації (термообробці за умови відсут-

ності окисного середовища) в якості сировини можуть виступати органічні системи природного (рослинного) чи штучного (синтетичні смоли) походження [70, 71]. Значення температури карбонізації сировини типово лежать в інтервалі 400-950°C. Питомий опір вуглецевих матеріалів визначається саме цим параметром, різко зменшуючись при температурі близько 700°C, що зумовлюється термоіндукованим розривом π-зв'язків та ростом концентрації носіїв струму. Водночас, термічна обробка призводить до збільшення відносного вмісту sp²-зв'язків, що призводить при карбонізації при температурах 850-950°C до зміни ступеня структурної впорядкованості з переходом від аморфного стану до турбостратного зі збільшенням частки графітових фрагментів. При температурах термообробки в діапазоні 600-700°C спостерігається видалення кислотних поверхневих функціональних груп. Процес активації у переважній більшості випадків базується на використанні активаційного газового (вуглекислий газ, кисень, водяна пара, продукти згоряння) чи рідинного (водні розчини лугів чи кислот) середовищ. Умовно активаційні процеси можна розділити на фізичні та хімічні. Хімічна активація забезпечується просочуванням сировини активаційним агентом з наступною термообробкою у інертній атмосфері. Природа вихідної сировини, методика та умови активаційних процесів визначають морфологію вуглецевих матеріалів та їхні властивості: розподіл за розмірами, вид пор, провідність та присутність поверхневих груп. Активація при температурах 600-900°C призводить до росту питомої площі поверхні за рахунок локального випалювання вуглецю та остаточного виділення летких компонент сировини. Формування розвиненої поверхні включає перебіг локальних реакцій окиснення вуглецю:



Отримання високих значень питомої площі поверхні (500-1500 м²/г), передбачає можливість контролю розподілу пор за розмірами, що досягається варіюванням умов активаційної обробки зі застосуванням, в ряді випадків, каталітичних агентів. Процеси карбонізації та активації можуть бути як одночасними, так і рознесеними в часі. Особливості процесу активації визначають морфологічні, електричні та механічні властивості отриманого вуглецевого матеріалу.

У дисертаційній роботі в якості вихідної сировини використовувалися оболонки кісточок абрикоса. Карбонізація (піроліз) здійснювалася без

газообміну між камерою та середовищем. Процес хімічної активації включав в себе декілька стадій. На першому етапі попередньо карбонізований матеріал просочувався активаційним агентом при механічному перемішуванні, отриману суміш нагрівали до температури 600-900°C (в залежності від протоколу експерименту) при швидкості 2-10°C/хв та ізотермічно витримували впродовж 300 хв. На наступному етапі суміш після охолодження до кімнатної температури промивали дистильованою водою до значення рН=5,5-6,0 та висушували при температурі 90-110°C.

2.3. Отримання пористого вуглецевого матеріалу методом кислотної активації та тестування цього матеріалу при створенні конденсаторів подвійного електричного шару

Отримання пористого вуглецевого матеріалу здійснювалося за методом, описаним у роботі [72]. Вихідний матеріал (оболонка кісточок абрикоса) подрібнювався за допомогою механічного диспергатора з наступним виокремленням фракції <0,5 мм.

Фізико-хімічні процеси, що супроводжують термічний розклад вихідного матеріалу досліджувалися методом термічного аналізу зі застосуванням термогравіметричного та диференціально-термічного підходів [73]. Використовувався дериватограф MOM Q-1500 D, аналіз здійснювався в температурному інтервалі 20-1000 °C при швидкості нагріву 10°C/хв. В якості еталону використовувався тигель з наважкою Al₂O₃.

Втрата маси вихідного матеріалу (рис. 2.5) в досліджуваному температурному діапазоні становить 87-89 %, причому спостерігаються два етапи різкої втрати маси в інтервалах 110-150 (близько 10 %) та 250-400°C (близько 40 %). Перебіг першого етапу пов'язаний з випаровуванням води, про що свідчить відповідний ендотермічний пік при 130°C на кривій диференціально-термічної залежності. У діапазоні температур 160-250 °C матеріал є термічно стабільним, але при температурі 260-270°C починається його активний термічний розклад з

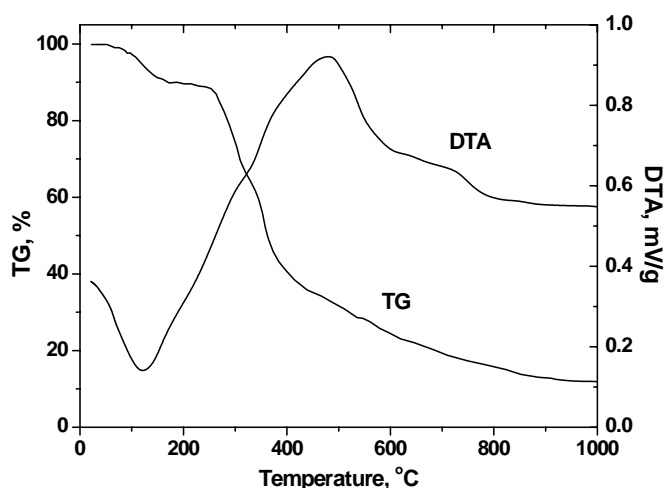


Рис.2.5. Термогравіметрична та диференціально-термічна криві сировини, використаної при отриманні пористих вуглецевих матеріалів

виділенням тепла (рис. 2.5). Можна очікувати, що на початковому етапі домінуватиме деструкція хеміцелюлози (інтервал температур 220-320°C), тоді як при вищих температурах відбуватиметься деструкція целюлози [74]. Зменшення швидкості втрати маси при температурі близько 380°C свідчить про завершення розкладу целюлози. Деструкція лігніну розпочинається приблизно при 200°C і триває аж до 900°C, тому втрату маси при температурах вищих за 400°C можна приписати наслідкам саме цього процесу. Водночас, розклад целюлози закінчується при температурі близько 600°C. Термічний розклад органічних складових вихідної сировини відбувається з виділенням газоподібних речовин: CO і CO₂. У діапазоні температур 600-900 °C тривають конкуруючі процеси диспергації матеріалу при газовиділенні та його ущільнення внаслідок колапсу пор й спікання окремих вуглецевих фрагментів. Подальший вибір температурних режимів карбонізації та активації базувався саме на цих результатах термічного аналізу вихідної сировини.

Карбонізація здійснювалася в камері з нержавіючої сталі при температурі 900°C впродовж 10 годин. Отриманий вуглецевий матеріал після охолодження механічно подрібнювався, просіювався до розмірів <0,1 мм. На наступному етапі виконувалася хімічна активація та, в деяких випадках, ультразвукова обробка. Ультразвукова обробка проводилася з використанням диспергатора UZDN-A (робоча частота $22 \pm 1,68$ кГц) при найбільшій потужності у водному середовищі з обов'язковим етапом висушування матеріалу у вакуумній сушильній шафі при 90 °C до постійної ваги.

В якості основного активуючого агенту застосовувалася ортофосфорна кислота (85 %, клас "ч"). Масове співвідношення між вуглецевим матеріалом та ортофосфорною кислотою становило 1:1, перемішування суміші тривало 3 год. Отримана суміш піддавалася термообробці при температурі 600°C впродовж 60 хв. Після охолодження отриманий матеріал багатократно (7-8 разів) промивався дистильованою водою до нейтрального значення рН середовища з поетапною декантацією. Вакуумне висушування отриманого вуглецевого матеріалу до втрати маси здійснювалося при температурі 80°C. На наступному етапі отримані активовані вуглецеві матеріали, позначені як система AS було розділено на чотири частини, три з яких піддавалася додатковій активації та постобробці: 1) Матеріал серії AS1 – контрольний зразок, отриманий тільки за умови активації ортофосфорною кислотою; 2) Матеріал серії AS2 – матеріал AS1 після обробки ультразвуком впродовж 25 хвилин; 3) Матеріал серії AS3 – матеріал AS1 після додаткової активації

азотною кислотою (використовувався протокол, аналогічний до застосованого при активації ортофосфорною кислотою); 4) Матеріал серії AS4 – матеріал AS2 (після додаткової активації азотною кислотою (використовувався протокол, аналогічний до застосованого при активації ортофосфорною кислотою)).

Морфологічні характеристики отриманих матеріалів досліджувалися методом низькотемпературної адсорбції азоту. Ізотерми адсорбції-десорбції зразків представлено на рис.2.6. Отримані ізотерми близькі до IV типу за класифікацією IUPAC [75] та характерні для мезопористих матеріалів. Для відносних тисків у діапазоні $0 \leq p/p_0 \leq 0,45-0,50$ ділянки ізотерм IV та II типів співпадають, проте при $p/p_0 > 0,50$ ізотерма IV типу відхиляється вгору. Ізотерми, отримані для матеріалу AS1 об'єднують в собі особливості III та IV типів – при наближенні до тиску насиченої пари ($p/p_0=1$) величина адсорбції зростає, що зумовлено капілярною конденсацією азоту в мезо- і макропорах за механізмом багатократних процесів конденсації - випаровування. Такий характер ізотерм спостерігається для активованих вуглецевих матеріалів пароводяної активації, а також для модифікованих алюмосилікатів та пов'язується з особливостями морфології матеріалів, зокрема, з присутністю пор щілиноподібної форми з плоскопаралельними стінками [76]. Таким чином, аналіз форми ізотерм системи матеріалів AS дозволяє очікувати наявність як циліндричних, так і щілиноподібних пор незалежно від умов отримання матеріалів.

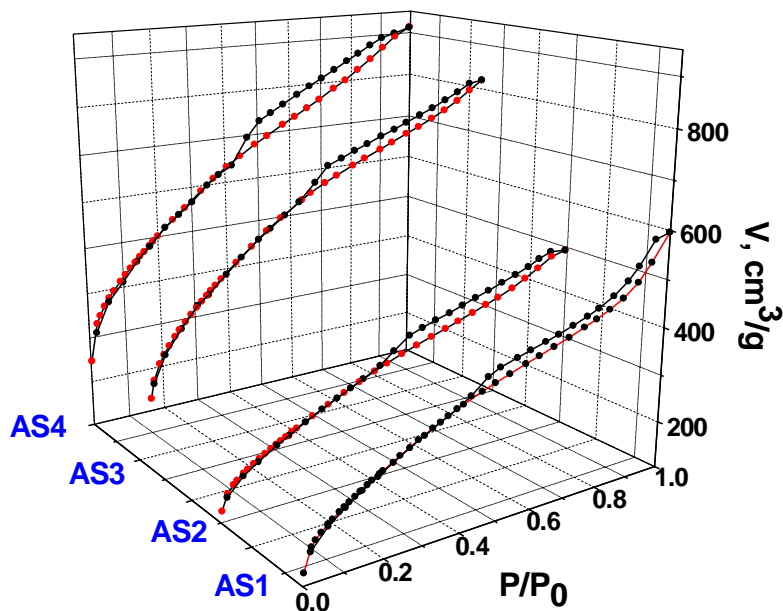


Рис. 2.6. Ізотерми адсорбції-десорбції вуглецевих матеріалів системи AS, отриманих за різних експериментальних умов

Величина питомої площі поверхні розраховувалася багатоточковим методом лінеаризації залежності $(P/P_0; 1/[a((P_0/P)-1)])$, отримані дані узагальнено в табл.1. Встановлено, що якщо для матеріалу системи 1 (база для порівняння) величина питомої площі поверхні становить $950 \text{ м}^2/\text{г}$, то додаткова обробка ультразвуком створює умови для колапсу частини пор і зменшення величини питомої площі поверхні S_{BET} на 8 %. Водночас додаткова активація азотною кислотою викликає різке збільшення величини S_{BET} до $1660 \text{ м}^2/\text{г}$ (система AS3), яка додатково збільшується після застосування етапу ультразвукової обробки до $1880 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблиця 1

Питома площа поверхні S_{BET} ($\text{м}^2/\text{г}$), загальний об'єм пор V_{total} ($\text{см}^3/\text{г}$) і середній діаметр пор d (нм) для системи вуглецевих матеріалів AS

Матеріал	AS1	AS2	AS3	AS4
$S_{BET}, \text{ м}^2/\text{г}$	950	875	1660	1880
$V_{total}, \text{ см}^3/\text{г}$	1	0,8	1,3	1,4
$d, \text{ нм}$	4	3,5	3	3,5

Використовуючи теорію функціоналу електронної густини (DFT) на основі експериментальних ізотерм адсорбції-десорбції було розраховано розподіли пор за розмірами для отриманих систем вуглецевих матеріалів (рис.2.7). Зміст методу ґрунтується на побудові теоретичних ізотерм для різного типу пар адсорбент-адсорбат та порівняння з експериментальними даними. Для отримання розподілу пор за розмірами було застосовано модель щілиноподібних пор.

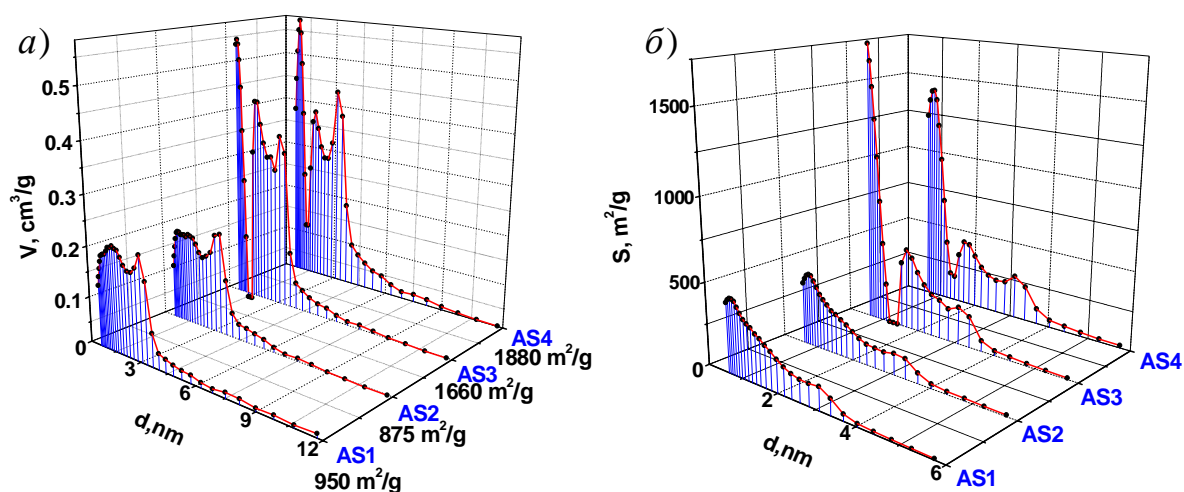


Рис.2.7. Розподіли об'ємів (а) та площі поверхні (б) пор за розмірами для вуглецевих матеріалів системи AS

Матеріалам систем AS1 та AS2 властиві близькі до прямокутного розподіли з тенденцією до формування двох локальних максимумів в околі розмірів пор 1,5 та 3-3,5 нм. Вуглецеві матеріали (системи AS3 та AS4), одержані після додаткової хімічної активації у нітратній кислоті володіють значно більшим питомим об'ємом як мікро- так і мезопор. Додаткову інформацію можна отримати з діаграм залежності площі поверхні $S_{\text{пор}}$ (м²/г) від діаметра d (нм) (рис. 2.7). Збільшення питомої площі поверхні спостерігається для тільки для зразків, отриманих за умови додаткової активації азотною кислотою, тоді як ультразвукова модифікація забезпечує тільки перерозподіл розподілів мікро- та мезопор (рис. 2.7).

Електроди формувалися на основі отриманих нанопористих вуглецевих матеріалів та струмопровідної добавки - ацетиленової сажі (Linyi Gelon LIB Co., Ltd), з'єднаних у масовому співвідношенні 3:1 та нанесених на очищену нікелеву сітку. Композицію сушили при 90°C впродовж 6 годин, як електроліт застосовувався 6 М водний розчин КОН. Для тестування макети симетричних конденсаторів були загерметизовані у корпуси типового розміру "25x25". Питома ємність одержаних матеріалів розраховувалася з заряд/розрядних кривих (отриманих у трьохелектродній комірці) використовуючи співвідношення $C_{\text{spec}} = \frac{I\Delta t}{m\Delta U}$, де I – струм розряду, Δt – тривалість розряду, m – маса активного електродного матеріалу, ΔU – потенціальне вікно в якому здійснювався розряд.

Аналіз залежності питомої ємності вуглецевих матеріалів різних серій від струму гальваностатичного заряду/розряду показав, що зміни морфології матеріалів, ініційовані варіаціями протоколів активації та пост-активаційної обробки, викликають значні зміни питомих ємнісних характеристик макету накопичувачів енергії з електродами на основі цих матеріалів (рис.2.8).

Розраховані з кривих гальваностатичного циклювання значення питомої ємності електродів на основі матеріалу AS4 приблизно в 1,6-1,8 рази вищі у порівнянні з характеристиками електродів на основі матеріалу AS1. Максимальні значення питомої ємності (202 Ф/г при $I = 10$ мА) зафіксовано для випадку вуглецевих матеріалів AS4, отриманих за комбінованих умов активації. Ультразвукова обробка, окрім збільшення ємнісних характеристик, призводить до зменшення швидкості спаду величини питомої ємності при зростанні величин струмів заряду/розряду (рис. 2.8, г), що має принципове значення для підвищення експлуатаційних характеристик накопичувача. Зростання струму розряду в діапазоні 10-200 мА веде до зниження величини питомої ємності на 65 та 36 Ф/г для конденсаторів на основі матеріалів AS3

та AS4 відповідно. Спостережуваний факт може бути пояснений перебудовою пористої структури та вирівнюванням розподілу пор за розмірами по об'єму матеріалу.

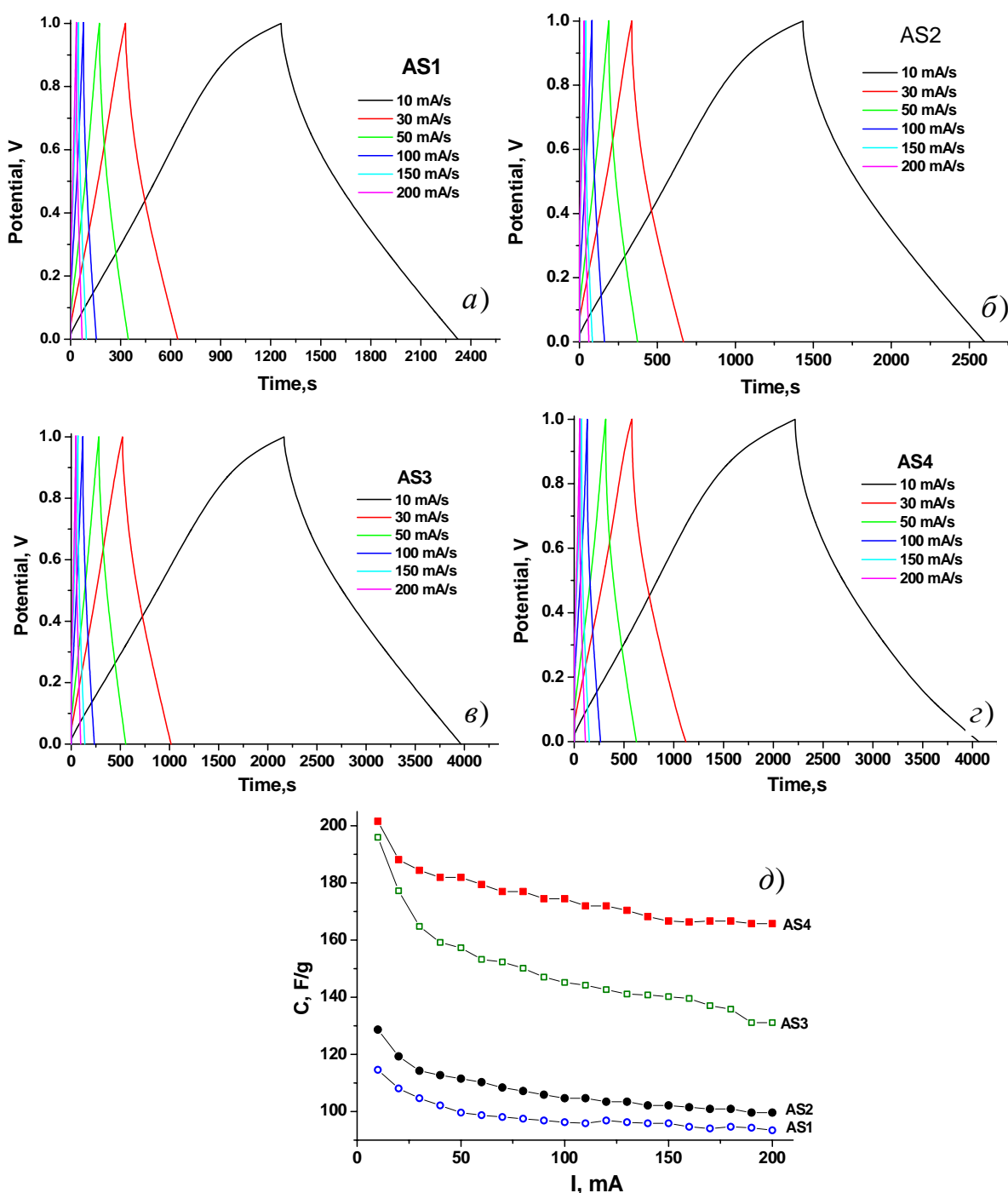


Рис.2.8. Криві гальваностатичного циклювання макетів симетричних конденсаторів з електродами на основі вуглецевих матеріалів системи AS (а-г) та залежності питомої ємності від струму заряду-розряду (д)

Варто відзначити, що вуглецеві матеріали, отримані за умови відсутності етапу хімічної активації в азотній кислоті, характеризуються

відносно нижчими, проте стабільнішими по відношенню до збільшення струмів заряду/розряду значеннями питомої ємності (рис.2.8, д). При максимальній силі струму (200 мА), яка використовувалася у експерименті, час розряду для конденсаторів на основі матеріалу AS4 становить близько 60 с, що відповідає значенню питомої енергії близько 80 Дж/г або 20 Вт·год/кг, і відповідно до діаграми Рагоне (рис.1.1) відповідає та перевищує експлуатаційні характеристики накопичувачів енергії. Можна підсумувати, що комбінована система активації вуглецевого матеріалу у ортофосфорній та азотній кислотах зі застосуванням додаткової ультразвукової обробки дає можливість одержати пористий вуглецевий матеріал з властивостями, які сприяють його ефективному використанню як основи електродної композиції для ПЕШ-конденсаторів. Напевно, додаткова хімічна активація нітратною кислотою очищує вуглецевий каркас від залишків лігніну, збільшуючи при цьому концентрацію ефективних пор та величину питомої площі поверхні, що приймає участь у формуванні подвійного електричного шару на границі розділу електрод/електроліт. Водночас, основним фактором можна вважати підвищення змочуваності матеріалу у водних електролітах.

Вольтамперограми модельних макетів симетричних ПЕШ-конденсаторів з електродами, сформованими на основі матеріалів серії AS в області потенціалів 0 - 1 В, наведено на рис.2.9. Спостережувана форма (близька до прямокутної на низьких швидкостях сканування з поступовою еволюцією в еліптичну при її зростанні) є типовою для випадку ПЕШ-конденсаторів. Ємнісні характеристики розраховані на основі аналізу ЦВА-кривих близькі до значень, отриманих з гальваностатичних досліджень при тому ж струмі.

Асиметрія ЦВА-кривих, отриманих для електродів на основі матеріалів системи AS, та формування при швидкостях сканування потенціалу <10 мВ/с в діапазоні потенціалів 0,7...1,0 В розмитого піку, дає підстави припустити, що утворення ПЕШ за участі негативних йонів електроліту ($-OH$) супроводжується перебігом окисно-відносних поверхневих реакцій. Для випадку електродів на основі матеріалів AS3 та AS4, асиметрія вольтамперограм зменшується, вони стають симетричними, розмиття піків зростає, що передбачає зменшення відносного вкладу псевдоємнісної складової у загальну ємність матеріалу за умови ефективного використання при формуванні ПЕШ розвиненої поверхні вуглецевого матеріалу.

Використовуючи результати вольт-амперного циклювання було обчислено значення питомої ємності C відповідно до рівняння:

$C = \int_{U_1}^{U_2} I(U) dU / 2ms(U_2 - U_1)$, де U_1 і U_2 – це мінімальний та максимальний потенціали, в якому здійснювалося сканування, $I(U)$ – функція залежності струму від напруги, m – маса електроактивного матеріалу, s – швидкість сканування потенціалу [77].

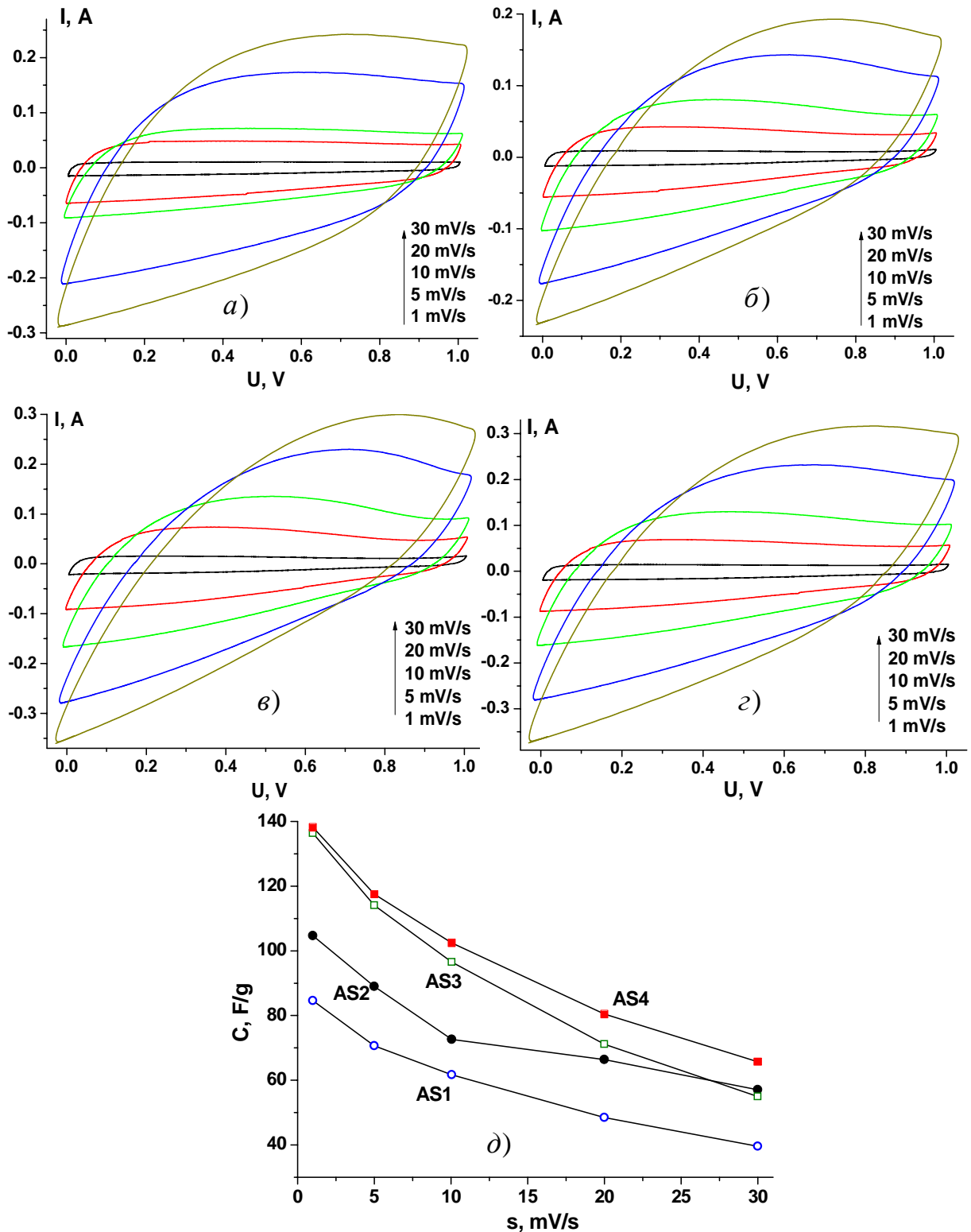


Рис. 2.9. Потенціодинамічні криві отримані для макетів ПЕШ-конденсаторів з електродами на основі вуглецевих матеріалів системи AS (а-г) та залежності питомої ємності від швидкості сканування потенціалу (д)

Розраховані таким чином значення питомої ємності, очевидно, не можна безпосередньо порівнювати з даними, отриманими методом гальваностатичного циклювання, хоча, спостережувані вище тенденції також проявляються. Зокрема, для конденсатора на основі систем матеріалів AS1 та AS2 значення питомої ємності, розраховані при швидкості сканування потенціалу 1 мВ/с, становлять 85 та 105 Ф/г, відповідно, тоді як застосування додаткової активаційної процедури нітратною кислотою (матеріали AS3 та AS4) веде до росту величини питомої ємності до 135 та 138 Ф/г. Якщо при низьких швидкостях сканування значення питомої ємності для зразків після додаткової процедури активації близькі, то з ростом s вона зростає, що відображає вплив ультразвукової диспергації та ініційованого нею вирівнювання розподілу пор за розміром (рис. 2.7)

Підсумовуючи, можна стверджувати, що стадія додаткової активації азотною кислотою за умови застосування ультразвукової гомогенізації, дозволяє оптимізувати структурно-морфологічні параметри вуглецевих матеріалів та досягнути росту питомої ємності та енергії електрохімічних конденсаторів за умови підвищення стабільності ємнісних характеристик за умови зростання струмів заряду/розряду.

2.4. Отримання пористого вуглецевого матеріалу методом лужної активації та апробація його електрохімічних властивостей

На наступному етапі роботи здійснювалася комплексна перевірка впливу умов отримання пористого вуглецевого матеріалу на його структурно-морфологічні та електрохімічні властивості за умови застосування методу лужної активації. Вихідною сировиною, як і в попередньому випадку, служили сухі оболонки кісточок абрикосу з розміром фракції 0,25-1 мм. Карбонізація сировини здійснювалася в закритій камері при температурі $900 \pm 10^\circ\text{C}$ та швидкості нагрівання $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Карбонізовану вуглецеву сировину подрібнювали до фракції 200-250 мкм та змішували з NaOH та дистильованою водою за умови рівності мас вуглецю та гідроксиду натрію. Отримана суміш перетиралася впродовж 2 год з наступним висушуванням у термостатичних умовах при 90°C до припинення втрати маси. Одержаний таким чином матеріал завантажувався в закриту камеру з нержавіючої сталі та відпалювався в атмосфері аргону до 600°C (зразки BS600), 700°C (BS700), 800°C (BS800) і 900°C (BS900) впродовж 20 хв. Після охолодження пічки з камерою отриманий матеріал промивався 5%-вим водним розчином

НСІ до нейтрального рН і висушували в термостатичних умовах при 90 °С до припинення втрати маси.

Дослідження морфології отриманих матеріалів методом низькотемпературної адсорбції азоту виявило, що збільшення температури активації призведе до систематичних змін морфології матеріалу (рис.2.10).

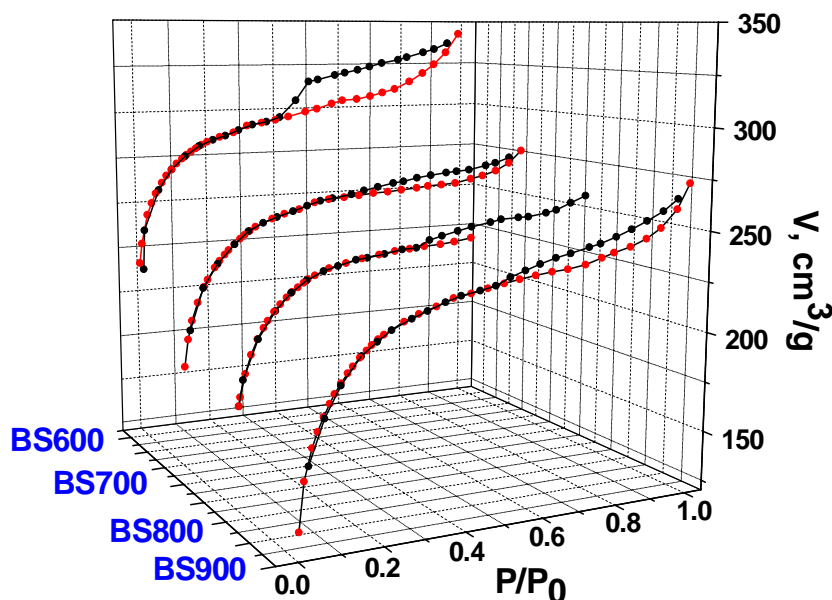


Рис.2.10. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для вуглецевих матеріалів системи BS, отриманих при різних температурах активації

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для одержаних зразків описують полімолекулярну адсорбцію молекул азоту та характеризуються наявністю гістерезису з ознаками III та IV типів в діапазоні відносних тисків $p/p_0=0,5-1,0$, що свідчить про капілярну конденсацію в мезопорах різної форми. Величина питомої площі поверхні розраховувалася багатоточковим методом ВЕТ для діапазону відносних тисків $p/p_0 = 0,05 \dots 0,30$, причому застосування t -методу дозволило розділити внесок в загальний об'єм та площу поверхні пор мікро- та мезоскладових (рис.2.11)

Встановлено, що збільшення температури активації у діапазоні 600-900°C веде до зменшення величини питомої площі поверхні від 1056 до 852 m^2/g , причому після термообробки при 700°C спостерігається зменшення площі поверхні як мікро- так і мезопор. Подальше зростання температури веде до систематичного зменшення вкладу мікро- та збільшення вкладу мезопор (рис.2.11, а). Можна стверджувати, що для досліджуваного діапазону температур спостерігається тенденція до зменшення відносного вмісту як мезо, так і мікропор (рис.2.11, б). Найімовірніший розмір пор

нелінійно змінюється з ростом температури активації (рис.2.11, в). Якщо для матеріалу BS600 він знаходиться на межі між мікро- та мезопористим станами, то після активації при 700°C набуває мінімального значення з наступним зростанням і досягненням для матеріалу BS900 величини 2,11 нм. Спостережувані зміни морфології є відображенням процесів вигорання вуглецевих залишків та очисткою каркасу з одночасним його ущільненням та спіканням наночастинок матеріалу з колапсом частини мікропор.

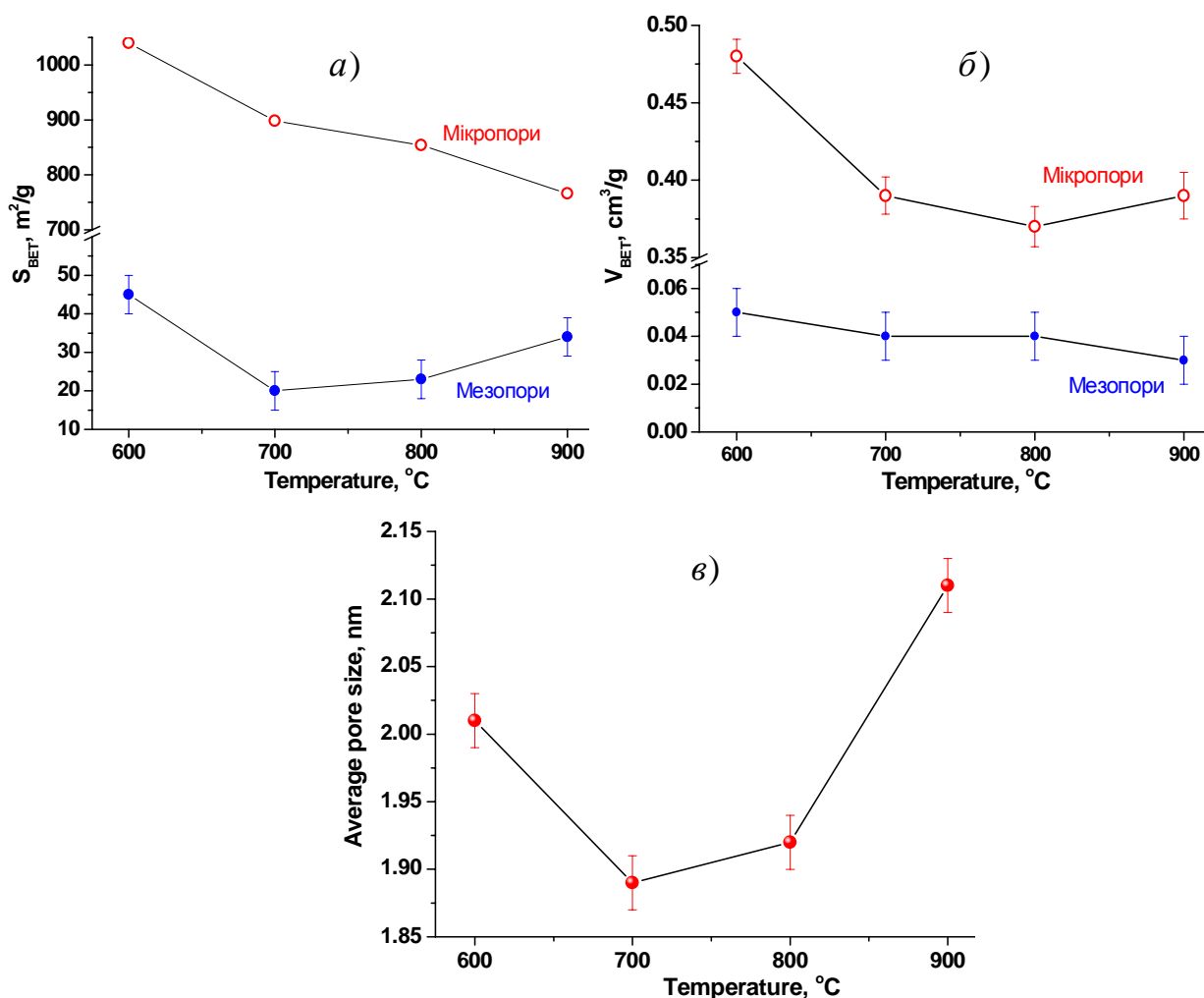


Рис.2.11. Зміни питомої площі поверхні (а) та об'єму (б) мікро та мезопор, а також середнього розміру пор (в) для вуглецевих матеріалів системи BS, отриманих при різних температурах активації

Ці висновки повністю узгоджуються з результатами досліджень морфології отриманих матеріалів методом скануючої електронної мікроскопії (рис.2.12) з використанням скануючого електронного мікроскопа JSM-6700 F з енергодисперсійною приставкою JED-2300. Виявлено, що ріст температури активації призводить до збільшення макропористості матеріалу, причому особливо чітко цей процес проявляється після термообробки при

700°C. Активація при температурах 800 та 900°C веде до формування відносно однорідного матеріалу в контексті наявності макропор. На поверхні матеріалів спостерігаються зони білого кольору, що пов'язуються із залишками золи та продуктів хімічних реакцій гідроксиду натрію з вуглецевим матеріалом.

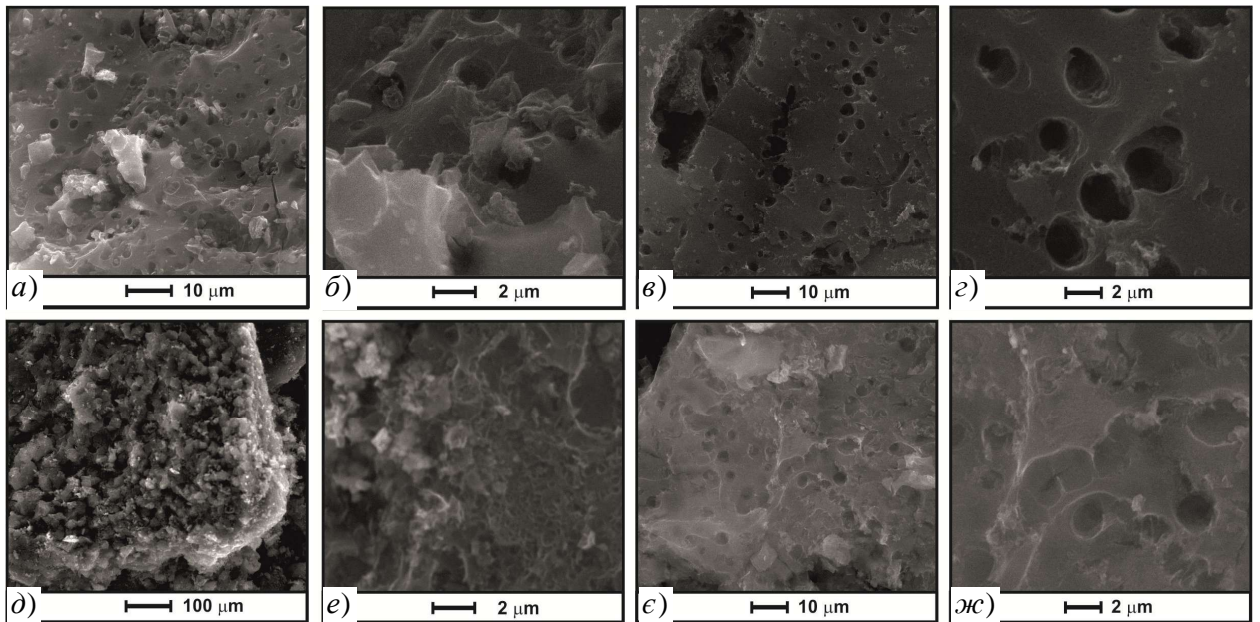


Рис.2.12. СЕМ-зображення поверхні вуглецевих матеріалів, отриманих при лужній активації: (а, б) BS600; (в, г) BS700; (д, е) BS800; (е, ж) BS900.

Розподіл пор за розмірами для вуглеців системи BS аналізувався методом теорії функціонала електронної густини [78] (рис.2.13).

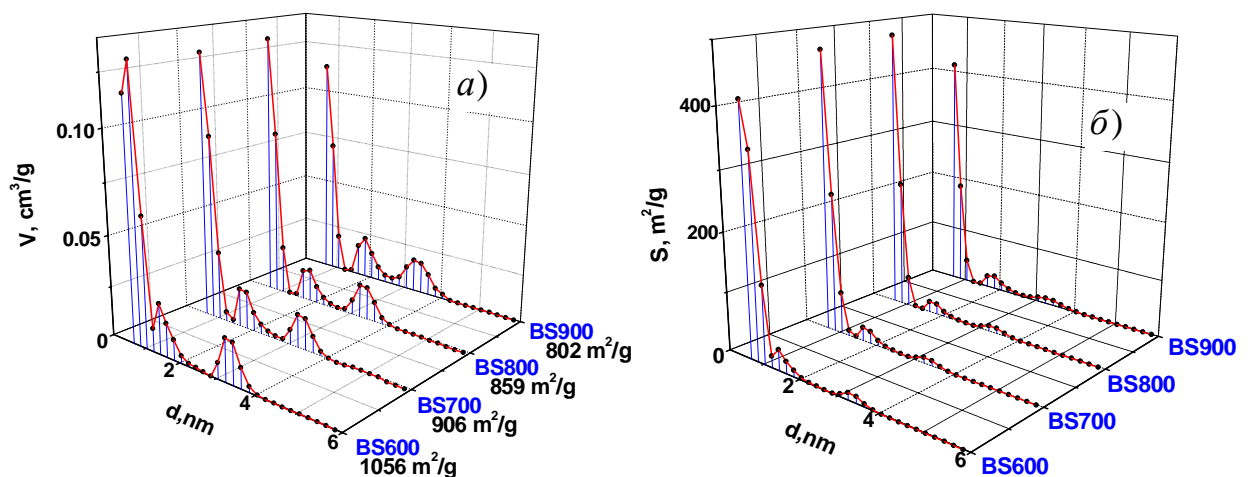


Рис.2.13. Розподіли об'ємів (а) та площі поверхні (б) пор за розмірами для вуглецевих матеріалів системи BS, отриманих при різних температурах активації

Матеріал, отриманий при мінімальній температурі активації (зразок BS600) характеризується максимальним вмістом як мікро- так і мезопор. Ріст температури активації викликає зменшення вмісту мезопор внаслідок завершення термодеструкції целюлози та зменшення відносного вмісту лігніну. В усіх випадках розподіл за розмірами мікропор характеризується присутністю двох максимумів при 0,65 та 1,55 нм, тоді як максимум розподілу мезопор знаходиться в околі 3,2 нм. Пориста структура та морфологія поверхні визначають фізичні та електрохімічні властивості отриманих вуглецевих матеріалів.

Електроди електрохімічних конденсаторів формували пластинчастої форми із суміші вуглецевого матеріалу та струмпрвідної добавки (графіт KC-15, Lonza Group, Basel, Швейцарія) при масовому співвідношенні між активною речовиною та струмопрвідною компонентою як 3:1. В якості електроліту застосовувався 6 М водний розчин KOH. Електроди, попередньо просочені електролітом, розділялися сепаратором і герметизувалися в комірці типового розміру «25x25».

Гальваностатичне циклювання відбувалося у діапазоні напруг 0-1 В; струм заряду/розряду змінювався в межах 10-150 мА. Питома ємність розраховувалася як і для матеріалів системи AS. Залежності питомої ємності від величини розрядного струму для матеріалів, отриманих за різних температур активації представлено на рис.2.14, а.

Загалом можна стверджувати про наявність тенденції до спаду величини питомої ємності зі збільшенням температури, при якій відбувалася активаційна обробка, її максимальні значення (до 140 Ф/г при величині розрядного струму 10 мА) отримано у випадку застосування матеріалу BS600 (рис.2.14, б).

Побудова залежностей питомої ємності матеріалів системи BS для вибраних значень струмів розряду від величини питомої площі поверхні (рис.2.14, в) виявила, що незалежно від величини струму розряду величина кутового коефіцієнта нахилу, який має зміст питомої ємності, що припадає на одиницю площі подвійного електричного шару лежить в межах $0,25 \pm 0,04$ Ф/м².

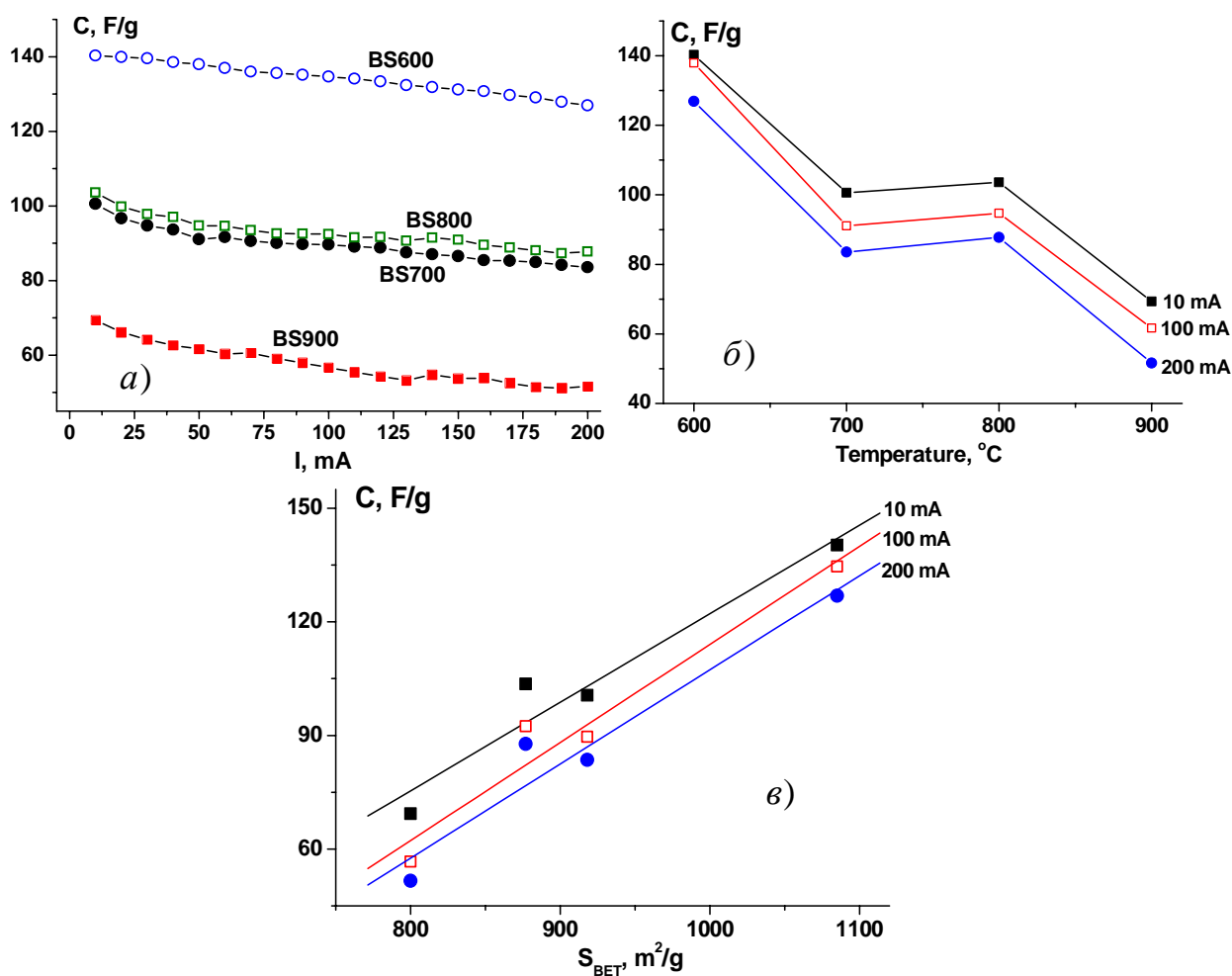


Рис.2.14. Залежності питомої ємності матеріалів системи BS як функції величини струму розряду (а), температури активації для вибраних значень струмів розряду (б) та питомої площі поверхні для вибраних значень струмів розряду (в)

Відносно невеликі значення спаду питомої ємності при зростанні струму розряду близько 10 % для матеріалу BS600 в діапазоні зміни струму розряду 10-200 мА пов'язані з присутністю транспортних мезопор, які забезпечують доступність йонів електроліту до робочих пор, на поверхні яких формується ПЕШ при високих розрядних струмах. Загалом спад ємності не перевищує 25 %, що передбачає перспективність використання даних матеріалів зг електродів електрохімічних конденсаторів. Водночас, домінування в матеріалі мікропор з радіусами < 2 нм при зростанні розрядного струму викликає появу внутрішнього опору електрохімічної системи пористий вуглець/електроліт, що фіксується як різкий спад напруги ΔU_R на початковому етапі розряду. Залежність спаду напруги ΔU_R від струму розряду наведено на рис.2.15 а, причому він має чіткий лінійний характер.

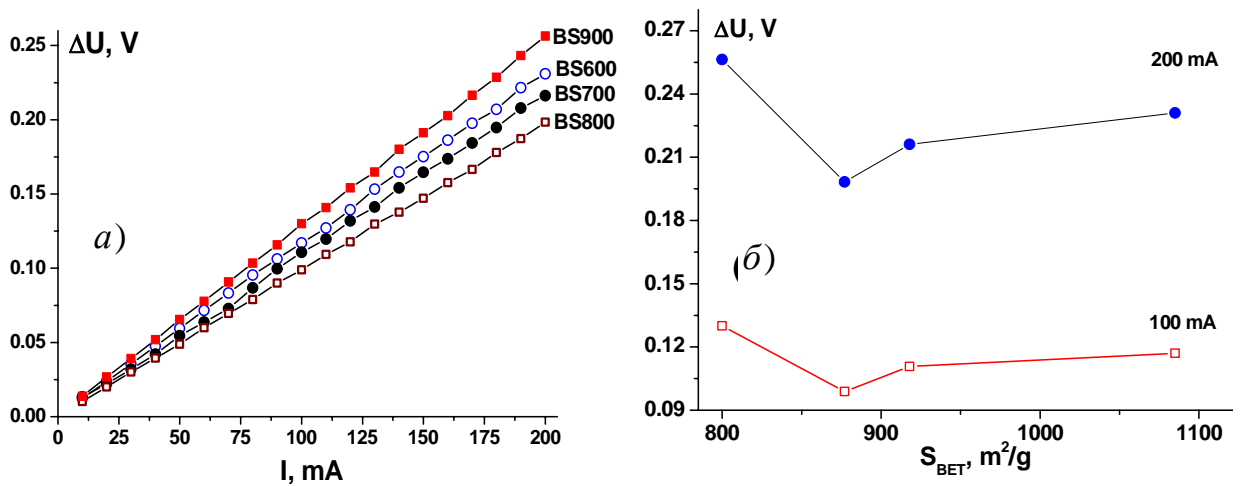


Рис.2.15. Залежності спаду напруги, зумовленого внутрішнім опором системи електрод/електроліт для системи BS від величини струму розряду (а) та питомої площі поверхні для вибраних значень струмів розряду (б)

Побудова залежностей величини спаду напруги на внутрішньому опорі електроду від величини питомої площі поверхні електродного матеріалу для різних значень струмів розряду (рис.2.15, б) виявила їх нелінійний характер з мінімумом в околі $850 \text{ m}^2/\text{г}$ (зразок BS800). Можна припустити, що основну роль в мінімізації внутрішнього опору відіграє не саме значення величини питомої площі поверхні, а співвідношення між об'ємами мікро- та мезопор, який для цього випадку становить приблизно 9:1.

Застосування циклічної вольтамперометрії дозволило отримати додаткову інформацію про процеси перезарядки ПЕШ на границі електрод/ електроліт конденсаторів, сконструюваних на основі матеріалів системи BS при швидкостях сканування 1, 2,5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 мВ/с в потенціальному вікні 0,0-1,0 В. (рис. 2.16). Для випадку всіх матеріалів форма кривих пояснюється близьким до ідеального характером поляризації при відносно невеликих швидкостях сканування (1-10 мВ/с) (рис.2.16). При зростанні швидкості сканування спостерігається незначне спотворення вольтамперограм та відхилення їх від прямокутної форми, пов'язане із збільшенням внутрішнього опору ЕХК та початковою стадією ефекту збіднення електроліту внаслідок недостатньої рухливості електроактивних частинок при перезарядці ПЕШ.

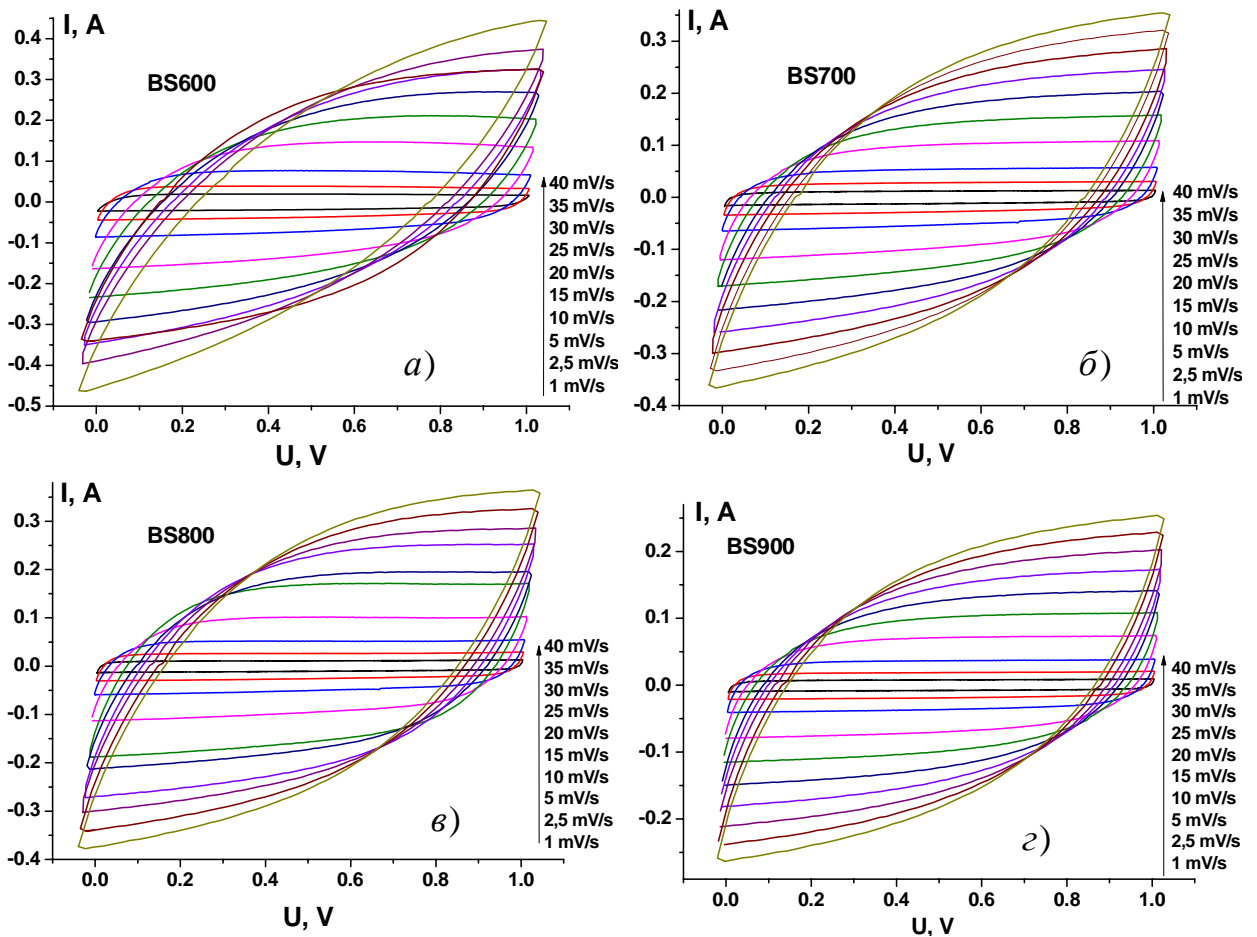


Рис. 2.16. Потенціодинамічні криві отримані для макетів ПЕШ-конденсаторів з електродами на основі вуглецевих матеріалів системи BS (а-г)

На ЦВА-кривих в досліджуваному діапазоні зміни потенціалів відсутній псевдоємнісний відгук у вигляді редокс-піків. Загальний вигляд потенціодинамічних залежностей з лінійною розгорткою електродного потенціалу ЕХК на основі НВМ є типовими для електрохімічних конденсаторів, що працюють за принципом заряду/розряду ПЕШ. Вольтамперограми, отримані при швидкості сканування 2,5 мВ/с для макетів конден-

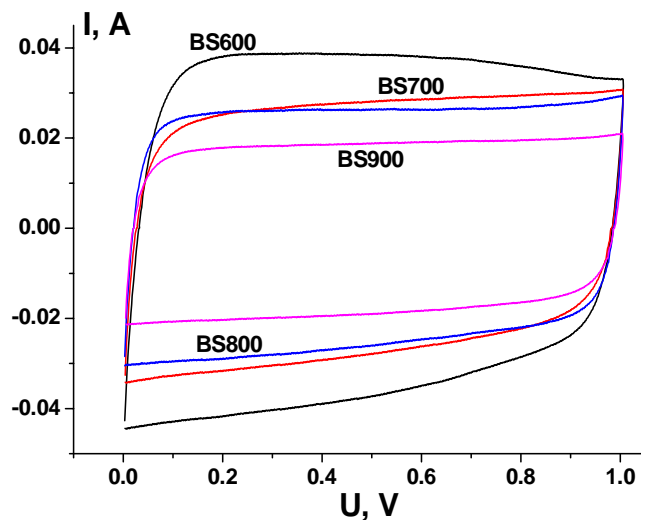


Рис.2.17. ЦВА-криві отримані для ПЕШ-конденсаторів з електродами на основі вуглецевих матеріалів системи BS при швидкості сканування 2,5 мВ / с

саторів на основі матеріалів, отриманих при різних температурах активації мають симетричну форму, що підтверджує квазіоборотність процесів заряду/розряду ПЕШ (рис.2.17).

Для всіх зразків у діапазоні потенціалів 0,85..0,95 В спостерігається незначний пік. Врахуємо, що в даній області потенціалів ємність матеріалу забезпечується переважно ОН-групами електроліту, то можна припустити входження цих груп в пори електроду [25]. Результати розрахунку питомої ємності вуглецевих матеріалів систем BS на основі аналізу даних циклічної вольтамперометрії узгоджуються з результатами гальваностатичного циклювання (рис.2.18). Найбільші значення питомої ємності в околі 180 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с зафіксовано для випадку матеріалу BS600.

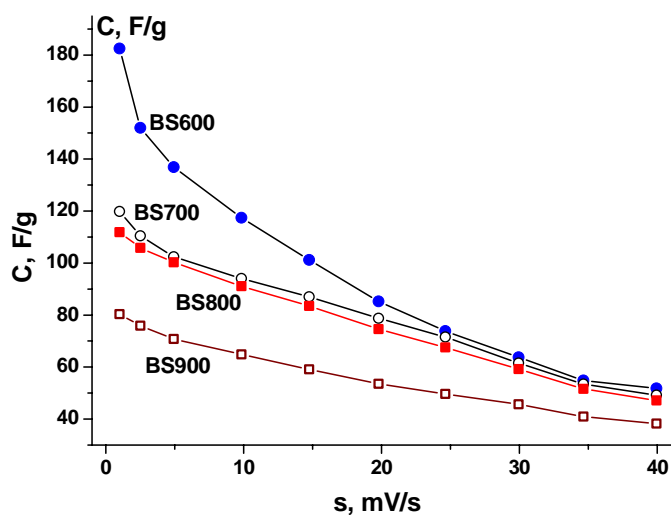


Рис.2.18. Залежність питомої ємності ПЕШ-конденсаторів з електродами на основі вуглецевих матеріалів системи BS від швидкості сканування потенціалу

Водночас, варто відзначити, що для всіх матеріалів, отриманих активацією при температурах 600-800°C при швидкостях сканування потенціалу >35 мВ/с різниця між значеннями питомої ємності мінімізується, що відображає вплив величини рухливості йонів електроліту на процеси перезарядки ПЕШ.

2.5. Структурно-морфологічні та електрофізичні властивості азотовмісних мікропористих вуглецевих матеріалів

Наступним логічним кроком стало дослідження впливу комбінованих умов активації, коли застовувався як лужний, так і кислотний етапи обробки карбонізованої сировини. Водночас метою встановлення впливу температурних режимів активації на морфологічні та електрохімічні властивості одержаних пористих вуглецевих матеріалів з врахуванням результатів експериментів попередніх етапів, зокрема, робився акцент на отримання матеріалу з домінуванням мікропор. Мікропористі вуглецеві матеріали отримували на основі рослинної сировини, використовуючи попередньо апробовану двостадійну схему(карбонізація та наступна хімічна активація).

Оболонки насіння абрикоса (фракція розміром близько 0,25-1,00 мм) карбонізували в реакторі з нержавіючої сталі при 600 та 900 С. Одержані матеріали перетирали, просіювали до фракції близько 200-250 мкм та змішували з гідроксидом натрію й дистильованою водою. Масове співвідношення між сухим гідроксидом натрію та карбонізованим вуглецевим матеріалом ($m(\text{NaOH})/m(\text{C})$) становило 0,25; 0,5; 0,75 і 1,00 за умови, що маса води в усіх випадках дорівнює масі карбонового матеріалу. Отримані колоїди перемішували протягом 2 годин, сушили до втрати маси при 90 °С та відпалювали в атмосфері аргону при 600 °С зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв протягом 20 хв. На наступному етапі здійснювалася додаткова активація отриманих зразків азотною кислотою. Порошкоподібні матеріали оброблялися HNO_3 при безперервному перемішуванні при 50 °С під потоком N_2 . Концентрацію азоту в зразках вуглецевих матеріалів визначали методом елементарного аналізу з використанням системи EDS Quantax (Bruker Nano GmbH) в комплексі скануючого електронного мікроскопу VEGA 3 TESCAN. Типовий результат спектроскопії EDX отриманих зразків легованого азотом вуглецю показаний на рис.2.19. Середній вміст азоту в приповерхневому шарі частинок вуглецю становить $2,9 \pm 0,3$ мас. % для всіх зразків. Ці значення відповідають результатам [79], де максимальна електропровідність N-допованих вуглецевих нановолокон спостерігалася при концентрації азоту близько 3,1% мас.

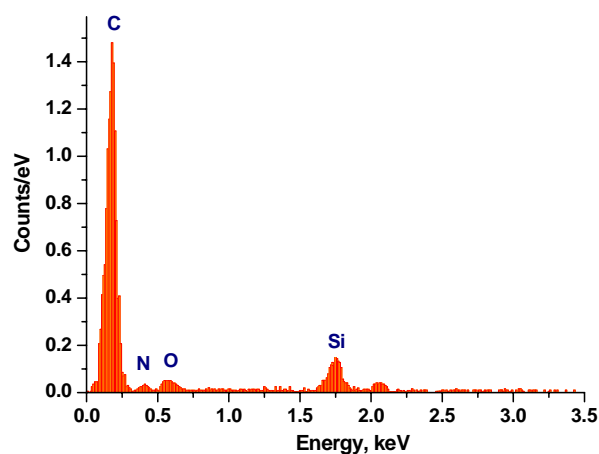


Рис.2.19. Типовий EDS спектр легованого азотом вуглецевого матеріалу

Синтезовані матеріали промивали до нейтрального pH середовища і сушили в термостатичних умовах при 90 °С до втрати маси. Процедуру активації повторили для обраних зразків. Очікувано отримані мікропористі вуглецеві матеріали маркувалися відповідно до співвідношення $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$, застосованого на першому етапі активації, значення температури карбонізації та кількості активаційних процедур. Наприклад, МС-025-600-1 – матеріал, отриманий при масовому співвідношенні $m(\text{NaOH})/m(\text{C}) = 0,25$ зі застосуванням карбонізованої при 600 °С сировини за умови однократної активації. Всі умови отримання зразків системи МС узагальнено в таблиці 2. Детальний опис експерименту та його результатів узагальнено в роботі [80]

Умови синтезу, морфологічні і електрофізичні властивості
зразків системи МС

Серія	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	S_{micro} , м ² /г	V_{micro} , см ³ /г	S_{meso} , м ² /г	V_{total} , см ³ /г	N_D , см ⁻³	E_{fb} , В
МС-025-600-1	268	268	0,06	–	0,06	$2,33 \times 10^{20}$	-0,40
МС-05-600-1	320	320	0,08	–	0,08	$1,20 \times 10^{20}$	-0,14
МС-075-600-1	423	423	0,12	–	0,12	$9,98 \times 10^{20}$	-0,39
МС-1-600-1	408	377	0,16	31	0,18	$1,12 \times 10^{21}$	-0,39
МС-075-600-2	417	395	0,12	22	0,13	$4,03 \times 10^{21}$	-0,43
МС-1-600-2	379	289	0,14	90	0,21	$1,95 \times 10^{21}$	-0,47
МС-025-900-1	168	132	0,07	36	0,10	$4,26 \times 10^{20}$	-1,39
МС-05-900-1	197	150	0,08	47	0,12	$1,43 \times 10^{21}$	-2,83
МС-075-900-1	321	215	0,11	106	0,20	$1,10 \times 10^{21}$	-1,08
МС-1-900-1	582	551	0,23	31	0,25	$7,01 \times 10^{21}$	-1,36
МС-075-900-2	351	250	0,12	101	0,20	$1,52 \times 10^{22}$	-0,90
МС-1-900-2	566	520	0,22	46	0,25	$2,58 \times 10^{21}$	-1,91

При дослідженнях питомої площі поверхні та розподілу пор за розмірами для зразків системи МС застосовувалася попередня дегазація при температурі 180 °С протягом 18 годин. Величина питомої площі поверхні розраховувалася за багатоточковим методом ВЕТ. Вклади об'єму мікропор (V_{micro} , см³/г), значення питомої поверхні для мікро- (S_{micro} , м²/г) та мезопор (S_{meso} , м²/г) аналізувалися з застосуванням *t*-методу. Розрахунок розподілу пор за розмірами здійснювався методом NLDFT у наближенні щілиноподібних пор.

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для карбонізованих при температурі 600 °С вуглецевих зразків після однієї процедури активації (рис.2.20, а), незалежно від відношення $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$ можна розглядати як комбінацію I та, частково, III типу за класифікацією IUPAC. Якісний аналіз ізотерм показує ріст загального об'єму пор зі збільшенням відносного вмісту активційного агента (рис.2.20, а). У той же час, ізотерми адсорбції/десорбції для матеріалів, отриманих з використанням двох процедур активації, характеризуються наявністю гістерезису (IV тип класифікації), що передбачає перебіг полімолекулярних адсорбційних процесів та високу ймовірність капілярної конденсації в мезопорах (рис.2.20,б). Ріст петлі гістерезису для ізотерм адсорбції/десорбції для зразків вуглецевих матеріалів, карбонізованих при

900 °С, отриманих за умови однієї активаційної процедури спостерігається при збільшенні співвідношення $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$ у діапазоні від 0,25 до 0,75, проте матеріал, одержаний за умови максимальної концентрації NaOH характеризується зменшенням імовірності капілярної конденсації (рис.2.20, в). Аналогічні закономірності спостерігаються для випадку подвійно активованих матеріалів, виготовлених на основі сировини, карбонізованої при 900 °С (рис.2.20, г).

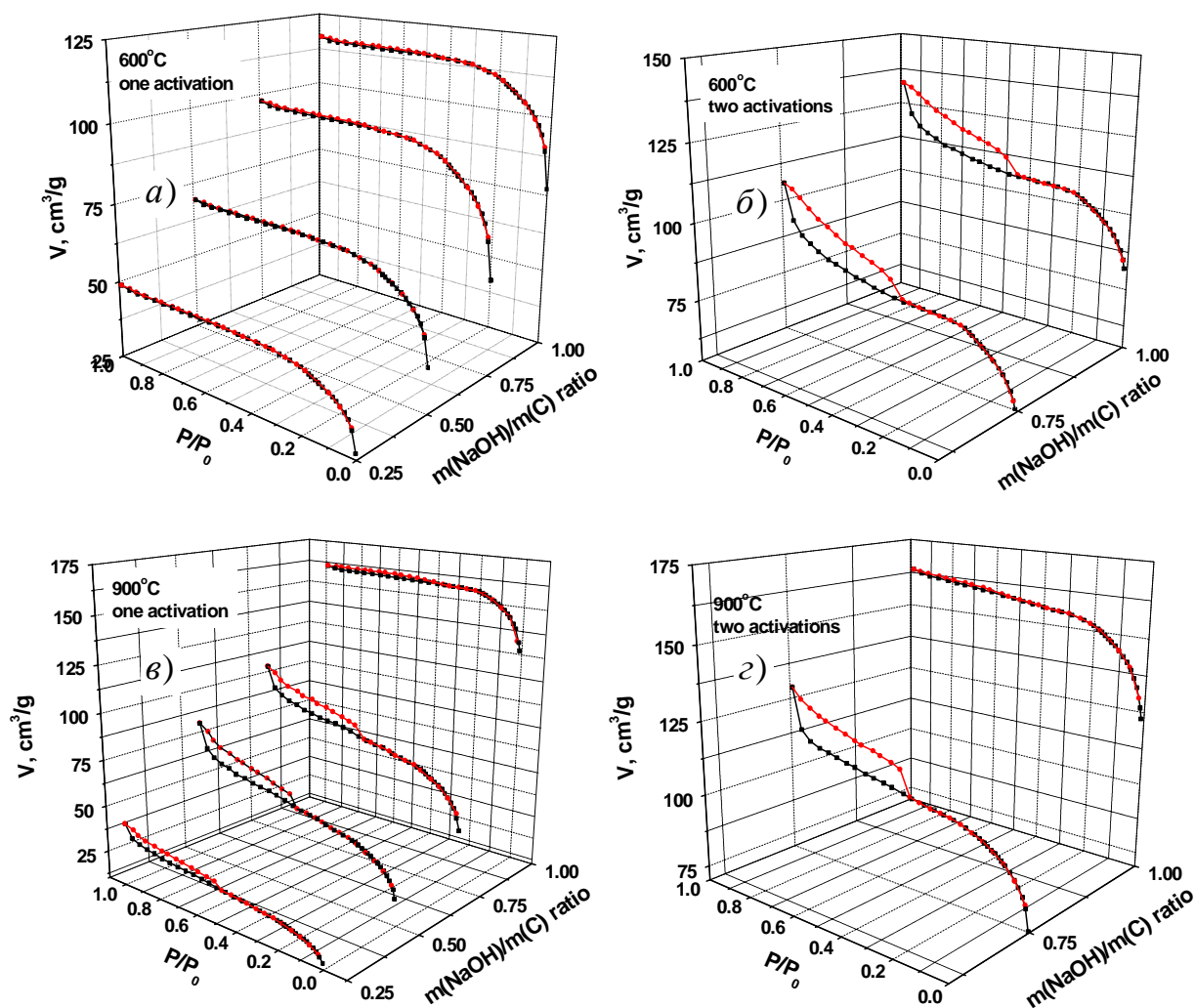


Рис.2.20. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для зразків МС, карбонізованих при 600 та 900 °С після однієї (а, б) та двох (в, г) процедур активації відповідно

Зразки вуглецевого матеріалу, отримані на основі сировини, карбонізованої при температурі 600 °С за умови однократної активації, характеризуються домінуванням мікропористої структури із розміром пор у діапазоні 0,7-2,5 нм, причому відносний вміст пор зменшується зі збільшенням їх діаметру (рис.2.21). Розрахункові значення питомої площі поверхні, середні

об'єми мікро- та мезопор всіх одержаних зразків зведені в табл. Значення питомої площі поверхні для зразка, синтезованого з сировини, карбонізованої при 600 °С, коливаються в межах 268-423 м²/г для однократної процедури активації з тенденцією до росту при збільшенні концентрації NaOH. Ця закономірність спостерігається також для одноразово активованих зразків, отриманих з сировини, карбонізованої при 900 °С.

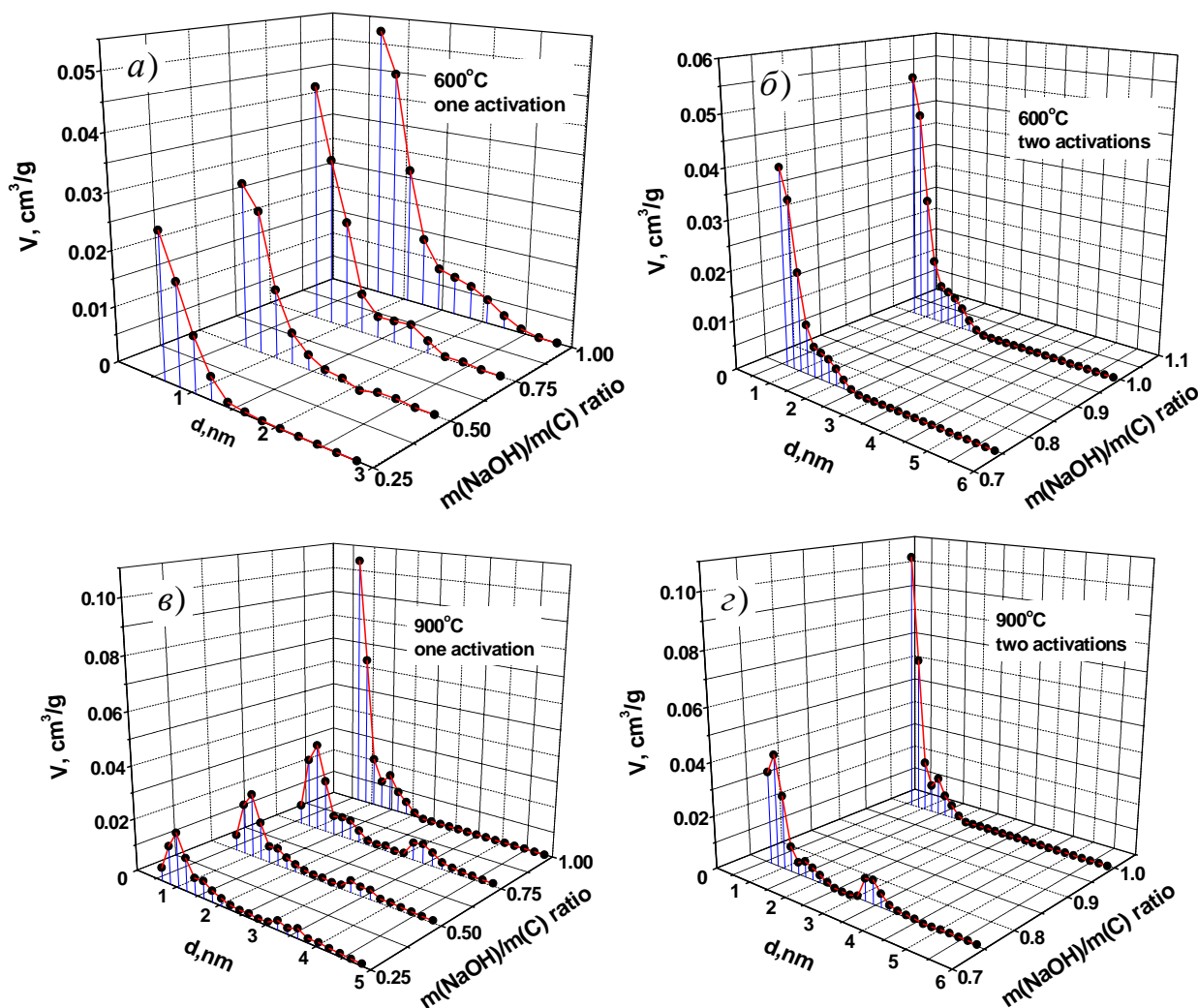


Рис .2.21. Криві розподілу розмірів пор, розрахована NLDFT методом для зразків МС, карбонізованих при 600 °С та 900 °С після однієї (а, б) та двох (в, г) процедур активації.

Невелике зменшення питомої площі поверхні для подвійно активованих зразків у порівнянні з однократно активованими матеріалами, отриманими при аналогічних співвідношеннях $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$, спостерігається незалежно від температури карбонізації. Наприклад, зразок МС-1-900-1 характеризується максимальним (582 м²/г) значення питомої площі поверхні.

СЕМ зображення вуглецевого матеріалу (Tescan Vega-3), отриманого при температурах карбонізації 600 °С та 900 °С зі застосуванням різних умов активації, загалом узгоджуються з даними низькотемпературної адсорбційної порометрії (рис.2.22) та (рис.2.23).

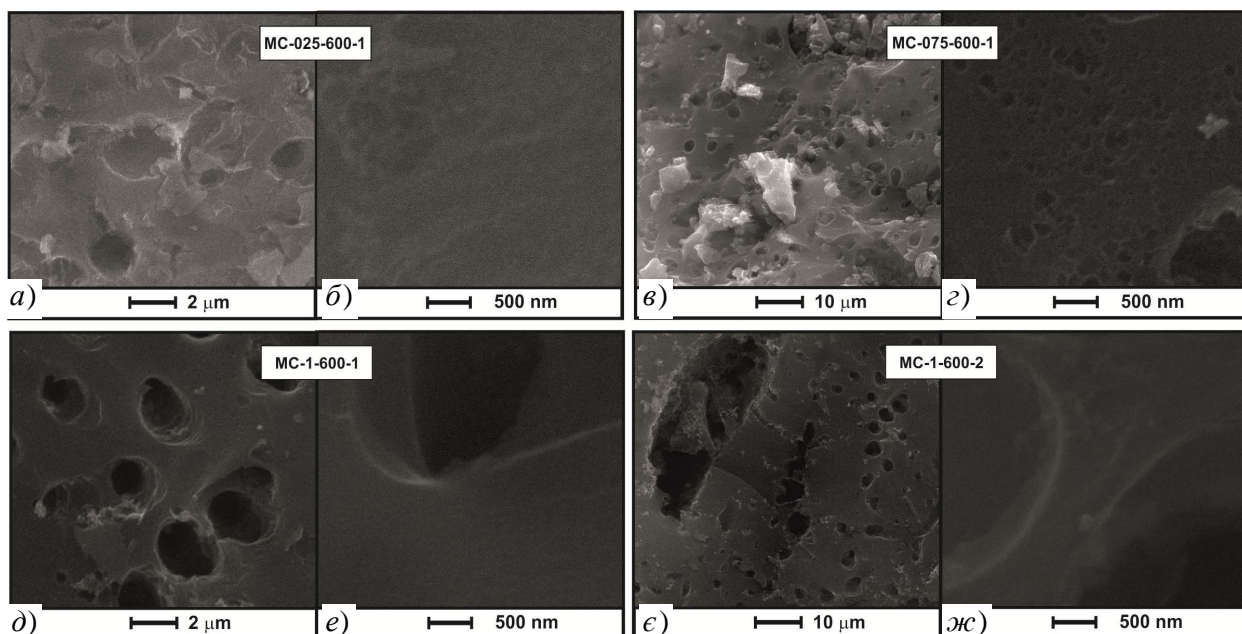


Рис.2.22. СЕМ-зображення зразків вуглецевого матеріалу, отриманих на основі сировини карбонізованої при 600 °С за різних умов активації

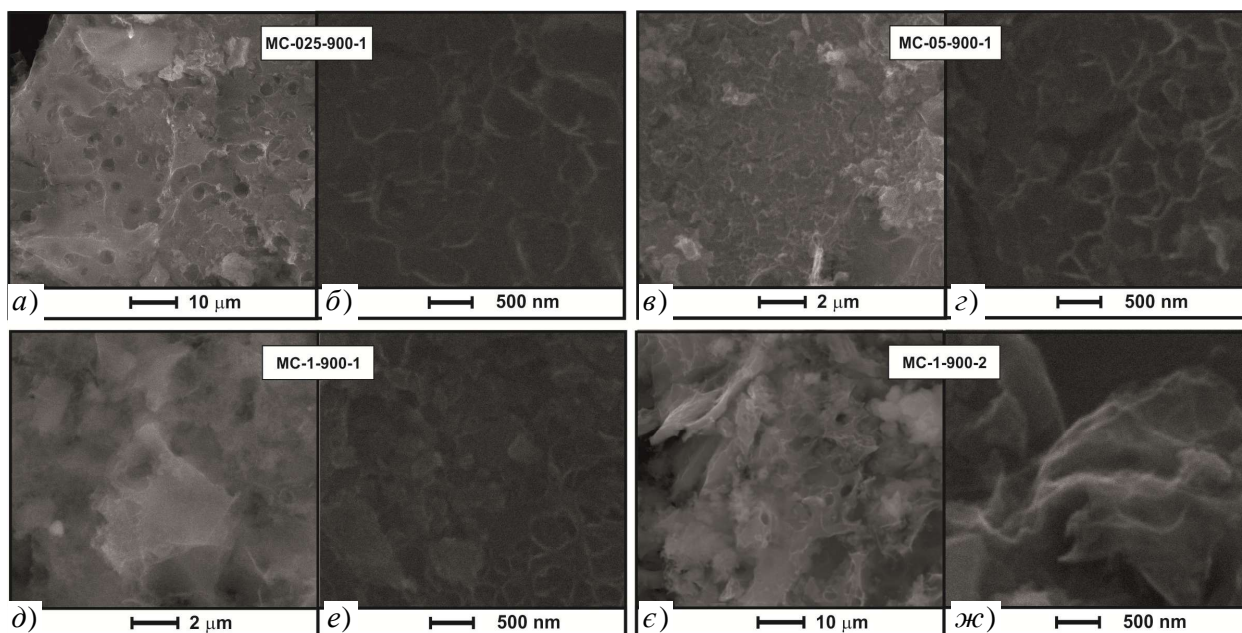


Рис.2.23. СЕМ-зображення зразків вуглецевого матеріалу, отриманих на основі сировини карбонізованої при 900 °С за різних умов активації

Водночас спостерігається тенденція до зростання середньої густини активованих вуглецевих матеріалів та зменшення відносного вмісту макропор з підвищенням температури від 600 до 900 °С. З точки зору

рентгеноструктурного аналізу отримані матеріали є аморфними як до, так і після активації (рис.2.24). Дифрактограма карбонізованого матеріалу (МС600) характеризується максимумами в діапазонах кутів $2\theta=15-30^\circ$ та $40-50^\circ$, тоді як після активаційних процедур (одно- чи двократних та пов'язаної з цим термообробки) максимумами інтенсивності дещо звужуються, що є свідченням структурної реорганізації та початку графітизації матеріалу в результаті процесів спікання вуглецевих наночастинок.

Додаткові дослідження методом раманівської спектроскопії дозволили встановити ступінь графітизації для зразків, отриманих за різних умов карбонізації та активації (рис.2.25) Раманівські спектри синтезованих зразків допованох азотом вуглецевих матеріалів отримувалися в геометрії зворотнього розсіювання з використанням

аргон-криптонового лазера (довжина хвилі випромінювання 488 нм) та Т64000 Jobin-Yvon спектрометр. Потужність лазерного випромінювання не перевищувала значення 1 мВт/см^2 , що дозволило уникнути перегріву зразка та проявів термічно-індукованих структурних змін. Раманівська спектроскопія дозволяє розділити вклади графітизованої та неграфітизованої компонент вуглецевих наноматеріалів з складною мікроструктурою, що і було застосовано для досліджуваних матеріалів.

Раманівські спектри досліджуваних вуглецевих систем містять два піки в околі $1580-1590 \text{ (G-смуга)}$ та $1340-1360 \text{ см}^{-1} \text{ (D-смуга)}$. G-смугу можна поставити у відповідність подвійно виродженим фононим модам E_{2g} симметричних коливань sp^2 -гібридизованих атомів карбону і може вважатися доказом присутності графітоподібної структури. Складна D -смуга відповідає тримірній мережі сформованій sp^3 -гібридизованими атомами карбону, її відносна інтенсивність зростає зі збільшенням розупорядкування структури матеріалу. Відношення інтегральних інтенсивностей цих смуг I_D/I_G може бути використане для опису ступеня графітизації отриманих матеріалів [81].

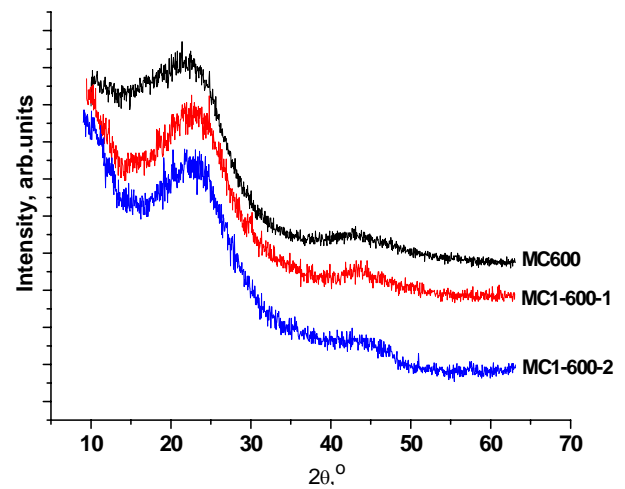


Рис.2.24. Типові рентгенодифрактограми вуглецевого матеріалу після карбонізації (МС600) та після наступної однократної (МС1-600-1) та двократної (МС1-600-2) кислотно-лужної активації

Спектри комбінаційного розсіювання вуглецевих матеріалів, отриманих за різних умов карбонізації та активації показані на рис.2.25. На цих малюнках наведено результати розкладу D- та G-смуг з застосуванням функції Гауса після процедури вирівнювання фону. Для аналізу та графічної обробки даних застосовувався програмний пакет Origin 8.5. Усі спектри містять відносно вузьку G-смугу при $1590-1593\text{ cm}^{-1}$, яка відповідає планарним оптичним модам в центрі зони Брільюена, в той час як складна D-смуга відповідає присутності в зразку структурно-розпорядкованого вуглецевого матеріалу. Оптимальних результатів апроксимації D-смуги досягнуто при застосуванні двох компонент, існування яких може бути інтерпретоване як наслідок розщеплення π та π^* електронних станів.

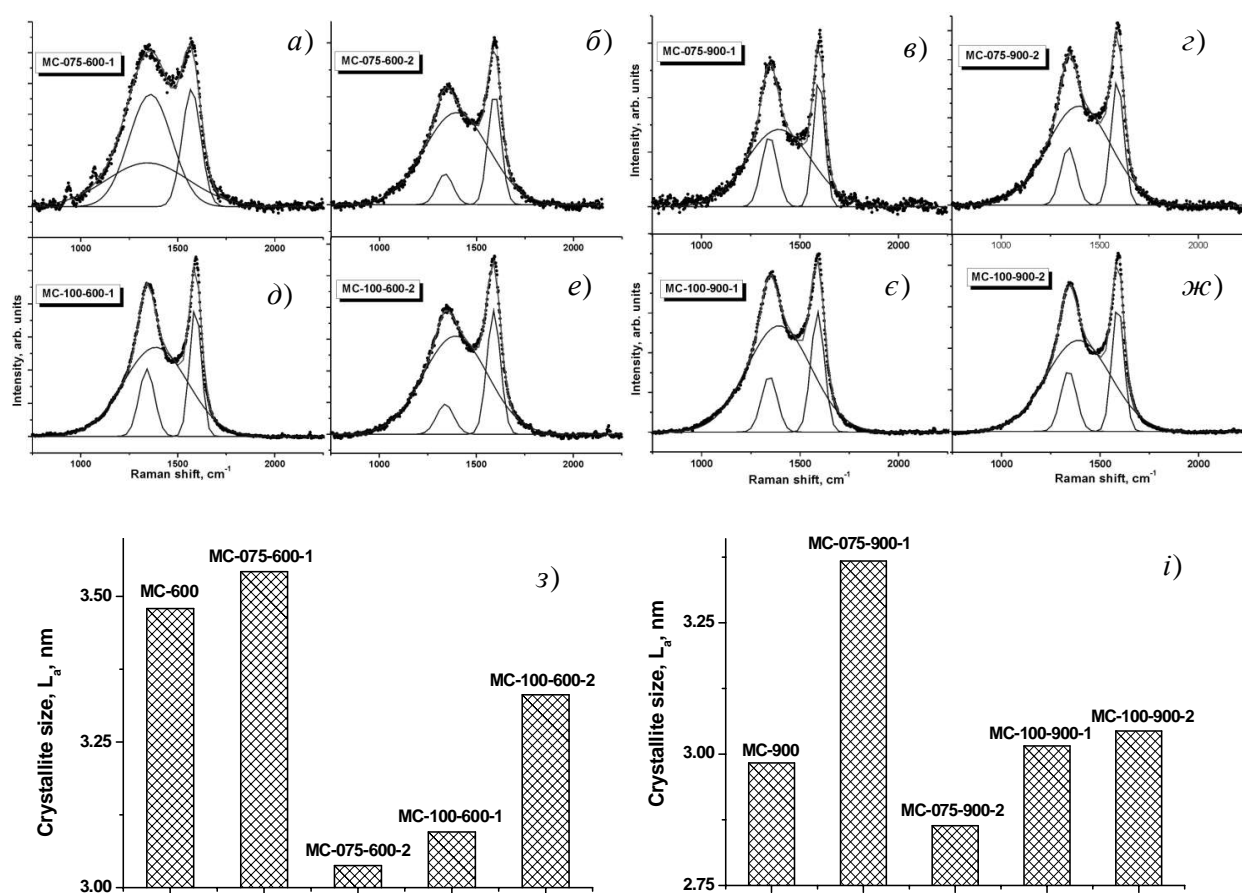


Рис.2.25. Раман-спектри (а-ж) та середній розмір кристалітів графіту (з, і) для зразків вуглецевого матеріалу, отриманих на основі сировини карбонізованої при 600 та 900 °С за різних умов активації

Відомо, що D-смуга графену є синглетом, для двошарового графену вона перетворюється в квадруплет, і для пакетів з п'яти та більше шарів D-смуга розщеплюється на дві компоненти [82]. Компоненти D-смуги відповідають локальним асиметричним коливанням хімічних зв'язків в графітізованому дефектному вуглецевому матеріалі. Розрахунки показують,

що відношення інтегральних інтенсивностей I_D/I_G не залежить від температури карбонізації та набуває мінімального значення для випадку масового відношення між активаційним агентом та вуглецем ($m(\text{NaOH}):m(\text{C})$) рівного 0,75, що відповідає максимальній ступені графітизації. Підсумовуючи, можна зробити висновок, що повторна активаційна процедура викликає зменшення ступеня графітизації матеріалів отриманих за умови $m(\text{NaOH}):m(\text{C}) = 0,75$ і його зростання для вуглецевих матеріалів, отриманих при значенні $m(\text{NaOH}):m(\text{C})$ рівному 1. Існує лінійна залежність між відношенням (I_D/I_G) та $1/L_a$ [83]: $L_a(\text{нм}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$, де L_a (нм) – середній розмір кристалітів графіту, λ (нм) – довжина хвилі лазерного випромінювання. Розраховані на основі цього рівняння значення розмірів кристалітів графіту для вуглецевих матеріалів, отриманих за різних експериментальних умов карбонізації та активації показано на рис. 2.25 з,і. Подвійна процедура активації при $m(\text{NaOH}):m(\text{C}) = 0,75$ для випадку обох застосованих температур карбонізації (600 і 900°C) дозволяє отримати вуглецеві матеріали з найнижчим середнім розміром нанокристалів графіту. Спектри електрохімічного імпедансу вимірювалися в діапазоні частот 0,01 Гц - 100 кГц з використанням імпедансного спектрометра Autolab PGSTAT12 із програмним забезпеченням GPES/FRA-2. Всі вимірювання проводилися в ідентичних режимах з застосуванням трьохелектродної схеми з платиновою фольгою в якості протиелектроду та Ag/AgCl електродом порівняння. Для аналізу даних імпедансної спектроскопії, зокрема для апроксимації експериментальних діаграм Найквіста на основі модельних еквівалентних схем електрохімічної системи, використовувалося програмне забезпечення Zview-2. Діаграми Найквіста отримувалися при різних значеннях прикладеного до електрода потенціалу, що дозволило отримати додаткову інформацію про електрофізичні властивості електродних матеріалів. Відомо, що спектри електрохімічного імпедансу пористого вуглецю в загальному випадку залежать від трьох частотнозалежних процесів [84]: при високих частотах основну роль відіграє перенесення заряду через межу розділу електрод/електроліт за умови відносно малого вкладу масопереносу; дифузія йонів в мезопористих каналах є домінуючим механізмом зарядового транспорту для середніх частот; в області низьких частот основний вклад чинить неоднорідна дифузія в мікропорах. Таким чином, застосування імпедансної спектроскопії дозволяє опосередковано спостерігати перебіг кінетичних процесів у електрохімічній системі електрод/електроліт та пов'язати її електричні параметри з структурно-морфологічними характеристиками електродного матеріалу. Діаграми Найквіста

для зразків, отриманих з сировини карбонізованої як при температурі 600 °С так і 900°С (рис.2.26, а-г) та (рис.2.27, а-г) складаються з невеликого високочастотного півкола (результат обмежень на транспорт іонів H^+ , Na^+ , OH^- через карбоновий каркас) та близької до лінійної низькочастотної області (відповідає ємності ПЕШ).

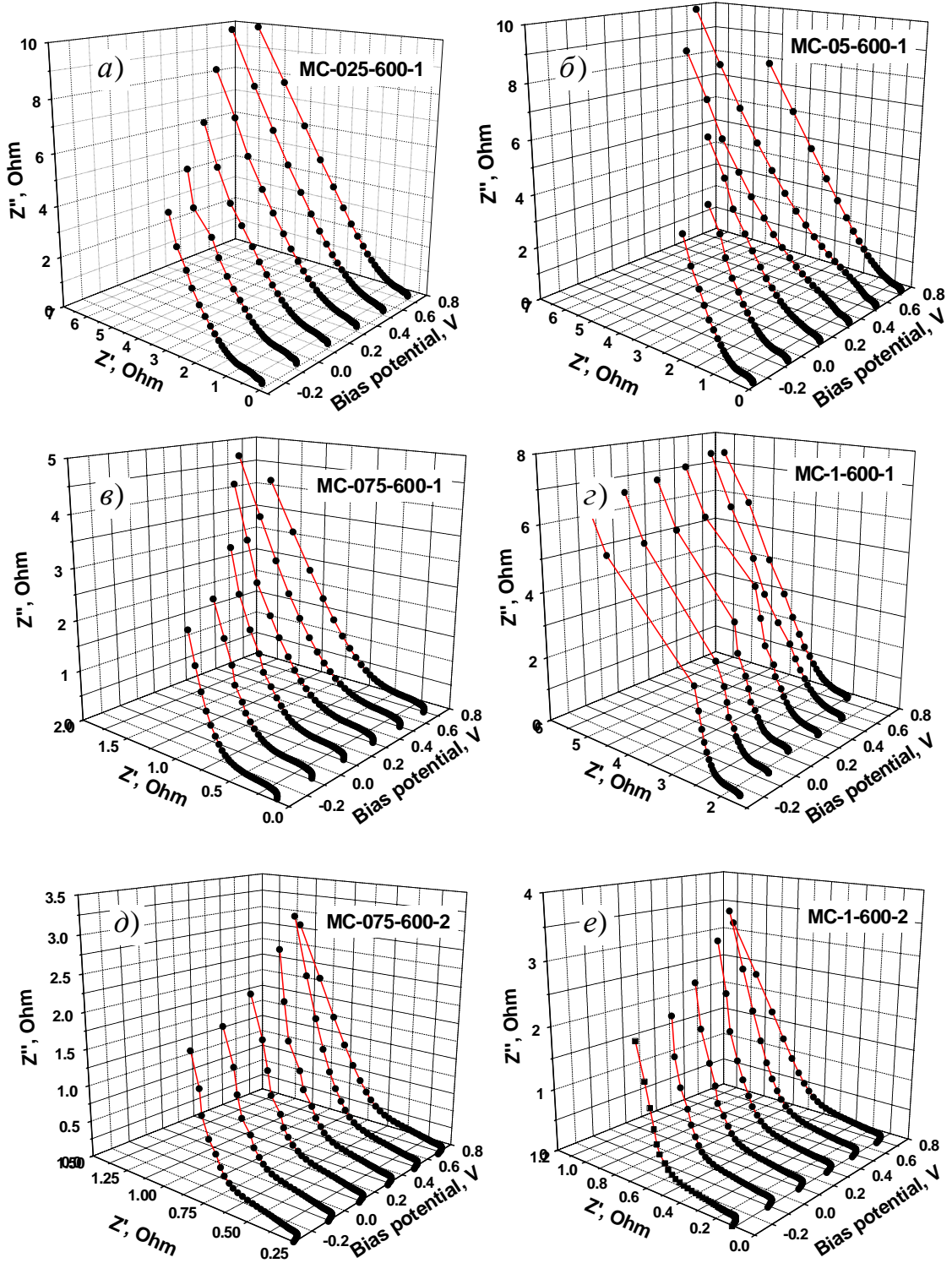


Рис.2.26. Діаграми Найквіста для зразків МС карбонізованих при 600 °С після однієї (а-г) та двох (д,е) процедур активації.

Можна зробити висновок, що опір транспортування заряду через ПЕШ на границі розділу електрод/електроліт у електродних матеріалах є відносно низьким і не залежить від потенціалу зміщення. Основну причину зменшення внутрішнього опору при збільшенні відношення $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$ можна пов'язати з ростом проникної здатності вуглецевого матеріалу через збільшення пористості.

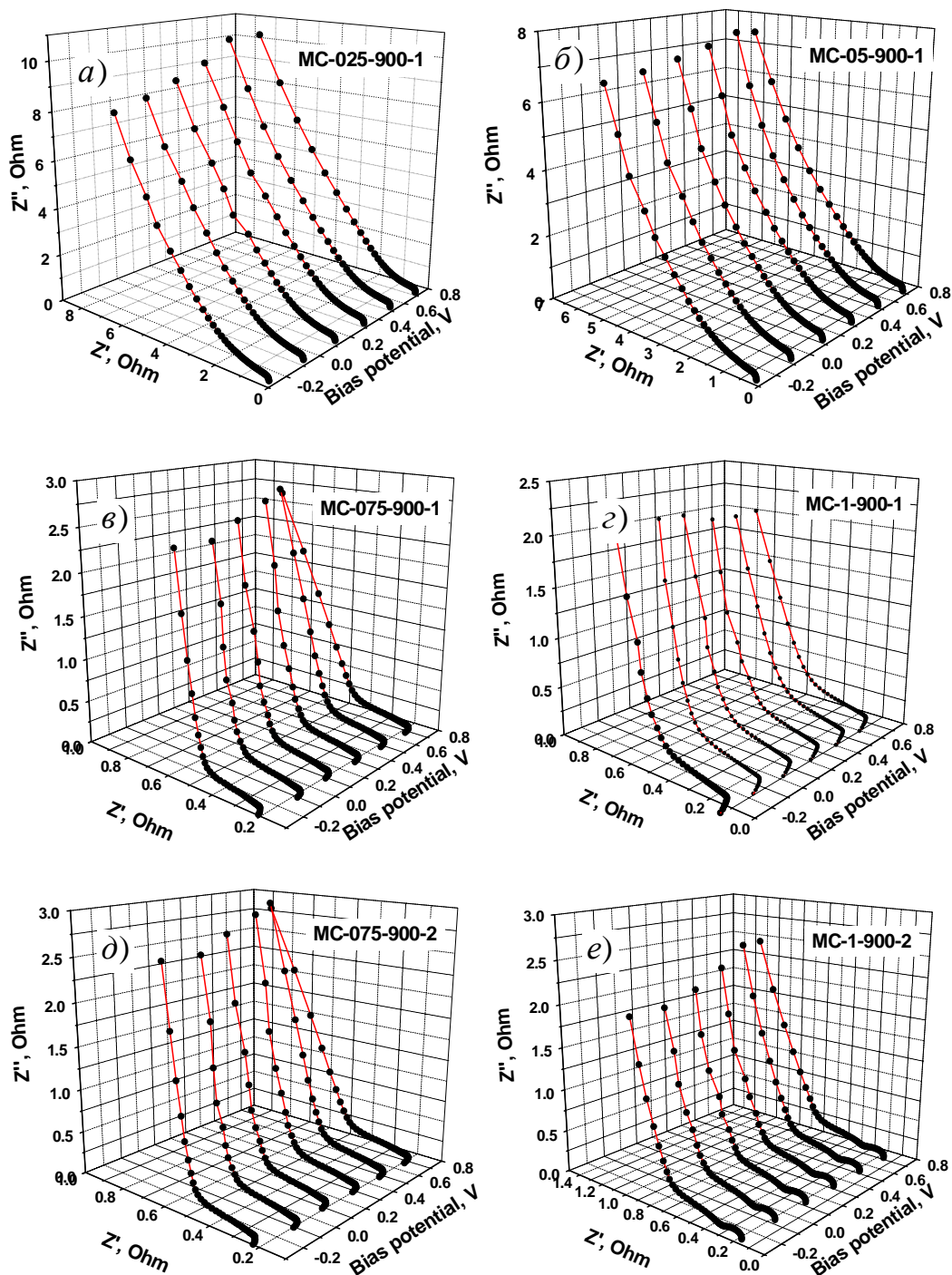


Рис. 2.27. Діаграми Найквіста для зразків МС, карбонізованих при 900 °С після однієї (а, б, в, г) та двох (д, е) процедур активації

Інтервал середніх частот, що характеризується лінійною залежністю уявної частини опору (Z'') від дійсної частини (Z') з кутовим коефіцієнтом нахилу близьким до 1 можна поставити у відповідність до процесу напівнескінченної дифузії йонів електроліту в пори вуглецю, який описується елементом Варбурга.

Якісний аналіз діаграм Найквіста, отриманих при однаковій величині потенціалу зміщення (рис.2.28), виявив тенденцію до збільшення величини елемента Варбурга з ростом співвідношення $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$, що передбачає збільшення опору Варбурга, зумовлене змінами умов йонного транспорту. В області низьких частот можна було б очікувати слабку залежність $Z''(Z')$ і спостережуване відхилення від такої поведінки свідчить про неоднорідну, за характеристиками, дифузію йонів у пори вуглецевого матеріалу за умов наявності розподілу пор матриці за розмірами.

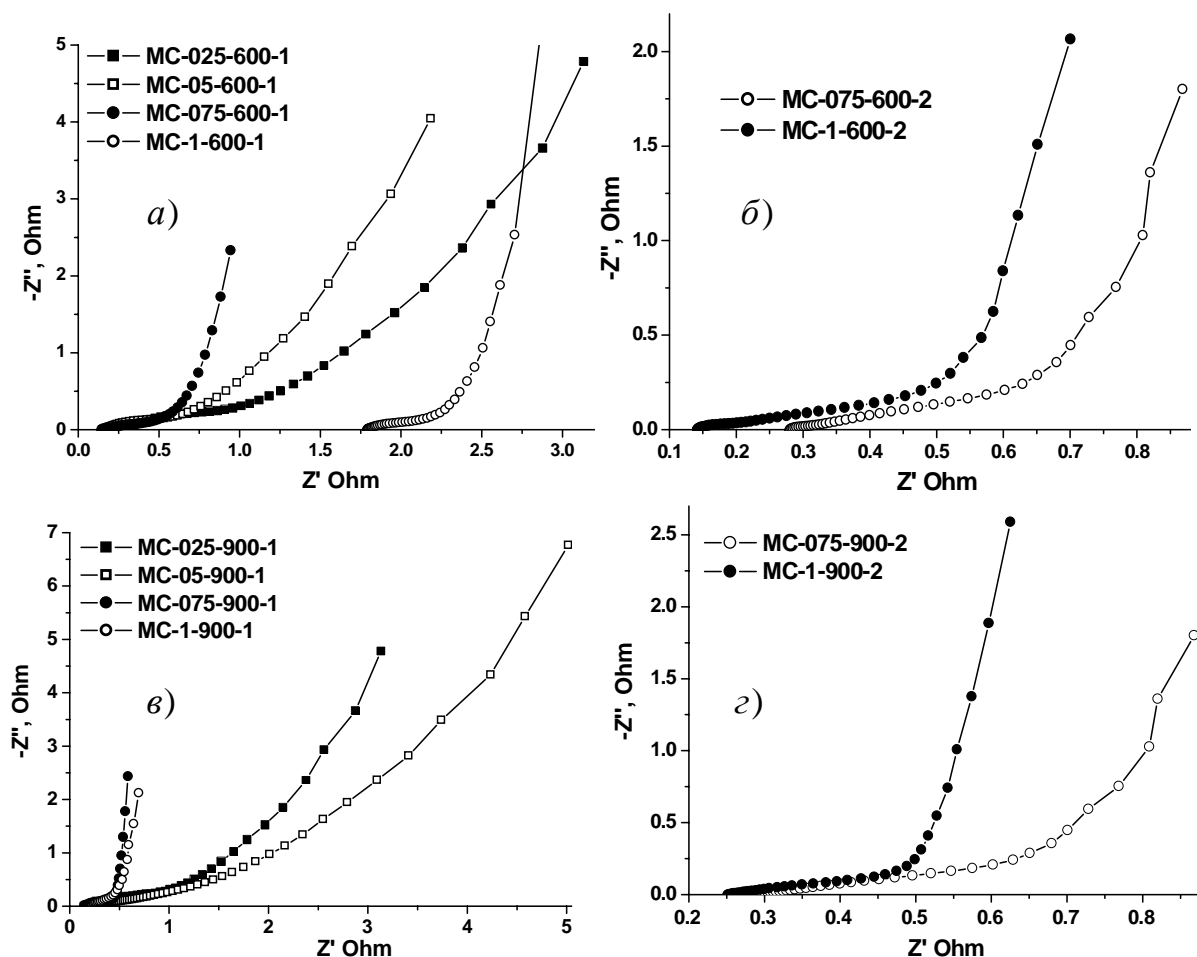


Рис.2.28. Діаграми Найквіста для вуглецевих матеріалів системи MC, отриманих за різних умов активації, при прикладеному потенціалі зміщення - 0,25 В.

Еквівалентна схема, використана для аналізу експериментальних діаграм Найквіста, представлена на рис.2.29. Область високих та середніх частот описується ланкою $R_s-(R_1-CPE_1)$, де R_s – сумарний опір електроліту та внутрішнього опору електродів. Імпеданс елемента постійної фази (CPE) може бути записаний як $Z_{CPE} = \frac{1}{T_{CPE} (i\omega)^{P_{CPE}}}$, де показник степеня P_{CPE} змінюється в діапазоні $0 \leq P_{CPE} \leq 1$, а T_{CPE} має зміст ємності, коли $P_{CPE} = 1$, імпедансу Варбурга при $P_{CPE} = 0,5$ та опору, якщо P_{CPE} близький до 0. У нашому випадку елемент постійної фази CPE_1 можна поставити у відповідність з комбінацією ємності ПЕШ на межі розділу вуглецевий матеріал/електроліт та ймовірно, незначним за внеском компонентом псевдоємності, спричиненим фарадеївськими процесами переносу зарядів. Опір R_1 , розміщений паралельно з CPE_1 , відповідає дифузійному переносу йонів через границю розділу електрод/електроліт. Середньо- та високочастотна частина спектру описується ланкою Рендлса $C_2-(R_2-CPE_2)$, де C_2-R_2 -частина описує процес формування ПЕШ у великих мікро- та мезопорах, а C_2 – має зміст однорідно-розподіленої ємності подвійного електричного шару, і R_2 – інтегральна характеристика, що має зміст опору і зумовлена електростатичною взаємодією йонів, що вже знаходяться на межі розділу та йонів, які переходять на неї з електроліту. Ланка $CPE_2-(R_3-C_3)$ відповідає дифузійному транспорту йонів і відповідає низькочастотному фарадеївському імпедансу, викликаному неоднорідним рухом йонів в мікропорах. Використаний підхід близький до еквівалентної схеми, запропонованої в [85].

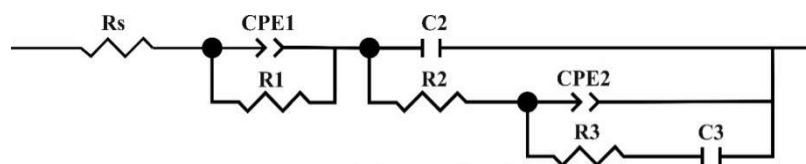


Рис .2.29. Еквівалентна електрична схема, застосована при моделюванні діаграм Найквіста, отриманих для вуглецевих матеріалів системи МС

Значення параметрів еквівалентної електричної схеми, що описують діаграми Найквіста, отримані для вуглецевих матеріалів системи МС у випадку нульової величини прикладеного потенціалу, узагальнені у таблиці 3. Процедура фітінгу передбачала досягнення різниці між експериментальними та модельними кривими, при якій похибка значення параметрів, що описують компоненти еквівалентної схеми не перевищувала б 10 % від їх абсолютної величини. Компонентний склад еквівалентної електричної схеми змінювався

для зразків, отриманих в різних умовах синтезу. Зокрема, опір перенесення заряду R_1 відповідає окисно-відновним процесам і для ряду зразків він близький до нуля, що передбачає відсутність йонного транспорту через межу розділу електрод/електроліт. Низькі значення R_1 можуть бути також пов'язані з відкритою морфологією матеріалу. Значення опору R_1 для зразків з наявністю мезопор є порівняно вищими, що можна пояснити процесами формування полімолекулярних щільних шарів йонів електроліту в мезопорах. Водночас проявляється тенденція до збільшення R_1 для випадку спектрів, отриманих при більших значеннях позитивного потенціалу.

Таблиця. 3

Встановлені елементи еквівалентних електричних схем зразків системи МС, отриманих при різних умовах синтезу

Серія	R_s , Ohm	R_1 , Ohm	CPE_1-T	CPE_1-P	CPE_2-T	CPE_2-P	R_3 , Ohm	C_3 , mF
МС-025-600-1	0,15	–	0,39	0,78	1,80	0,39	–	–
МС-05-600-1	0,10	–	0,96	0,95	2,68	0,43	–	4,98
МС-075-600-1	0,14	–	1,84	0,84	5,48	0,41	–	7,87
МС-1-600-1	1,78	0,52	2,44	0,89	3,67	0,45	2,03	1,26
МС-075-600-2	0,28	0,87	1,79	–	–	–	–	0,31
МС-1-600-2	0,13	–	2,31	0,88	12,86	0,38	–	–
МС-025-900-1	0,21	1,84	0,16	0,62	0,51	0,39	15,37	0,91
МС-05-900-1	0,24	2,54	0,31	0,70	0,79	0,45	13,96	–
МС-075-900-1	0,29	1,07	1,10	0,87	2,22	0,42	–	–
МС-1-900-1	0,16	–	2,62	0,82	22,20	0,36	–	9,42
МС-075-900-2	0,25	0,35	1,38	0,99	6,06	0,48	–	–
МС-1-900-2	0,21	0,13	0,00	0,78	1,00	0,55	0,64	8,43

Поступове збільшення елемента CPE_1-T відповідає збільшенню питомої площі поверхні та ємності подвійного електричного шару. Обчислені значення CPE_2-P коливаються у діапазоні від 0,39 до 0,45 для матеріалів, одержаних при 600 °С та від 0,36 до 0,55 для матеріалів, карбонізованих при 900 °С, що свідчить про дифузійно-керований характер імпедансу. Різницю значення CPE_2-P від 0,5 можна описати неоднорідним розподілом пор та фрактальною структурою границі поділу електрод/електроліт [86]. Присутність (R_3-C_3) ланки спостерігалася тільки для матеріалів з мікропористою структурою і відповідає неоднорідно розподіленій ємності подвійного електричного шару на границі розділу електрод/електроліт. Вплив значень CPE на

електродний потенціал вказує на слабку специфічну адсорбцію йонів при різних значеннях потенціалу, і додатково, зміну густини поверхневого заряду.

Визначення ємності електродів у залежності від прикладеного потенціалу з наступною побудовою Мотта-Шоткі дозволяє отримати інформацію про електрофізичні властивості синтезованих вуглецевих матеріалів, зокрема положення потенціалів плоских зон та концентрацію носіїв струму. Напівпровідникові властивості *n*-типу для отриманих вуглецевих зразків були підтверджені виглядом залежностей C^{-2} від потенціалу зміщення (рис.2.30) та (рис. 2.31).

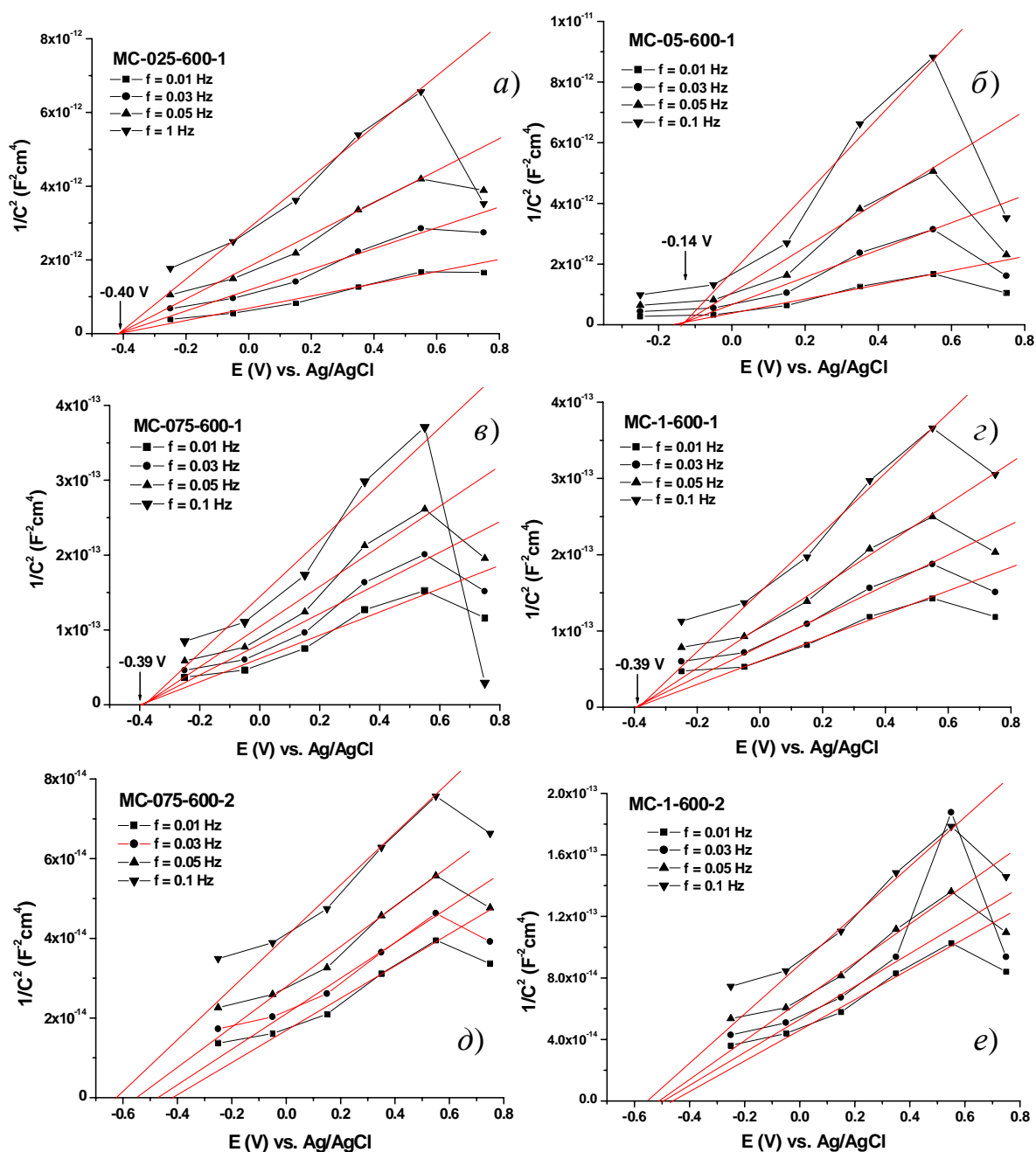


Рис. 2.30. Побудови Мотта-Шоткі МС зразків, карбонізованих при 600 °С після однієї (а, б, в, г) та двох (д, е) процедур активації.

Зважаючи на близьке до аморфного структурне впорядкування вуглецевого матеріалу, експериментальні дослідження проводились при низьких частотах у діапазоні 0,01-0,1 Гц, що дозволило ефективно зафіксувати відгук поверхневих станів. Додатні нахили залежностей C^{-2} від потенціалу зміщення спостерігались для всіх матеріалів, що вказує на напівпровідникові властивості n -типу, і може бути результатом донорних властивостей валентних електронів атомів нітрогену, введених в матеріал при активаційній обробці азотною кислотою [87].

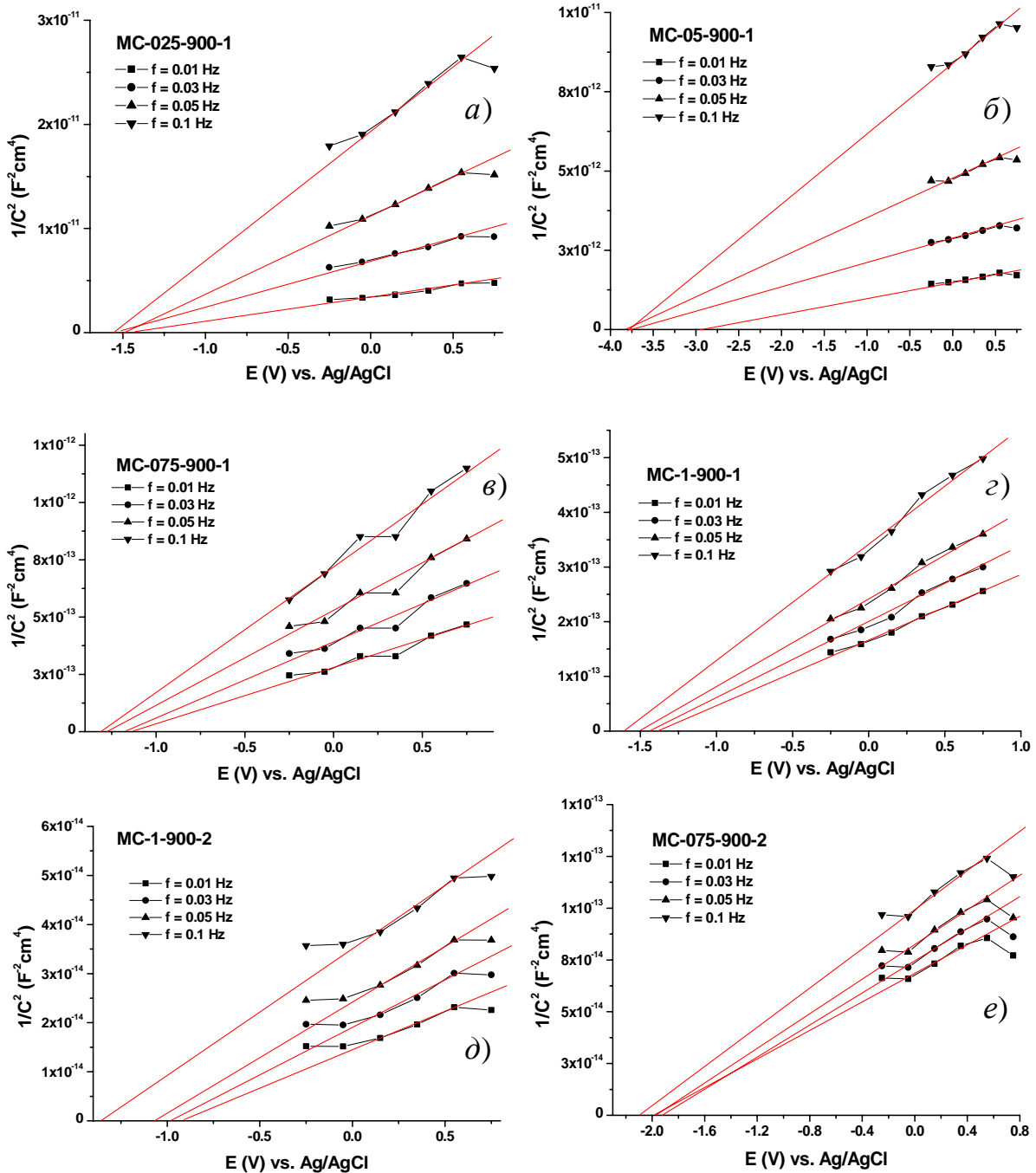


Рис. 2.31. Графіки Мотта-Шоткі зразків МС, карбонізованих при 900 °С після однієї (а, б, в, г) та двох (д, е) процедур активації.

Максимальний зсув значень C^{-2} при зміні потенціалу в діапазоні -0,25 .. 0,75 В спостерігається для зразка, отриманого на основі сировини, карбонізованої при 600 °С після двох процедур активації. Мінімальні значення зафіксовано для зразків МС-075-600-1 та МС-1-600-1, що передбачає максимальну ємність для цих матеріалів. Ємність та потенціал зміщення пов'язані рівнянням Мотта-Шоткі $\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \right) \left[E - \left(E_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \right]$, де ϵ та ϵ_0 – діелектрична стала та діелектрична проникність вакууму, e – заряд електрона, A – площа ВЕТ, N_D – концентрація носіїв, E і E_{fb} – потенціал електрода, а також потенціал пласких зон, T – абсолютна температура, k – стала Больцмана. Лінеаризація залежності $C^{-2}(E)$ дозволяє розрахувати потенціал пласких зон (E_{fb}) та середню концентрацію носіїв (N_D).

Виявлено, що значення E_{fb} для вуглецевих матеріалів, отриманих з сировини, карбонізованої при 600 °С за умови однієї процедури активації, загалом є близькими. У той же час, значення потенціалів пласких зон для зразків вуглецю, отриманих за 900 °С, варіюють в широкому діапазоні (табл.). Найменша концентрація носіїв заряду у поєднанні з найвищим потенціалом пласких зон для вуглецевих матеріалів, отриманих за умови карбонізації при 600 °С, спостерігається для зразка МС-05-600-1, тоді як зразок МС-075-600-2 має найбільшу концентрацію носіїв заряду і відносно високий потенціал зміщення. Серед вуглецевих матеріалів, отриманих карбонізацією сировини при 900 °С, найвищі значення концентрації носіїв заряду та потенціалу пласких зон зафіксовано для зразка МС-075-900-2. Можна зробити припущення, що зразки матеріалів, отриманих при масовому співвідношенні 0,75 між активаційним агентом (NaOH) та (С) після подвійної процедури активації, володіють найкращими передумовами (високі значення концентрації носіїв заряду та потенціалу пласких зон) для застосування як електродного матеріалу у електрохімічних конденсаторах.

Електрохімічні дослідження проводилися з використанням трьохелектродної схеми з Ag/AgCl електродом порівняння, протиелектродом з платинової фольги та робочим електродом, сформованим пресуванням на попередньо очищеній травленні нікелевій сітці. Електродна композиція складалася з вуглецевого матеріалу та струмопровідної добавки (ацетиленової сажі) у масовому співвідношенні 3:1. Як електроліт було використано 6 М водний розчин КОН. Гальваностатичне циклювання здійснювалося при струмах в діапазоні 0,08-0,40 А/г. Поденціодинамічне циклювання відбувалося при швидкостях сканування потенціалу 0,5, 1, 2, 3, 4 і 5 мВ с⁻¹.

ЦВА-криві, отримані для електродів на основі вуглецевих матеріалів серії MC на основі сировини попередньо карбонізованої при температурах 600 °С та 900 °С, представлено на рис.2.32 та рис.2.33, відповідно.

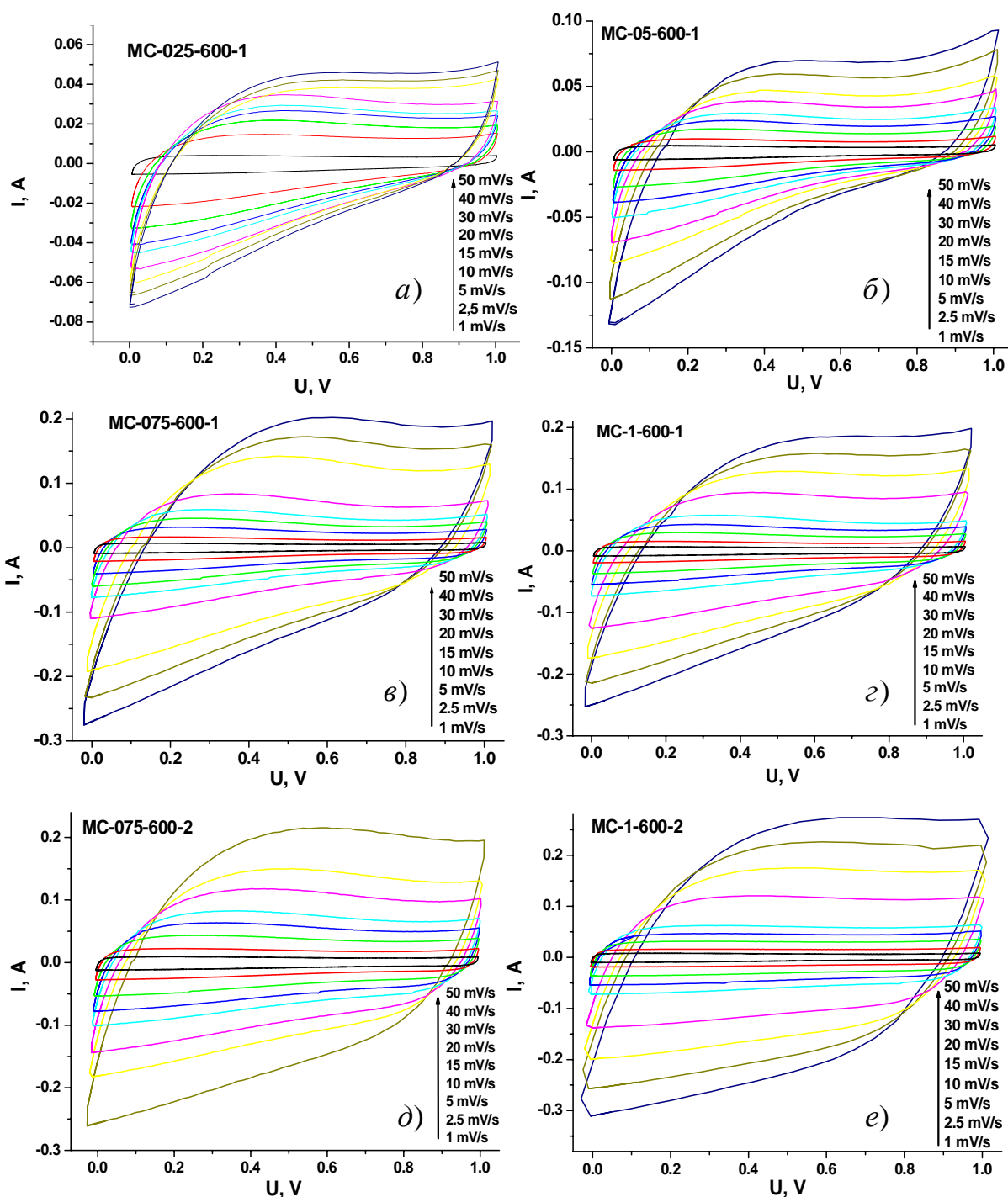


Рис.2.32. ЦВА криві, отримані в діапазоні сканування потенціалів від 1 до 50 мВ/с⁻¹ для електродів на основі вуглецевого матеріалу з сировини, карбонізованої при 600 °С за умов різних режимів активації.

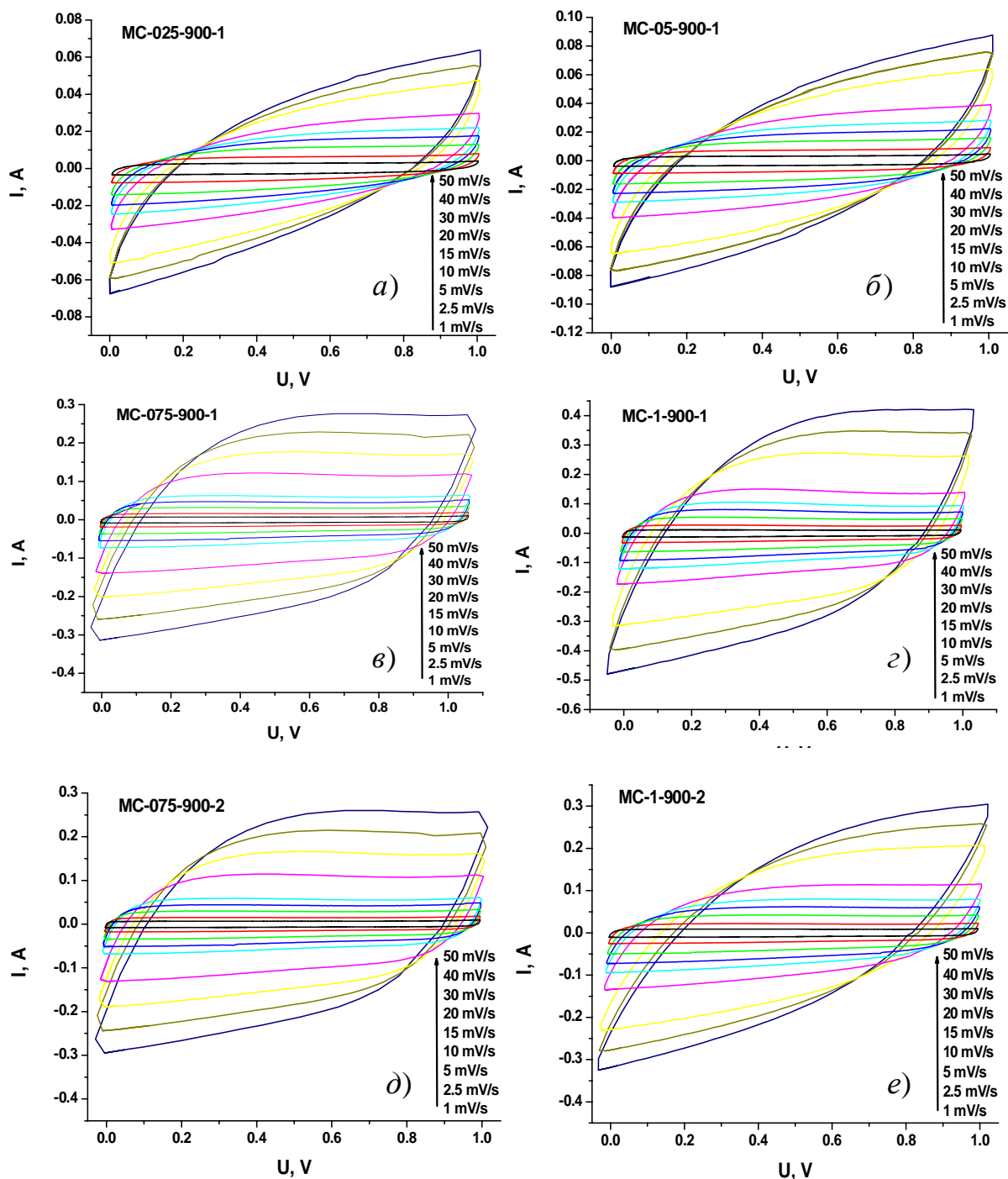


Рис.2.33. ЦВА криві, отримані в діапазоні сканування потенціалів від 1 до 50 мВ/с⁻¹ для електродів на основі вуглецевого матеріалу з сировини, карбонізованої при 900 °С за умов різних режимів активації.

Порівняння ЦВА-залежностей, отриманих для вуглецевих матеріалів за різними протоколами активації, при значенні швидкості сканування 30 мВ/с представлено на рис.2.34. Відхилення вольтамперограм від прямокутної форми свідчить про присутність поряд з ПЕШ-ємністю псевдоємнісного компонента. Нечіткі, розмиті редокс-піки, що відповідають поверхневим фарадеївським процесам спостерігаються на анодних вітках ЦВА-кривих,

отриманих для зразків, карбонізованих при 600 °С, проте для випадку зразків, отриманих з сировини, карбонізованої при 900 °С, редокс-відгук спостерігається відносно слабше. Формування псевдоємності може бути пояснене наявністю на поверхні вуглецевого матеріалу нітроген-вмісних груп, які беруть участь у фарадеївських реакціях у водному розчині *KOH* [88]. Загалом ЦВА-криві всіх зразків характеризуються стійкою формою в широкому діапазоні частот сканування (1-50 мВ/с) з пропорційним збільшенням площі, що передбачає як оборотність кінетичних процесів, так і стійкість електродних матеріалів у водному електроліті при різних режимах заряду/розряду.

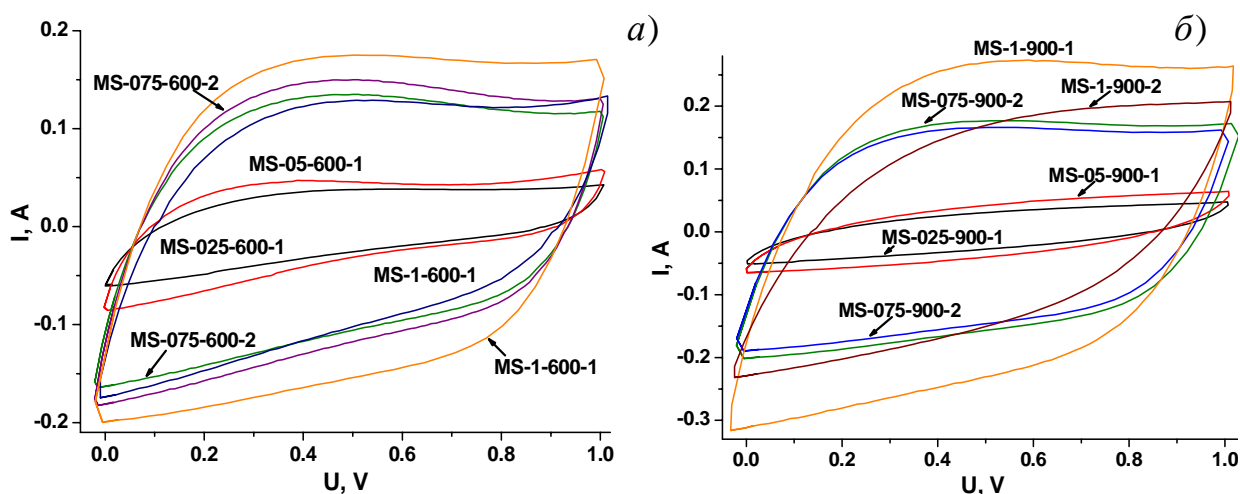


Рис.2.34. ЦВА-криві, отримані при швидкості сканування $30 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ для електродів на основі вуглецевих матеріалів системи МС з сировини, карбонізованої при температурах 600 (а) і 900 (б)°С.

Ємність вуглецевих матеріалів системи МС розраховувалася на основі вольтамперограм (рис.2.35). Було встановлено, що максимальними значеннями питомої ємності володіють зразки вуглецевих матеріалів з максимальним вмістом мікропор – зразки МС-075-600-2 та МС-1-900-1 для різних серій відповідно (табл. 4). Збільшення концентрації активаційного агента при синтезі призводить до росту швидкості спаду питомої ємності при збільшенні швидкості сканування потенціалу, що свідчить про зниження стійкості до зарядового транспортування носіїв заряду.

Вищі значення питомої ємності при відносно низьких швидкостях сканування визначаються обмеженою рухливістю йонів електроліту при їх перенесенні через пори вуглецевих матеріалів в процесі перезарядки ПЕШ. При швидкостях сканування потенціалу $> 15 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ швидкість спаду ємності для матеріалів, отриманих при 600 °С є відносно вищою у порівнянні з значеннями для зразків, карбонізованих при 900 °С, що свідчить про

порівняно кращі умови йонного перенесення. Матеріал МС-1-900-1 характеризується максимальним значенням питомої ємності та однією з найнижчих швидкостей спаду в області сканування потенціалів 15-50 мВс⁻¹. Отриманий результат узгоджується з даними імпедансної спектроскопії про максимальну величину параметра CPE_1-T , що має зміст інтегральної ємності ПЕШ- та псевдоємнісної компоненти.

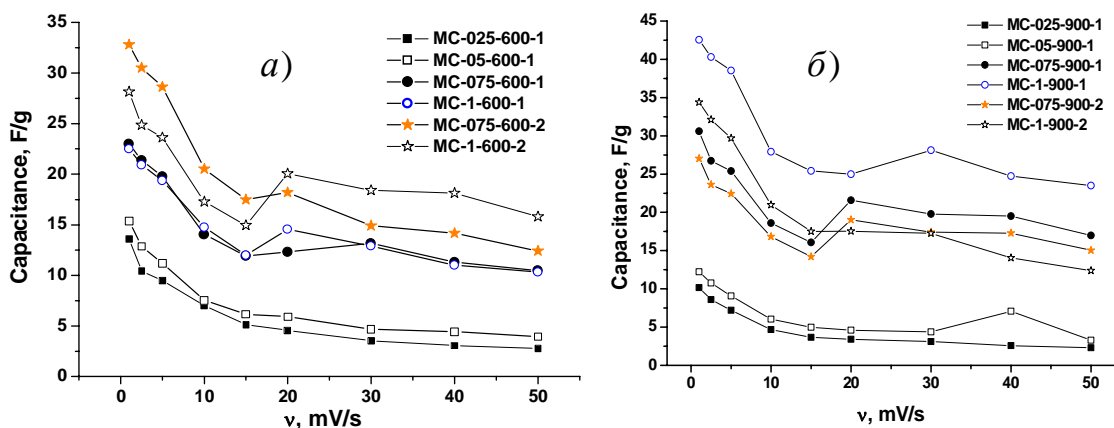


Рис.2.35.Залежності розрахованої за ЦВА-даними питомої ємності електродів на основі вуглецевих матеріалів, отриманих на основі сировини, карбонізованої при 600(а) та 900(б) °С за умови різних режимів активації

Метод циклічної вольтамперометрії дозволяє розділити електростатичну та псевдоємнісну компоненти ємності електродного матеріалу, використовуючи різні типи їх кінетичної залежності від швидкості сканування потенціалу [89]: $Q = Q_{v=\infty} + \alpha v^{-\frac{1}{2}}$ і $Q^{-1} = Q_{v=0}^{-1} + \alpha v^{\frac{1}{2}}$, де Q – загальний заряд при різних значеннях швидкостей сканування ($Q = C_m \Delta U = \frac{S}{2v}$, S – площа ЦВА- кривих), $Q_{v=\infty}$ – заряд подвійного шару, $Q_{v=0}$ – максимальний сумарний накопичений заряд, a та b – константи. Експериментальні залежності $Q(v^{-\frac{1}{2}})$ та $Q^{-1}(v^{\frac{1}{2}})$, а також результати їх лінійної апроксимації представлено на рис.2.36. Отримані в результаті такої процедури значення загального накопиченого заряду та заряду, локалізованого в ПЕШ, дозволили побудувати діаграми (рис.2.37), що відображають відсотковий вміст електростатичної складової ємності для кожного матеріалу системи МС.

Для всіх зразків спостерігається домінування вкладу ємності ПЕШ у загальну ємність електродного матеріалу. В той же час, зменшення ємності подвійного електричного шару відповідає росту загальної ємності (рис.2.37), що передбачає значну роль дифузійно-керованих реакцій. Зокрема, максимальна величина загальної ємності спостерігається для зразка МС-1-900-1, що характеризується найнижчим відносним вмістом компоненти

ємності ПЕШ (близько 54%). Ця тенденція спостерігається і для зразків, отриманих з сировини карбонізованої при 600 °С –максимальний внесок псевдоємності (близько 33%) характерний для системи MC-075-600-2.

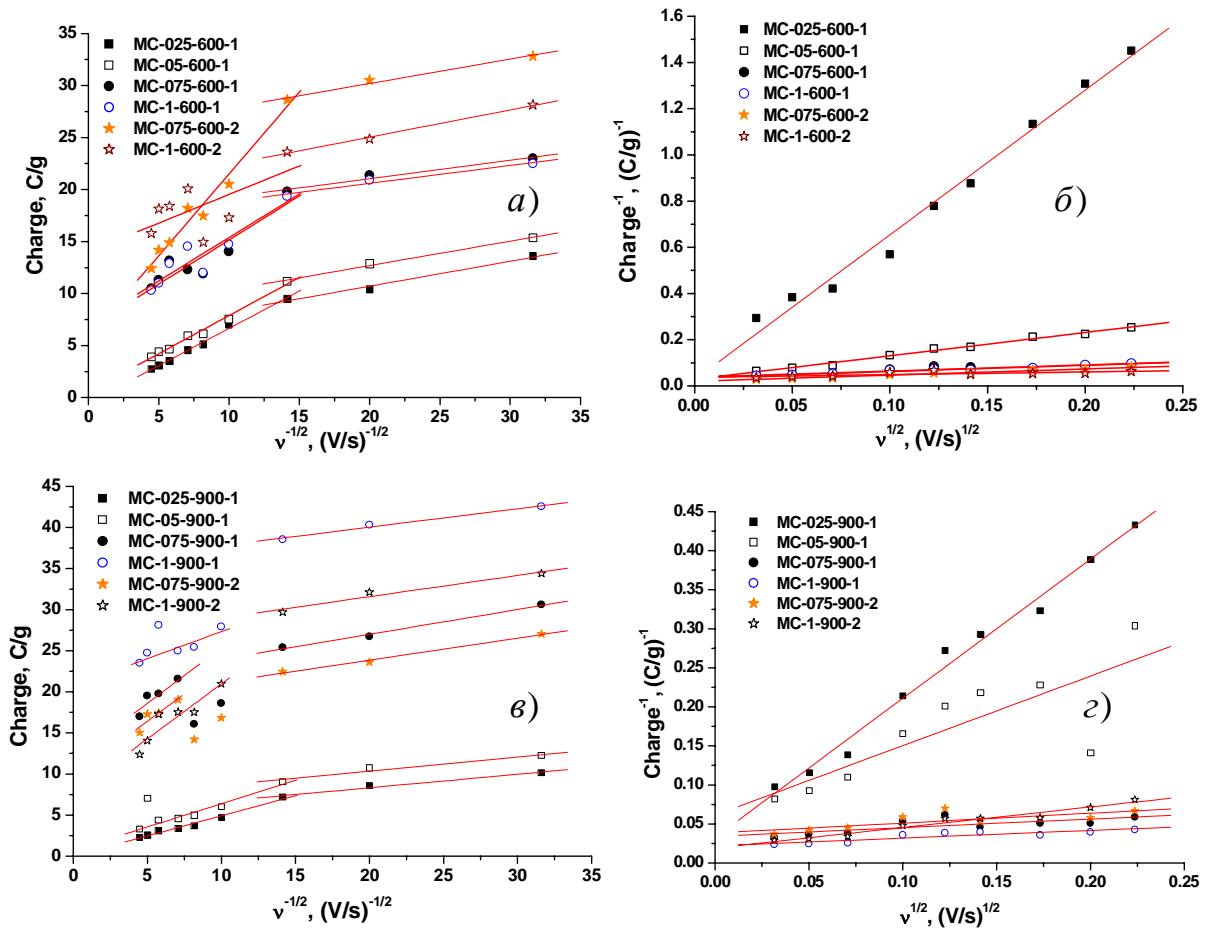


Рис.2.36. Залежності заряду Q ($v^{-1/2}$) (а, в) та Q^{-1} ($v^{-1/2}$) (б, г) для вуглецевих матеріалів, отриманих на основі сировини, карбонізованої при 600(а,б) та 900(в,г) °С за умови різних режимів активації

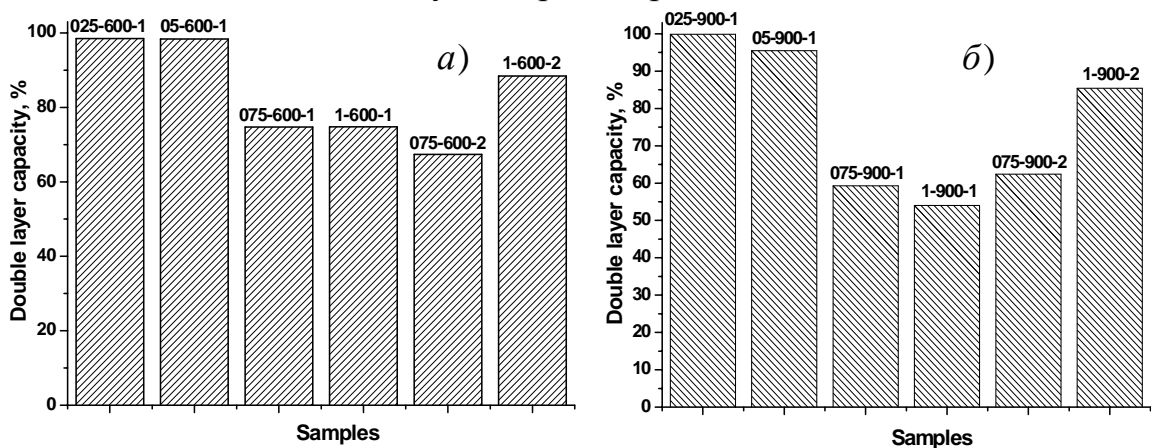


Рис. 2.37. Величина вкладу електростатичної ємності в загальну ємність вуглецевих матеріалів, отриманих на основі сировини, карбонізованої при 600(а) та 900(б) °С за умови різних режимів активації

Ріст масового відношення $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$ при активації призводить до збільшення внеску псевдоємності для одноразово-активованих зразків. Повторна активація при найбільшому значенні концентрації NaOH , призводить до зниження вкладу дифузійно-керованих реакцій. Наявність синергетичного ефекту концентрації NaOH та кількості процедур активації дозволяють контролювати загальну ємність вуглецевого електроду. Питома ємність та ефективність роботи вуглецевих електродів досліджувалася методом гальваностатичного циклювання у діапазоні питомих струмів 1-100 mA/g у потенціальному вікні від -0,2 до 0,8 В. Заряд/розрядні криві для електродів на основі вуглецевих матеріалів, карбонізованих при температурах 600 °С та 900 °С представлено на рис.2.38 та рис.2.39 відповідно.

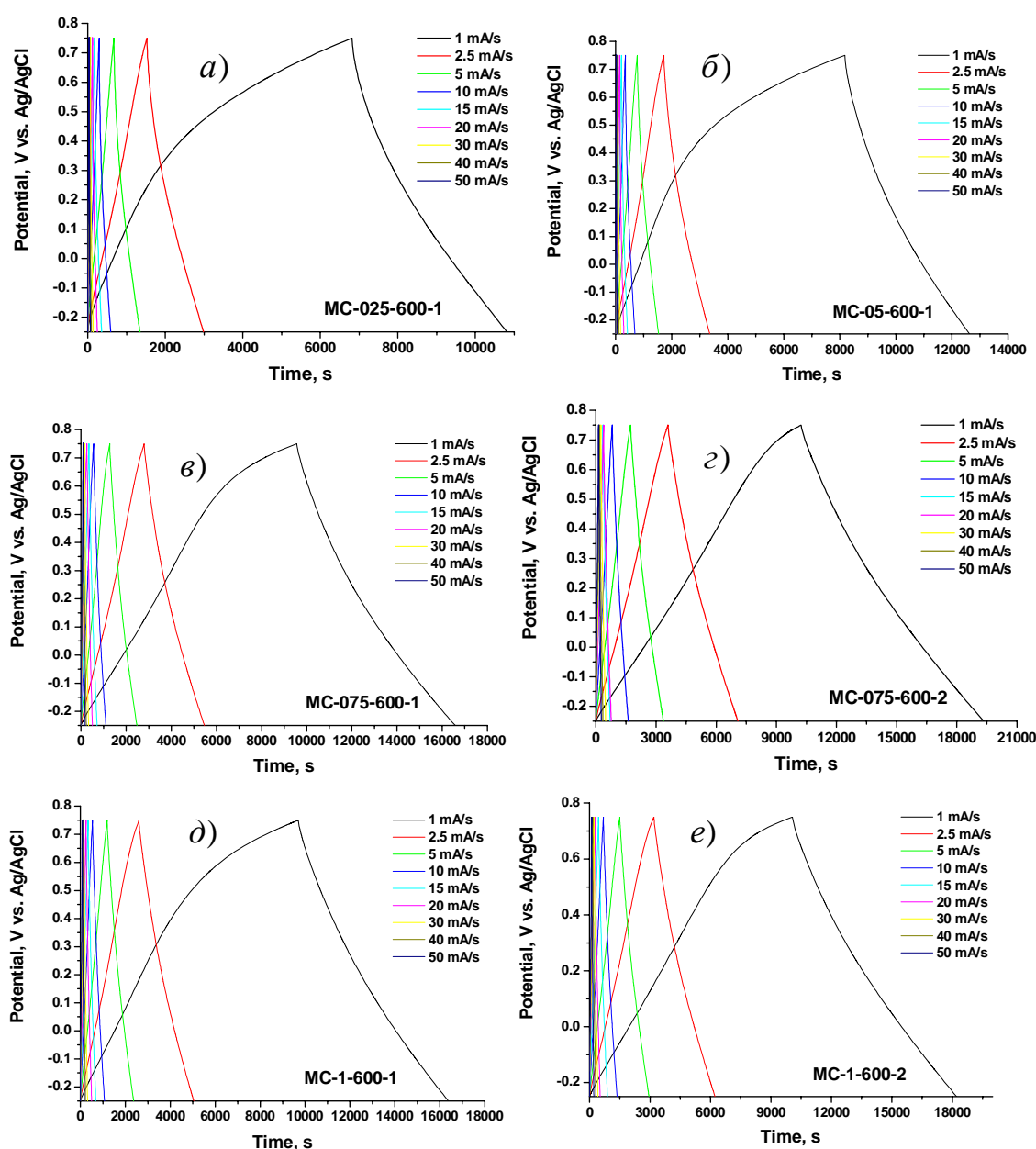


Рис.2.38. Результати гальваностатичного циклювання вуглецевих матеріалів з сировини карбонізованої при 600°С при використанні різних режимів активації

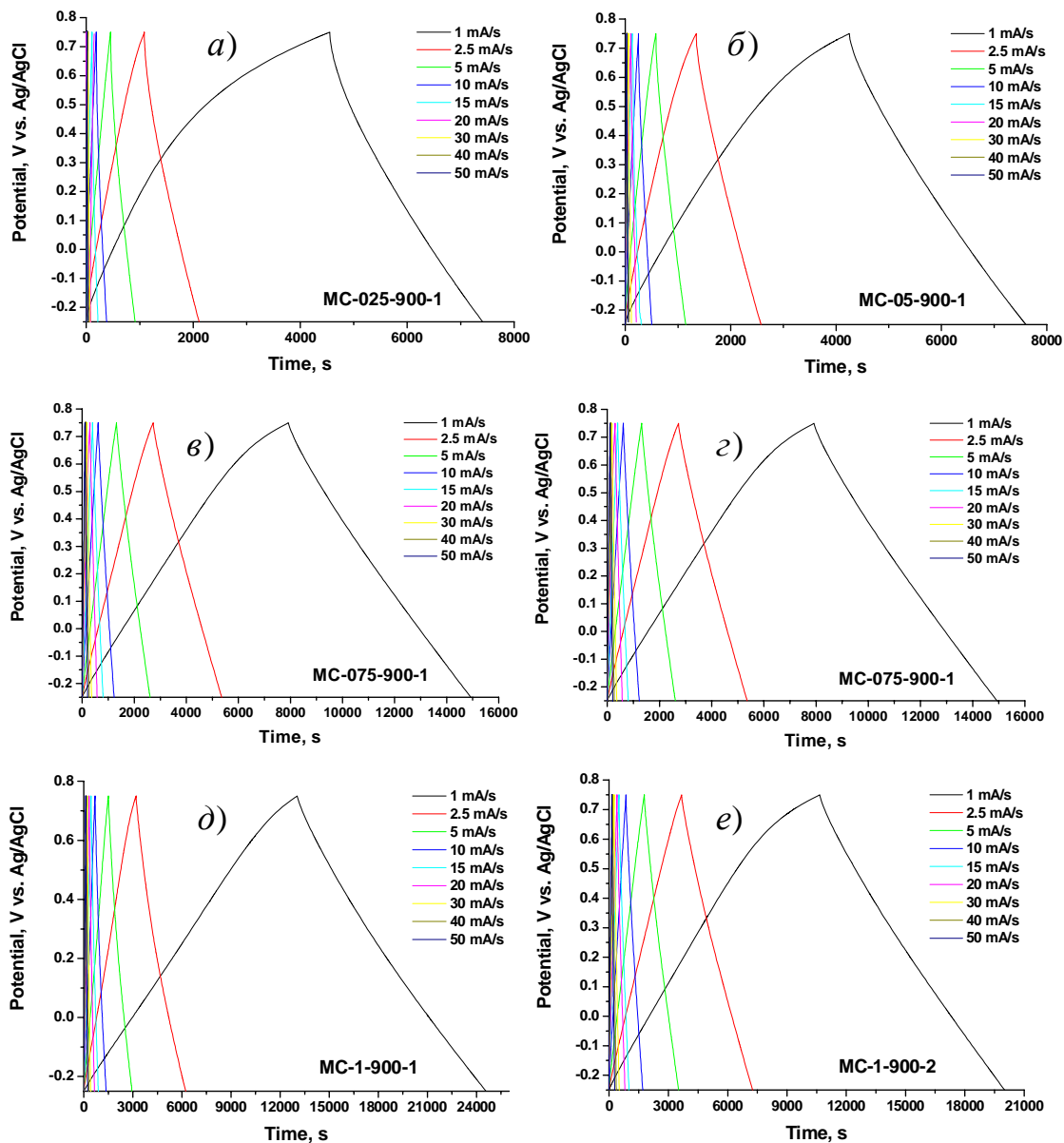


Рис.2.39. Результати гальваностатичного циклювання вуглецевих матеріалів, отриманих на основі сировини, карбонізованої при 900°C за умови використання різних режимів активації в діапазоні густини струму від 1 до 50 мА/г

З метою оптимізації порівняльного аналізу на рис. 2.40 представлено криві гальваностатичного циклювання для матеріалів, отриманих при різних режимах карбонізації та активації при однаковій густині електричного струму заряду/розряду. Відхилення заряд/розрядних залежностей від лінійного характеру залежностей електродний потенціал-час є наслідком перебігу окисно-відновних реакцій.

Внесок псевдоємнісного відгуку для зразків вуглецевого матеріалу, отриманого при 900 °C є відносно вищим (якісна оцінка). Залежності питомої ємності, розраховані за результатами гальваностатичного циклювання узагальнено на рис.2.41.

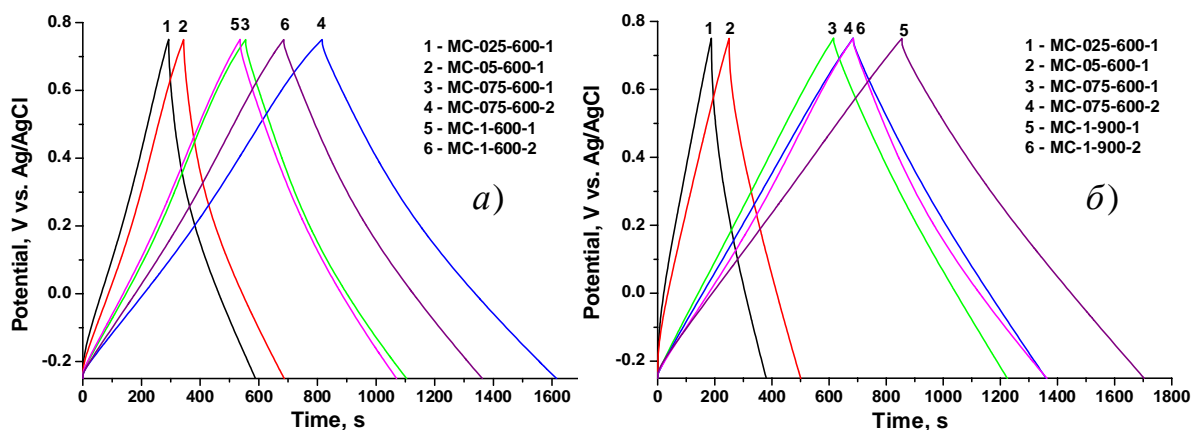


Рис. 2.40. Заряд/розрядні криві, отримані при густині струму 30 мА/г для вуглецевих матеріалів, отриманих на основі сировини, карбонізованої при 600 (а) і 900 (б) °С за різних режимів активації

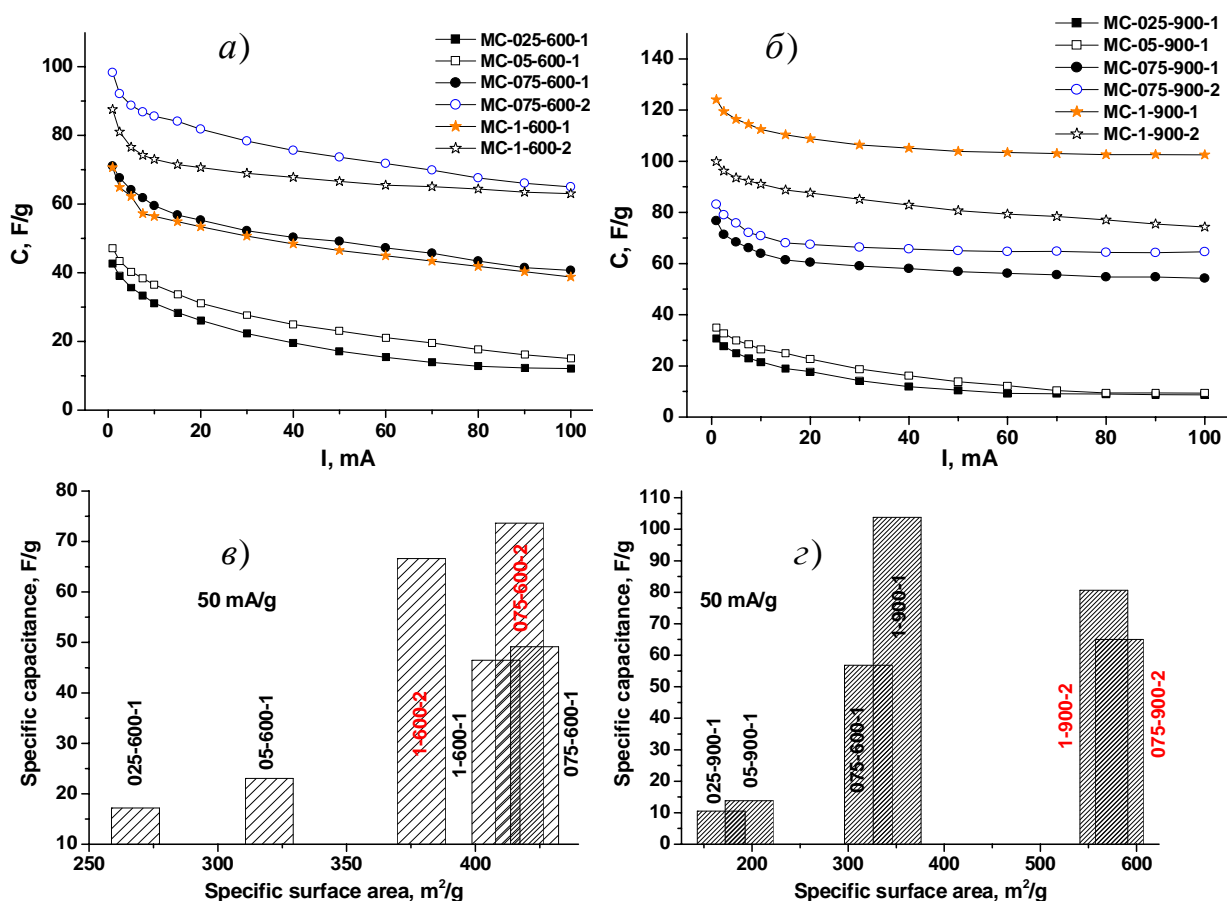


Рис. 2.41. Зміна питомої ємності електродів на основі вуглецевих матеріалів, отриманих на основі сировини, карбонізованої при 600 (а) і 900 (б) °С, а також залежності питомої ємності від величини S_{BET} цих матеріалів (с,д)

Максимальні значення питомої ємності (до 100 Ф/г) досягнуто для вуглецевого матеріалу, отриманого з сировини карбонізованої при 600 °С, за умови подвійної процедури активації та величинах масового співвідношення

між $m(\text{NaOH})/m(\text{C})$ рівних 0,75 та 1, що загалом узгоджується з результатами ЦВА. Серед матеріалів, отриманих за умови карбонізації сировини при 900°C , максимальної питомої ємності (близько 120 Ф/г) було досягнуто для матеріалу МС-1-900-1, причому цей матеріал характеризується однією з мінімальних швидкостей спаду ємності з ростом густини струму. Водночас, варто відзначити, що матеріали МС-075-900-2 та МС-1-900-2 також демонструють високі ємнісні характеристики та їхню стабільність (для зразка МС-075-900-2) при збільшенні струму розряду.

Критично оцінюючи результати, отримані в другому розділі, можна ще раз підсумувати, що основним його результатом стало комплексне вивчення впливу параметрів синтезу (умов карбонізації та активації) на структурно-морфологічні характеристики пористого вуглецевого матеріалу. Встановлено, що для випадку застосування в якості активаційного агента ортофосфорної кислоти за умови отримання вихідного матеріалу в результаті процедури карбонізації природньої сировини на повітрі при 900°C додаткова ультразвукова диспергація та активація азотною кислотою відкриває нові шляхи модифікації властивостей матеріалів. Зокрема, додаткова ультразвукова обробка дозволяє при загальному незначному зменшенні величини питомої площі поверхні матеріалу (з 950 до близько 900 $\text{m}^2/\text{г}$) загалом позитивно відбивається на енергоємних параметрах симетричних електрохімічних накопичувачів заряду з електродами на основі досліджуваних матеріалів за умови застосування протонного лужного електроліту (6М водний розчин КОН). Додаткова активаційна процедура за участі азотної кислоти веде до різкого зростання величини питомої площі поверхні (до близько 1660 $\text{m}^2/\text{г}$), яка після ультразвукової диспергації збільшується до до 1880 $\text{m}^2/\text{г}$. При цьому спостерігаються суттєві зміни будови матеріалу, пов'язані трансформацією як мікро- так і мезоскладової пористої структури. саме для випадку матеріалів отриманих за умови багатостадійної активаційної обробки (ортофосфорна кислота- азотна кислота-ультразвукова диспергація) досягнуто максимальних значень величини питомої ємності – 175-200 Ф/г при величинах розрядних струмів 200-10 мА. Іншим важливим результатом можна вважати встановлення умов, при яких досягається зменшення швидкості спаду питомої ємності при збільшенні величини струму розряду.

Використовуючи отримані результати щодо впливу азотної кислоти, для випадку активації з застосуванням водного розчину NaOH здійснювався цілісний аналіз впливу на морфологічні та структурні характеристики допованого нітрогеном пористого вуглецевого матеріалу температури

попередньої карбонізації (600 та 900 °С) та масового співвідношення між агентом-активатором та вуглецевою сировиною при умові тестування впливу одно- та двократної активації. Збільшення відносної кількості активатора призводить до росту вкладу у величину питомої площі поверхні мікропор не залежно від температури проведення карбонізації. Водночас, ріст температури, при якій здійснювалася карбонізація вуглецевої сировини, сприяє утворенню мезопор за однотипних умов процедури активації. Спостерігається ріст величини питомої площі поверхні при збільшенні масового відношення між NaOH та вуглецевою сировиною у випадку однократної процедури активації незалежно від температури попередньої термообробки. Водночас подвійна активація веде до зменшення питомої площі поверхні вуглецевого матеріалу при тих же значеннях активатора (розчину NaOH). Максимальної величини питомої площі поверхні (близько 580 м²/г) досягнуто для матеріалу на основі карборнізованої при 900°С сировини та рівності мас вуглецевого матеріалу та активатора за умови однократної обробки. Аналіз залежності ємності електродів на основі лужно-активованих вуглецевих матеріалів від потенціалу зміщення дозволив проаналізувати поведінку значень потенціалів плоских зон та концентрації носіїв струму для матеріалів, отриманих за різних еспериментальних умов. Було встановлено, при застосування лужної активації дозволяє отримати матеріали з найменшими розмірами кристалітів графіту (значення в діапазоні 2,8-3,1 нм) при максимальному ступені графітизації у випадку масового співвідношенні між NaOH та вуглецевою сировиною рівному 0,75 незалежно від величини температури, при якій здійснювалася карбонізація. Порівняльний аналіз результатів показує, що процедура подвійної активації спричиняє зниження ступеня графітизації, з одночасним ростом значень потенціалів плоских зон та концентрації електронів. При цьому максимальна величина питомої ємності зафіксована для матеріалу, отриманого при 900°С за умови рівності мас вуглецевої сировини та активаційного агента.

Варіації кількості процедур активації та концентрації активаційного агента дозволяють отримати матеріал з передбаченою питомою площею поверхні з контрольованим відносним вмістом мікропор, що відкрило можливість ефективного використання як електростатичної так і фарадеївської складових ємності вуглецевого матеріалу. Відхилення ЦВА-кривих від прямокутної форми для випадку лужноактивованих матеріалів у порівнянні з системами, які отримані при активації ортофорсофороною кислотою пояснюється псевдоємнісним відгуком поверхневих нітроген-вмісних груп. Встановлено,

що саме зразки МС-1-900-1 володіють найвищими значеннями питомої ємності як функції швидкості зміни потенціалу. При цьому накопичений у подвійному електричному шарі заряд лінійно залежить від швидкості сканування в степені (-0,5), а повний накопичений заряд – (0,5), що дозволило розділити електростатичну та фарадеївську ємності. Максимальний вклад фарадеївської ємності (близько 46%) зафіксовано для матеріалу МС-1-900-1, тоді як серед матеріалів, отриманих карбонізацією сировини при 600°C він дещо менший і для МС-075-600-2 становить близько 33%. Зростання масового вмісту активаційного агенту веде до збільшення внеску фарадеївської ємності при однократній процедурі активації. Максимальні значення питомої ємності за результатами гальваностатичного циклювання для вуглецевих систем, отриманих з сировини карбонізованої при 600 та 900°C, при циклюванні в діапазоні густин струмів 5-100 мА лежать в діапазоні 90-100 і 110-120 Ф/г відповідно.

Література до розділу

[25, 29, 48-88]

РОЗДІЛ 3.

ВІДНОВЛЕНИЙ ОКСИД ГРАФЕНУ: ОТРИМАННЯ, МОРФОЛОГІЯ, ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Графеноподібні матеріали володіють значними перспективами ефективного застосування в пристроях накопичення енергії [89] завдяки специфічному поєднанню структурно-морфологічних, електричних, електрохімічних властивостей, особливо у композитах з оксидами перехідних металів [90], шпінелями [91] чи шаруватими дихалькогенідами металів [92].

3.1. Оксид графену та оксид графіту

Оксид графену (GO) - складна хімічна сполука, структура якої формується пакетами графенових листів, на поверхні яких локалізуються ковалентно зв'язані з нею кисневмісні групи. Епоксидні і гідроксильні групи розташовуються на базальній площині, карбонільні, карбоксильні і лактонні групи – на краях [93]. Модифікація поверхні дозволяє формування на основі оксиду графену (на відміну від графену) стійких дисперсій в протонних та апротонних розчинах. Функціональні поверхневі групи формуються при окисненні графіту в кислих середовищах і при контакті з електролітом можуть брати участь в процесах йонного обміну.

Оксид графіту - споріднений оксиду графену (GO) матеріал, сполука вуглецю, водню та кисню в різних співвідношеннях, що утворюється при обробці графіту сильними окислювачами (рис.3.1) [94].

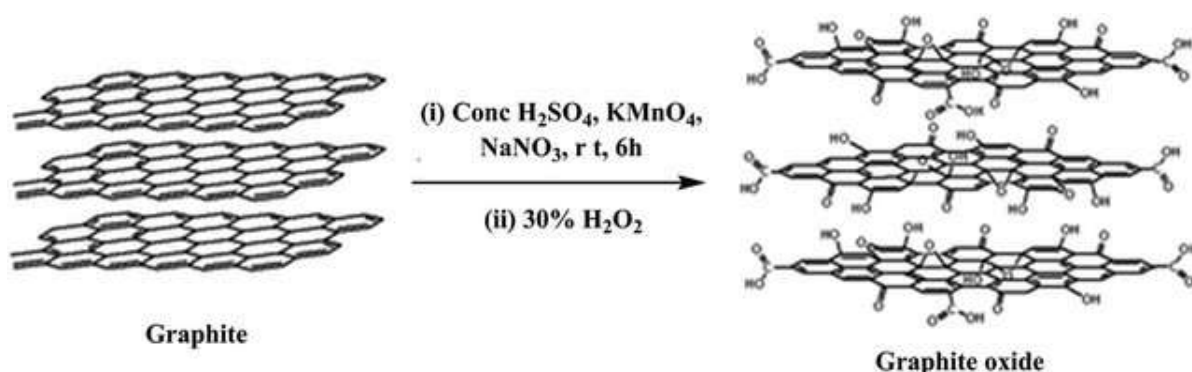


Рис.3.1. Схематичне зображення окислення графіту до оксиду графіту

Відношення С:О в оксиді графіту становить 1,62-2,57 [95]. Для GO це відношення лежить в діапазоні 2 - 4, відповідно до рівняння C₈O₄H₅ - C₈O₂H₃ [96]. Відмінності між оксидом графіту і оксидом графену пов'язані головним чином з кількістю графенових шарів, що формують частинку матеріалу – якщо в першому випадку мова йде про загальну товщину пакету, співмірну з

середніми розмірами фрагменту в базальній площині, то в другому випадку пакет складається з обмеженого числа шарів (рис.3.2). Відношення вмісту С:О та С:Н, визначаються вибором вихідного матеріалу і характером процесу окислення (склад і відносна кількість окислювача, температура і тривалість процесу, наявність і характер активуючого впливу). Будову оксиду графіту (інтеркаляційних сполук графіту) описано в ряді робіт, зокрема [97]

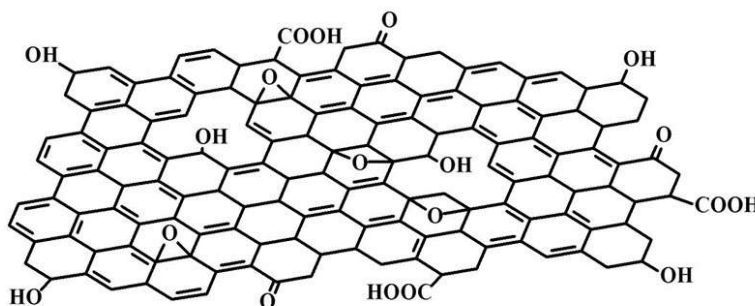


Рис.3.2. Схематичне зображення структури оксиду графену [97].

На сьогоднішні не існує загально визнаної моделі, яка б узагальнювала експериментальні дані про хімічний склад та структуру оксиду графену, що зумовлюється нестабільністю характеристик матеріалу, варіаціями його стехіометричного складу з одночасним браком аналітичних методів для характеристики квазідвомірних матеріалів. На ранніх етапах структура оксиду графену представлялася як сукупність регулярних ґраток, сформованих з повторень дискретних графенових площин. Прикладом можна вважати модель Хоффмана і Холста (рис.3.3), яка враховує наявність епоксидних груп з формулою С-О-С на поверхні базисних площин графіту [98]. Наступним кроком стала модель Руесса, що включала гідроксильні групи в базисній площині та передбачала присутність в GO водню [99]. Підхід Руесса враховував перехід від sp^2 - до sp^3 -гібридизації та повторення ланки, де чверть циклогексанів містять епоксиди в 1,3 позиціях та гідроксильовані епоксиди у 4 положенні, що формує регулярну структуру. Модель базувалася на

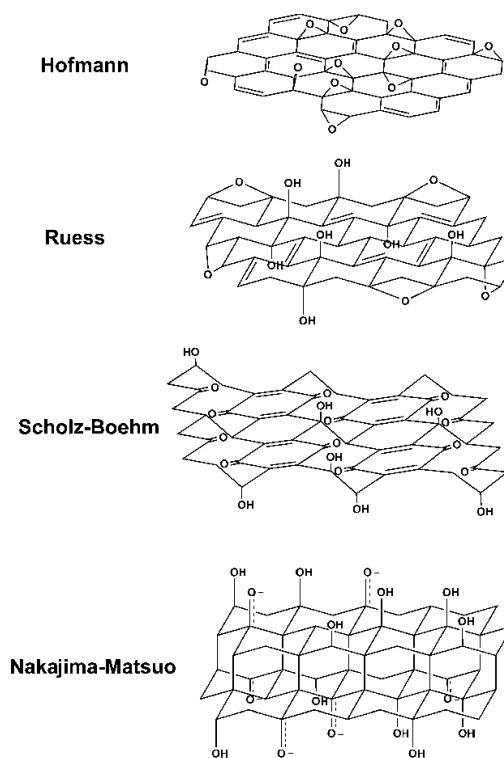


Рис.3.3. Еволюція моделей структури оксиду графену

дослідженнях структур полі(вуглецю монофториду) $(CF)_n$, де відбувається формування C–F зв'язків через повну регібридизацію з sp^2 площин в графіті до sp^3 циклогексильних структур [100]. Шольцем та Боемом було запропоновано модель, де епоксидні і ефірні групи були заміщені регулярними хінонними групами, прикріпленими до графенової площини [101]. Модель Накаяма і Мацуо спиралась на експериментальні дані про фторування графіту та припущення про структуру ґратки як у полі(дивуглець монофториду) $(C_2F)_n$, автори [102] пояснили хімічну природу оксиду графену, запропонувавши механізм його формування.

Модель структури GO, запропонована Лі та Сатосом [103], враховує максимальне взаємне дистанціювання гідроксильних груп, між якими діють сили електростатичного відштовхування, та епоксидних груп з присутністю кетонних груп. На сьогодні найбільш відомою та широко прийнятою можна вважати модель структури оксиду графену Лерфа та Кліновські (рис.3.3) [104], яка ґрунтується на результатах твердотільної ядерної магнітної резонансної (ЯМР) спектроскопії, дослідженнях елементного складу, структури та реакційної здатності отриманих для серії синтезованих похідних оксиду графену [105]. Отримані результати узгоджуються із ідентифікацією функціональних груп [106], але при цьому залишаються відкритими питання щодо їх просторового розподілу. Зокрема, незрозуміло, чи алкени є ізольованими один від одного, згрупованими в ароматичні структури, чи об'єднаними у кластери, що передбачає існування відмінних за електронною структурою і хімічною активністю видів оксиду графену.

Оксид графену зберігає кристалічну структуру графіту з чергуванням гексагональних груп атомів, хоча міжшарова відстань при окисленні збільшується до 0,7 нм. Типові рентгенодифрактограми графіту, оксиду графену та графену [107] наведено на рис. 3.4. Загалом відстань між сусідніми графеновими шарами коливається в межах 0,6-0,8 нм в залежності від способу отримання оксиду графену і ступеня його окислення. Вуглецеві шари оксиду графену деформовані за рахунок переходу атомів вуглецю з sp^2 в sp^3 -гібридизований стан та містять значну кількість топологічних дефектів, структурних недосконалостей та розривів за умови слабкого зв'язку шарів оксиду графену між собою.

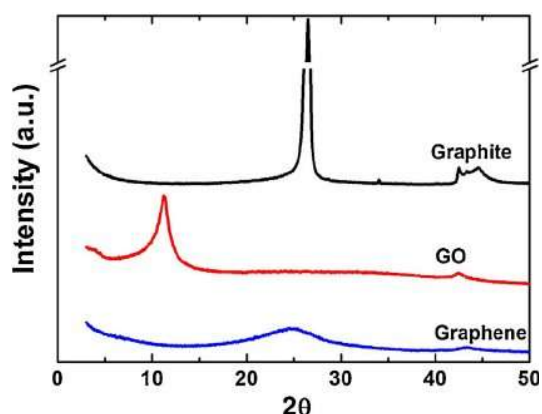


Рис.3.4. Рентгенодифрактограми графіту, оксиду графену та графену [107]

3.2. Отримання оксиду графену

Оксид графену GO типowo отримують шляхом хімічного окиснення графіту у різних реакційних середовищах з одночасними розшаруванням (ексфоціацією) та диспергацією [108] у воді або іншому полярному розчиннику завдяки гідроксильним і епоксидним групам навколо базисних площин оксиду графіту та карбонільним і карбоксильним групам, розташованих по краях цих площин (рис. 3.5). Важливим є підбір сильних окиснювачів графіту, наприклад, H_2SO_4 , HNO_3 , $KMnO_4$, $KClO_3$, $NaClO_2$. [109]

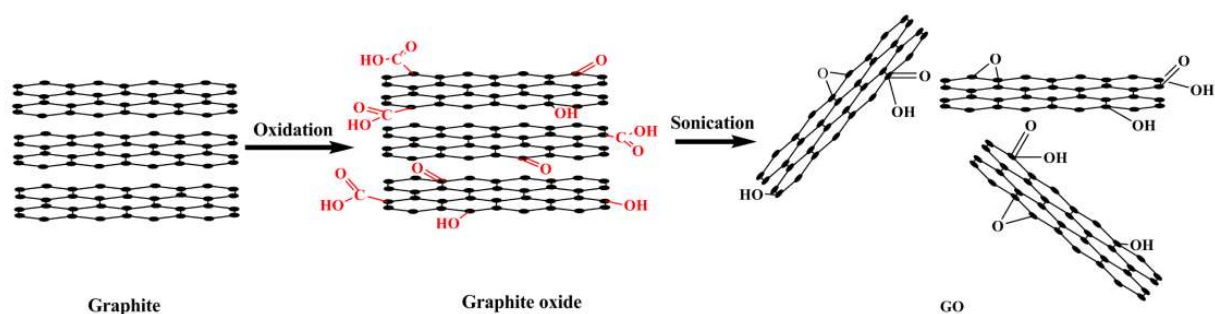


Рис.3.5. Схема окиснення графітового порошку до листів оксиду графену [110].

Метод Броді та Стауденмайєра

Перші роботи із синтезу оксиду графену відносяться до кінця 19 століття. Графіт змішували з $KClO_3$ в співвідношенні 1:3 і піддавали взаємодії з димлячою HNO_3 при $60\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 4 днів. Вдосконалені варіанти методу передбачали заміну двох третин HNO_3 концентрованою H_2SO_4 із додаванням $KClO_3$ та збільшенням тривалості процесу до 7 діб, що може вважатися його основним недоліком.

Метод Хамерса та Оффемана

Альтернативою методу Стауденмайєра став метод запропонований Хамерсом та Оффеманном [111], з подальшими модифікаціями, зокрема [112]. В якості окислювача застосовують розчин $NaNO_3$ і K_2MnO_4 (масове співвідношення 3:0.5) у концентрованій H_2SO_4 . Серед переваг методу Хамерса можна виділити коротку тривалість реакції (декілька годин), заміну $KClO_3$ на K_2MnO_4 для підвищення безпеки реакції (запобігає утворенню вибухонебезпечного ClO_2), використання $NaNO_3$ замість димлячої HNO_3 виключає утворення кислотного туману [113]. Недоліками є виділення токсичних газів (NO_2 і N_2O_4) та утворення залишкових іонів Na^+ і NO_3^- , які важко видалити з утворених в процесі синтезу та очищення оксиду графену стічних вод.

Метод Маркано-Тоура

Наступним етапом розвитку методів отримання оксиду графену можна вважати методику Маркано-Тоура [114], за якою графітові пластівці і KMnO_4 без додавання NaNO_3 обробляються сумішшю концентрованих кислот $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ у співвідношенні 9 : 1 при 50°C протягом 12 год. Цей підхід дозволяє створити гідрофільний окислений графітовий матеріал, який володіє меншою кількістю дефектів у базовій площині, відносно методу Хамерса. Основною причиною гідрофільності GO та розшарування у рідкому середовищі (особливо у воді) є наявність функціональних груп полярного кисню на пластинах GO [115]. Перевагою цього модифікованого методу є збільшення кількості отриманого матеріалу за умови збільшення часу синтезу (тривалість синтезу GO відповідно до класичного протоколу Хамерса становить приблизно 4-6 годин), тому цей метод цікавий для синтезу GO у великих масштабах, водночас потребуючи використання порівняно більшої кількості концентрованих кислот. Перевагою методу можна вважати виключення зі схеми NaNO_3 і уникнення виділення токсичних NO_2 , N_2O_4 та ClO_2 , що робить метод більш екологічним.

3.3. Відновлений оксид графену

Практичне застосування оксиду графену та графеноподібних матеріалів визначається структурою та поверхневими властивостями окремих шарів оксиду графену. Відповідно до моделей [116], що базуються на спектрах C1s XPS та твердотільних FT-NMR спектрах ^{13}C , базальна площа GO має крім іміобілізованих гідроксильних, епоксидних та карбонільних функціональні груп характеризується структурними дефектами. Процес відновлення GO передбачає часткове відновлення планарної структури пластів, видалення поверхневих груп та формування електричнопровідних функціональних матеріалів. Процедура відновлення в більшості випадків є передумовою успішного використання графеноподібних вуглецевих структур у приладах накопичення енергії. Існує декілька найбільш типових підходів для отримання відновленого оксиду графену (rGO): хімічним [117], термічним [118], мікрохвильовим [119], фотовідновленням [128] способами.

Термічне відновлення

Найпростішим варіантом відновлення оксиду графену є швидкий нагрів GO. При швидкості нагріву близько 2000 C/хв за рахунок виділення CO та CO_2 у міжшаровий простір відбувається розшарування листів оксиду графену з отриманням графенових фрагментів. Термічна дисоціація та десорбція

функціональних груп веде до стрибкоподібного підвищення міжшарового тиску, зокрема тиск 40 МПа генерується при 300 °С, а при 1000 °С – 130 МПа [120]. Розрахунок константи Гамакера передбачає, що для розділення двох шарів GO достатнім є тиск близько 2,5 МПа. Відшаровані листи можна вважати графеном, оскільки в процесі термічного удару відбувається не тільки розшарування оксиду графіту на окремі графенові листи, але й розклад кисневмісних груп на їх поверхні, що відповідає процесу відновлення. Подвійний ефект робить теплове розширення оксиду графену перспективною стратегією виробництва графену у великих кількостях, проте отримані пакети графенових листів характеризуються значною дефектністю та невеликими розмірами в базальній площині [121]. Процеси розпаду функціональних кисневмісних груп призводять до руйнування бензольних кілець, тобто атоми вуглецю покидатимуть поверхню разом з киснем, що веде поряд з екслодіацією листів графену до дефектоутворення та спотворення структури вуглецевих фрагментів. Як результат, якість отриманого матеріалу зменшується. Втрати маси вуглецю при генерації структурних дефектів під час окислення становлять близько 30 % [121], що впливає на електрофізичні властивості матеріалу. Електропровідність відновленого оксиду графену дуже чутлива до ступеня окислення і в загальному значно нижча за електропровідність графену [122]. Термічне відновлення представляє інтерес не тільки через можливість реалізації низьковартісного неперервного процесу виробництва вуглецевого матеріалу, близького до графену, але також за рахунок відсутності залишків хімічних відновлювачів, що робить отриманий таким способом матеріал придатним для біологічних та медичних застосувань [123].

Альтернативним способом є відновлення шляхом відпалу у атмосфері відновника або інертного газу з можливістю керування відношенням С:О. Зокрема, авторами [121] при температурі <math>< 500\text{ }^\circ\text{C}</math> отримувалося співвідношення С:О = 7, при температурі 750 °С – 13. Відпал на повітрі веде до підвищення електропровідності відновленого оксиду графену, зокрема після термообробки при 500°С питома провідність дорівнювала 50 См/см, після 700°С – 100 См/см, після 1100°С – 550 См/см [124]. Автори [125] проводили короткочасовий відпал при температурі 2000° С за допомогою дугового розряду, і отримали питому провідність шарів відновленого оксиду графену 2000 См/см та відношення С:О=15-18. Подібну ситуацію можна очікувати в атмосферах інертних газів, а також водню. Крім того, внаслідок високої відновлювальної здатності водню при підвищених температурах можна відновити GO при відносно нижчій температурі. В роботі [126]

запропоновано відновлення GO в атмосфері Ar/H₂ при температурі 450° C протягом двох годин з отриманням питомої провідності шарів відновленого оксиду графену 1000 См/см та відношення C:O=14,9.

Мікрохвильове відновлення

Одним з варіантів термічного відновлення є застосування мікрохвильового випромінювання, основними перевагами якого є швидкість та рівномірність нагріву в поєднанні з низькою енергоємністю. Зокрема, в роботі [127] мікрохвильове відновлення проводилося протягом 45 с при потужності 700 Вт, причому порогова потужність, при якій було зафіксовано початок відновлення оксиду графену становила 280 Вт. Тривалість процедури варіювалася від 10 до 40 с залежно від потужності мікрохвильової печі та маси зразка. При мікрохвильовому опроміненні, як і при термічному відновленні, об'єм GO різко зростає, колір змінюється з коричневого на чорний, морфологія змінюється з плівкоподібної та порошкоподібну.

Фотовідновлення оксиду графену

Для відновлення оксиду графену можуть бути застосовані імпульсні джерела світла (ксенонові лампи) з випромінюванням густиною енергії близько 1 Дж/см². Ініційований поглинутим випромінюванням нагрів спричинює руйнування оксигеновмісних функціональних груп та відновлення оксиду графену [128]. У плівках GO у результаті швидкої дегазації різко розширюється міжшаровий простір, в результаті чого збільшується кількість кисневмісних функціональних груп, що розпадаються, та зростає електропровідність до 10 См/см. Такий метод є перспективним для конструювання пристроїв наноелектроніки як частини технологічних процесів літографічного друкування функціональних структур.

Хімічне відновлення

Відновлення хімічними реагентами ґрунтується на їх хімічній реакції з GO при кімнатній температурі або при помірному нагріванні. Відсутність необхідності застосовувати спеціалізоване обладнання робить хімічне відновлення дешевшим і доступним способом масового виробництва графену в порівнянні з термічною редукцією. Застосування гідрат гідразину для відновлення оксиду графіту було запропоновано авторами [129]. Додавання гідразину чи його похідних (гідрату гідразину, диметилу гідразину) до водної дисперсії оксиду графену призводить до агломерації нанолістів графену за рахунок збільшення гідрофобності. При сушінні отримується електропровідний чорний порошок зі співвідношенням C / O близько 10. Найвища про-

відність rGO, виготовленого виключно за допомогою відновлення гідразином, становить 99,6 См/см разом із співвідношенням С / О близько 12,5.

Гідриди металів, наприклад гідрид натрію, борогідрид натрію (NaBH_4) та літій-алюмінієвий гідрид можуть застосовуватися як відновники оксиду графену, проте особливості їх поведінки в водних середовищах, накладають обмеження на практичне застосування, хоча їх ефективність, зокрема NaBH_4 , є більшою, ніж гідразину, як відновника [130]. В якості замітника токсичного гідразину може бути використана аскорбінова кислота [131]. Для rGO отриманого за допомогою вітаміну С може бути досягнутим відношення С / О близько 12,5 при значенні питомої провідності 77 См / см. Крім нетоксичності перевагою аскорбінової кислоти є вища хімічна стійкість при взаємодії з водою. В літературі присутні повідомлення про використання інших відновників, включаючи гідрохінон, пірогаллол, концентровані розчини лугів (KOH , NaOH), гідроксиамін, сечовину та тіосечовину, проте вони поступаються сильним відновникам (гідразин, NaBH_4). Залишкові оксидні групи, а також дефекти поверхні, що виникають при відновленні оксиду графену деформують структуру графенової площини, в результаті чого неможливо провести повну аналогію між відновленим оксидом графену (rGO) і графеном.

3.4. Порівняння властивостей оксиду графену, отриманого методами Хамерса та Маркано-Тоура

Синтез оксиду графену методом Хамерса

Оксид графену отримувався модифікованим методом Хамерса згідно протоколу викладеному [111]. Графітовий порошок (Aldrich, #282863, маса 5 г) та NaNO_3 (2.5 г) змішувалися з концентрованою кислотою H_2SO_4 (110 мл, 98 %) у льодяній бані при 0°C . На наступному етапі відбувалося введення KMnO_4 (15 г) при повільному перемішуванні протягом 30 хв при температурі $5-10^\circ\text{C}$. Очищення GO від йонів Mn проводилося додаванням розчину NaOH зі збільшенням рН реакційного середовища до 10 з наступним фільтруванням осаду. Отриманий розчин впродовж 3 год витримувався при 35°C за умови неперервного перемішування. Дистильовану воду (230 мл) повільно вводили при нагріванні реакційного середовища до 50°C з перемішуванням суміші. Температура піднімалася до 95°C в суміш додавали H_2O (360 мл) і H_2O_2 (40 мл, 30 %). Після охолодження колоїдного розчину його обробляли ультразвуком (4 год, 150 W) і центрифугували (впродовж 30 хв для відділення мікророзмірних графітових фрагментів), фільтрували, промивали

розчином HCl (125 мл, 10 %), дистильованою водою та етанолом для видалення сульфогруп. Отриманий колоїд або використовували при наступних синтезах, або сушили на повітрі при 60°C до отримання темно-жовтого продукту, який маркували GO(H).

Синтез оксиду графену методом Тоура

Згідно протоколу Тоура [114] 4 г графітового порошку (Aldrich, #282863) додавали до 184 мл H₂SO₄ у льодяній бані при перемішуванні впродовж 4 годин. До отриманого розчину додавали KMnO₄ (24 г) при температурі 5 °C і перемішували протягом 30 хв. Реагенти нагрівали до 35 °C з помішуванням 2 год та поступовим додаванням H₂O (184 мл). На наступному етапі з перемішуванням впродовж 4 год додавалися H₂O (184 мл) та H₂O₂ (30 %) з отриманням колоїдного розчину жовтого кольору. Колоїд центрифугували протягом 1 год, промивали дистильованою водою та розчином HCl і етанолу до досягнення значення рН=7. Осад або використовували при наступних синтезах, або сушили у вакуумі при температурі 60°C до отримання плівки жовто-коричневого кольору GO(MT).

Відновлення GO проводилося гідротермальним методом з використанням гідрату гідразину. Колоїд GO додатково обробляли ультразвуком у воді (200 мл) з утворенням гомогенної жовтої суміші. Гідрат гідразину (3,00 мл) додавати по крапельно, потім суміш поміщували у тefлоновий стакан та обробляли гідротермальним при 120°C протягом 24 год. Чорний осад промивали дистильованою водою та етанолом, центрифугували і сушили при 85°C протягом ночі. Матеріали було позначено як rGO(H) та rGO(MT) відповідно до методики отримання оксиду графену.

На дифрактограмах оксиду графену, отриманого методами Хамерса та Тоура (рис. 3.6) фіксуються дифракційні піки при значеннях кутів 2θ рівних 11,64° та 10,28°. Обробка експериментальних даних (рис.3.7) дозволила обчислити середню відстань між листами графену – 0,76 і 0,86 нм для GO(H) і GO(MT), тобто спостерігається ріст міжплощинної відстані у порівнянні з об'ємним графітом, де вона дорівнює 0,335 нм. Міжплощинна відстань залежить від кількості інтеркальованої води між шари графену та стану поверхні окремих листів [108]. Для визначення розмірів області когерентного розсіювання для рефлексу (002) була використана формула Шеррера $D = K\lambda / \beta \cos\theta$, де $K = 0,89$, λ – довжина хвилі (0,15405 нм), β – повна ширина на половині висоти піку в радіанах і 2θ – кутове положення рефлексу. Рівняння Шеррера також використовувалося для аналізу (10)

двовимірних піків при $2\theta = 42^\circ$ з метою оцінки середнього діаметру вкладених шарів (D) при $K = 1,84$ [132].

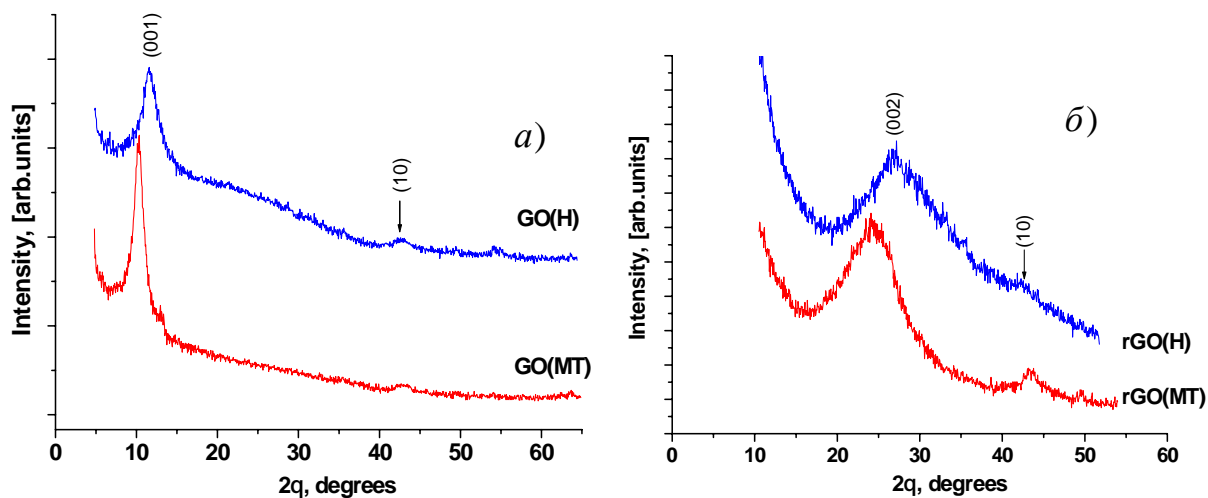


Рис.3.6. Рентгенодифрактограми для GO (а) і rGO (б), отриманих методами Хамерса та Маркано-Тоура

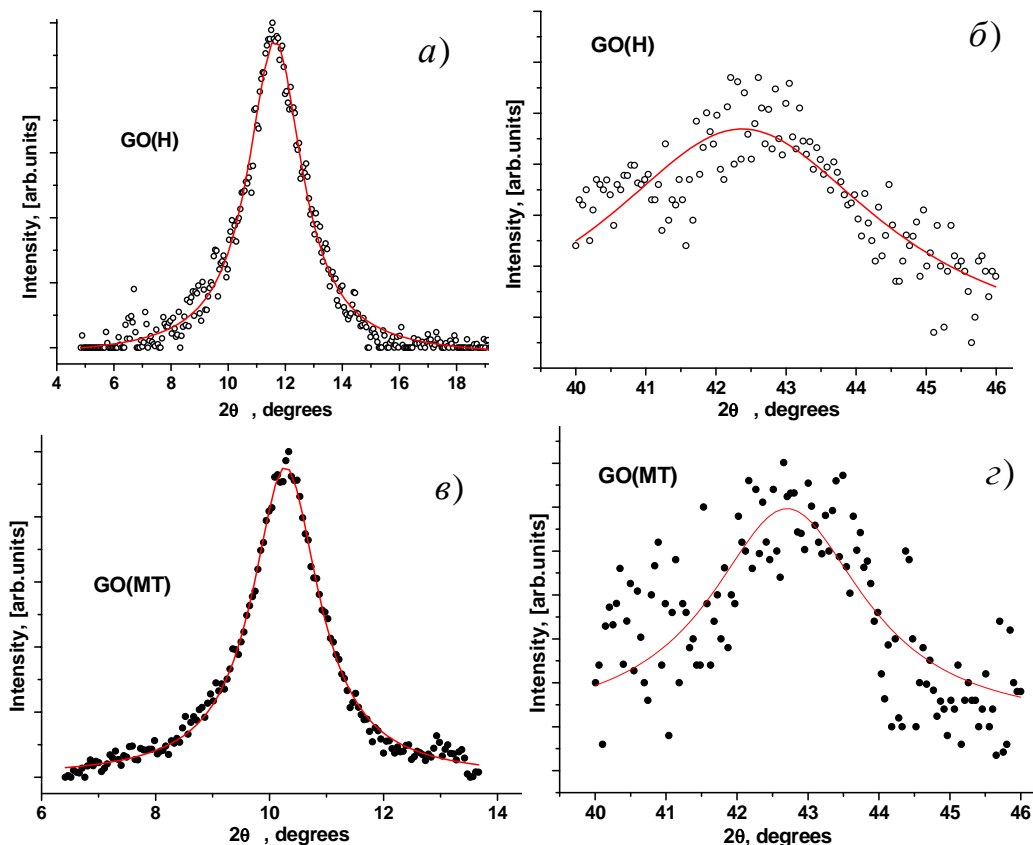


Рис.3.7. Результати апроксимації рефлексів (001) та (10) дифрактограм зразків оксиду графену функціями Лоренца

Визначено, що матеріал GO(H) складається з частинок оксиду графену з середніми розмірами $D = 3,6$ нм та товщиною близько $L = 3,4$ нм, які формуються з 4–5 графенових листів. Матеріал GO(MT) складається з

частинок з середнім діаметром $D = 6,6$ нм і товщиною близько $L = 5,6$ нм, сформованих з 5–6 графенових листів. В обидвох випадках анізотропія форми незначна. Дифрактограми матеріалів rGO(H) і rGO(MT), отриманих хімічним відновленням (рис.3.6, б) також детально проаналізовані (рис.3.8). Матеріал rGO(H) складається з 2–3 графенових листів, які формують пакети з середньою товщиною та діаметром 0,75 і 2,5 нм відповідно. Середня ширина L та діаметр D для rGO(MT) дорівнювали 1,06 і 7,50 нм, відповідно, за умови формування пакету трьома графеновими листами.

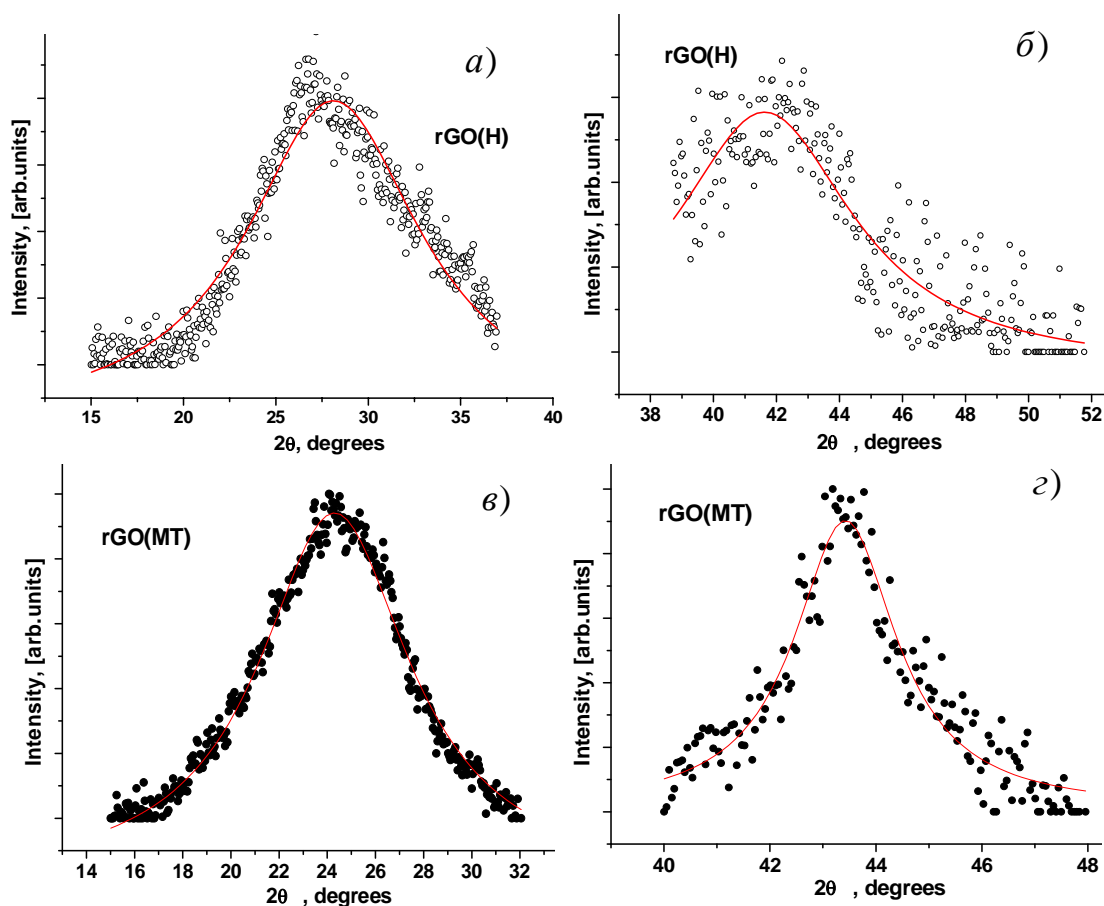


Рис.3.8. Результати апроксимації рефлексів (001) та (10) дифрактограм зразків відновленого оксиду графену функціями Лоренца

Додаткову інформацію про структурні параметри та морфологічні особливості матеріалів отримали за допомогою методу малокутового розсіювання (рис.3.9). Експериментальні дані інтенсивності рентгенівського випромінювання як функції вектора розсіювання s представлені в логарифмічній шкалі для діапазону s від 0,007 до 0,17 \AA^{-1} . Вектори розсіювання розраховуються як $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, де 2θ – кут розсіювання.

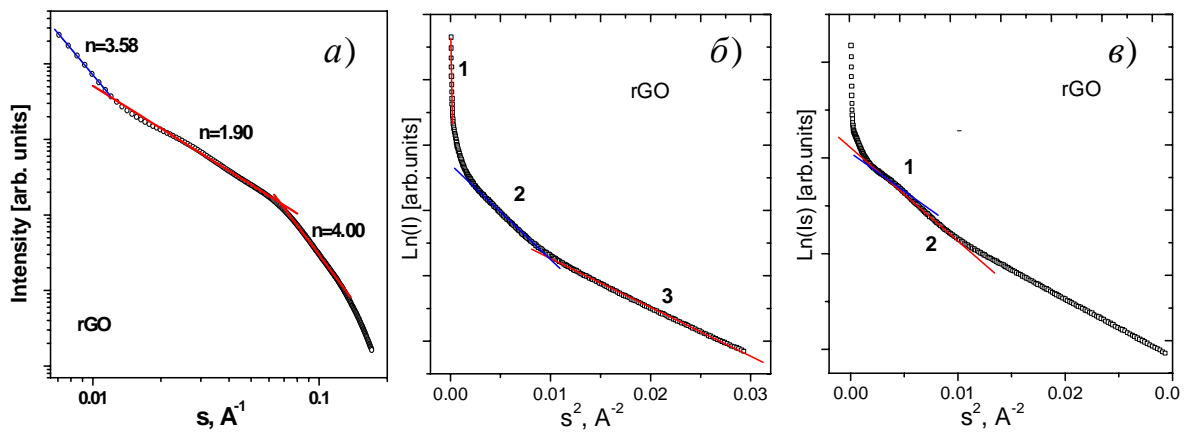


Рис.3.9. Крива розсіювання рентгенівських променів (а) та криві Гінье (б та в) для відновленого оксиду графену, отриманого методом Хамерса.

Середній нахил кривих інтенсивності розсіювання як функції хвильового вектору розсіювання залежить від фрактальної розмірності системи та дозволяє оцінити її використовуючи лінеаризацію залежності $I=f(s)$, де $n = 2$ відповідає ідеально гладкій поверхні, $2 < n < 3$ – фрактальній поверхні, $3 < n < 4$ характерно для опуклих чи вгнутих поверхонь, $n = 4$ для сферичних границь розділу і $n > 4$ відповідає розсіюванню на шорстких поверхнях. Форма кривої розсіювання для зразка rGO відповідає умові розсіювання на полідисперсних агломератах ($n=4$) сформованих пластинчастими ($n=1,90$) частинками за умови присутності великого числа розсіюючих центрів і є результатом розсіювання рентгенівських променів поверхнями графенових пакетів. Залежність $I=f(s)$ при $n = 3,58$ спостерігалася для малих векторів розсіювання s (низькорівнева область Гінье), що передбачає деформацію пакетів площин внаслідок дефектності структури та дії сил поверхневого натягу. Фрактальна розмірність D_s розраховується у цьому випадку як $6-n$.

Радіус інерції (R_g) розсіюючих центрів розраховувався методом апроксимації Гінье, яка передбачає лінеаризацію залежності $\ln I=f(s^2)$ (рис. 3.9, б) що дозволяє розрахувати розміри розсіюючих центрів за величиною їх радіуса інерції R_g (табл. 5). Встановлено, що для матеріалу rGO(H)

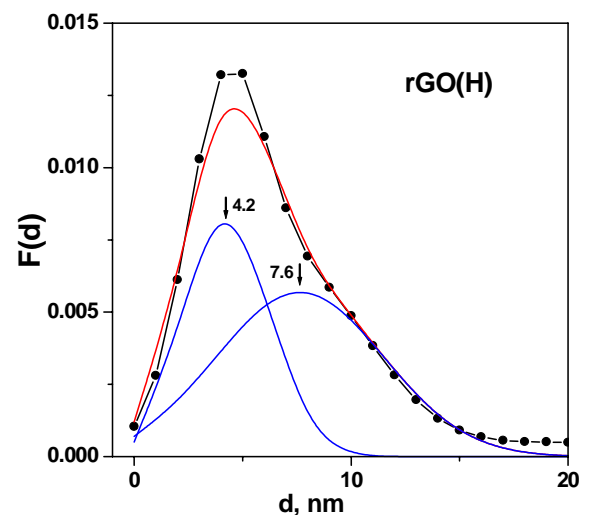


Рис.3.10. Функції розподілу частино первинних частинок rGO(H) за розмірами та криві розподілу для двох домінуючих фракцій

можна виділити три характерні розміри радіуса інерції, які становлять 2,1, 3,0 і 25 нм, відповідно. Водночас, можна зробити висновок, що частинки rGO утворюють агломерати, сформовані з плоских пакетів з фрактальною розмірністю 2,42. Середній розмір агломератів D у сферичному наближенні пов'язаний з радіусом інерції R_g [133] $D=2\sqrt{\frac{5}{3}}R_g$. Отримані значення (65 ± 15 нм) узгоджуються з результатами прямих спостережень методом SEM.

Радіуси інерції первинних частинок rGO були отримані з використанням апроксимації Гін'є середнього рівня використовуючи залежність $\ln(I(s))=f(s)$ (рис. 3.9, в). Для розсіюючих центрів у формі циліндрів висотою L і радіусом R за цих умов інтенсивність розсіяного рентгенівського випромінювання описується як $I(s)=\frac{I(0)}{s}\exp\left[-\frac{s^2R_g^2}{2}\right]$, де $R_g^2=\frac{R^2}{2}$. При-

пускаючи, що $L \ll R$ можемо оцінити середні розміри первинних лімелярних частинок матеріалу, які становлять $5,2 \pm 0,4$ і $5,7 \pm 0,4$ нм. Цей результат корелює з нормованою функцією розподілу парних розподілів $F(d)$ (d – середній розмір пластинчастих частинок), отриманих з використанням програмного забезпечення GNOM [134]. Отриману залежність $F(d)$ було оптимально апроксимовано двома функціями нормального розподілу частинок за розмірами з найбільш імовірними середніми розмірами фракцій 4,2 і 7,6 нм за умови об'ємного відношення між цими фракціями 45:55 (рис.3.10). Методи SEM (рис.3.11) та TEM (рис.3.12) дозволили здійснити порівняльний аналіз морфологічних характеристик зразків відновленого оксиду графену, отриманого з матеріалів, синтезованих за протоколами Хамерса та Тоура.

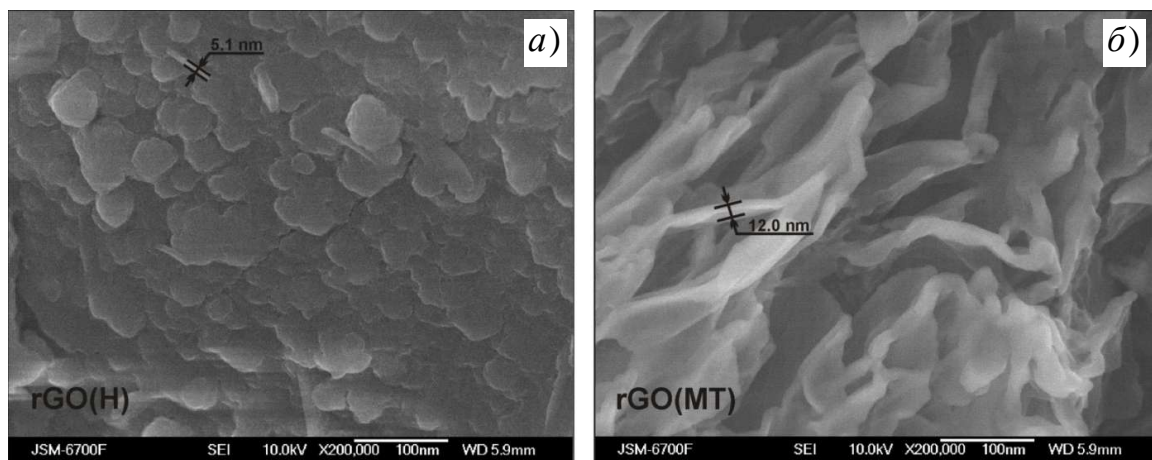


Рис.3.11. СЕМ-зображення поверхні зразків відновленого оксиду графену, отриманих з GO, синтезованого методами Хамерса (а) та Тоура (б)

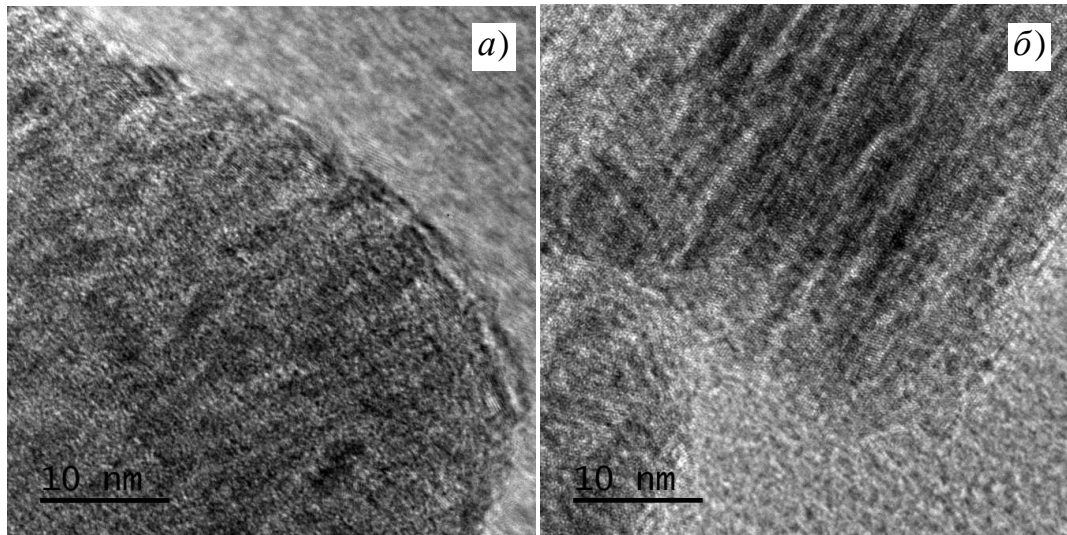


Рис.3.12. ТЕМ-зображення зразків відновленого оксиду графену, отриманих з GO, синтезованого методами Хамерса (а) та Маркано-Тоура (б)

Встановлено, що матеріал rGO (H) формується пластинчастими агломератами діаметром 15-45 нм та товщиною близько 5 нм. Матеріал rGO (MT) складається з випадково агрегованих вуглецевих пакетів (середня ширина 12 нм), з'єднаних один з одним. В цьому випадку зв'язки між пакетами формують високопористе невпорядковане середовище. Накопичення заряду під час дослідження СЕМ було відсутнє в обох випадках, що вказує на хорошу електричну провідність сітки контактуючих графенових пакетів.

Морфологічні характеристики відновленого оксиду графену досліджувалися методом низькотемпературної порометрії. Для обох матеріалів rGO(H) і rGO(MT) характерною є ізотерма IV типу з присутністю гістерезису (рис.3.13, а), що передбачає присутність мезопор для обох зразків.

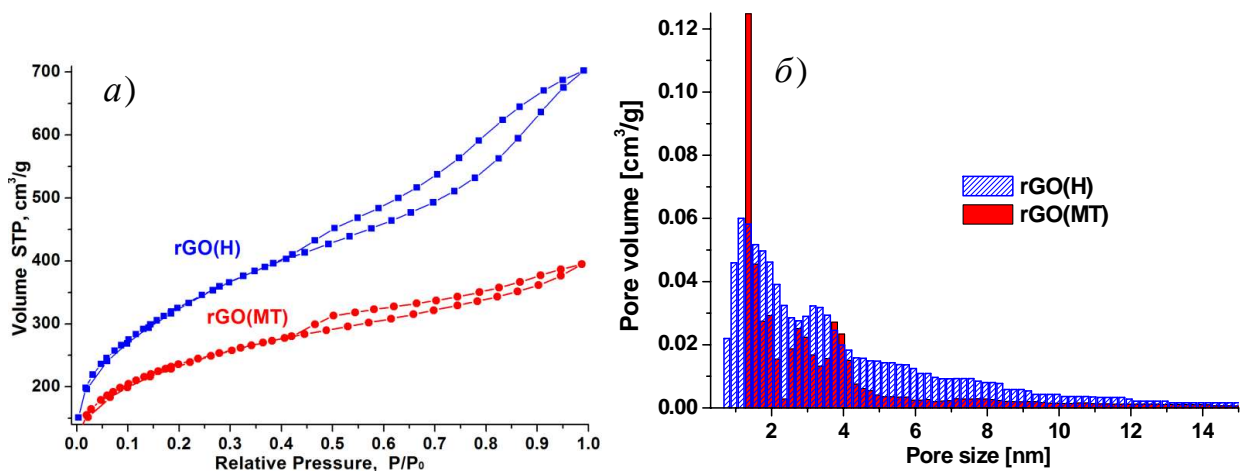


Рис.3.13. Ізотерми адсорбції та десорбції азоту (77К) (а) і розподіл пор за розмірами (б) для зразків rGO(H) і rGO(MT)

Значення питомої площі поверхні, обчислені з використанням багатоточкового методу BET, рівні 1154 і 856 м²·г⁻¹ для зразків rGO(H) і rGO(MT) відповідно при середньому значенні питомого об'єму пор 0,66 і 0,29 см³·г⁻¹ (розрахунок за методом BJH). Розподіл пор за розмірами (DFT метод) виявив відносно рівномірний розподіл в діапазоні діаметрів пор 0,5–15,0 нм для матеріалу rGO(H) з наявністю двох модових значень розмірів при 1,3 і 3,3 нм (рис.3.13, б). Розподіл пор за розмірами для зразка rGO(MT) сконцентрований в діапазоні 1,3-5,5 нм. Вигляд розподілу для rGO(MT) відповідає відносно вищій морфологічній неоднорідності матеріалу у порівнянні з зразком rGO(H) з наявністю різкого максимуму при 1,4-1,5 нм. Значні морфологічні відмінності між зразками відновленого оксиду графену rGO(H) і rGO(MT), визначатимуть різницю їх електрофізичних та оптичних властивостей.

Діаграми Найквіста для зразків GO і rGO отримувалися в температурному діапазоні 20-200°C для зразків, сформованих методом пресування (зусилля 0,5-0,6 ГПа, прес П-10) у вигляді циліндрів з діаметром 10 мм та висотою 1,5-2,5 мм. Аналізуватися спектри імпедансу в діапазоні частот від 0,1 Гц до 10⁵ Гц; на їх основі з врахуванням геометрії зразка розраховувалися значення питомої провідності (рис. 3.14).

Для обох зразків оксиду графену спостерігається ріст провідності до температур близько 75°C з наступним спадом. Частотні залежності провідності $\sigma(f)$, отримані для зразків GO(H) та GO(MT) різко відрізняються (рис. 3.14, а). Для матеріалу GO(MT) провідність немотонно зростає зі збільшенням частоти струму, тоді як для системи GO(H) спостерігається плато в області 10¹-10³ Гц, яке з ростом температури відпалу розширюється в бік нижчих частот і залежність $\sigma(f)$ набуває вигляду, характерного для розупорядкованих напівпровідників з перколяційним типом зарядового транспорту. Збільшення електропровідності у температурному діапазоні 25-75°C можна пояснити ростом ефективності протонної провідності за участі гідрофільних функціональних груп (-OH, -COOH, і C-O-C), адсорбованих на поверхні площин графенових листів. Можна очікувати перенесення заряду завдяки перескоковому механізму провідності Гротгуса. Відомо, що електрична провідність GO значно зростає із збільшенням відносної вологості, тобто вмісту зв'язаної води у структурі [135]. Типово спостерігається лінійне зростання електричної провідності для одношарового оксиду графену з 6·10⁻⁵ до 2·10⁻² См/м при рості відносній вологості з при 55 до 90 % [136]. Таким чином, зменшення $\sigma(T)$ при T≥100°C є наслідком дегідратації матеріалу.

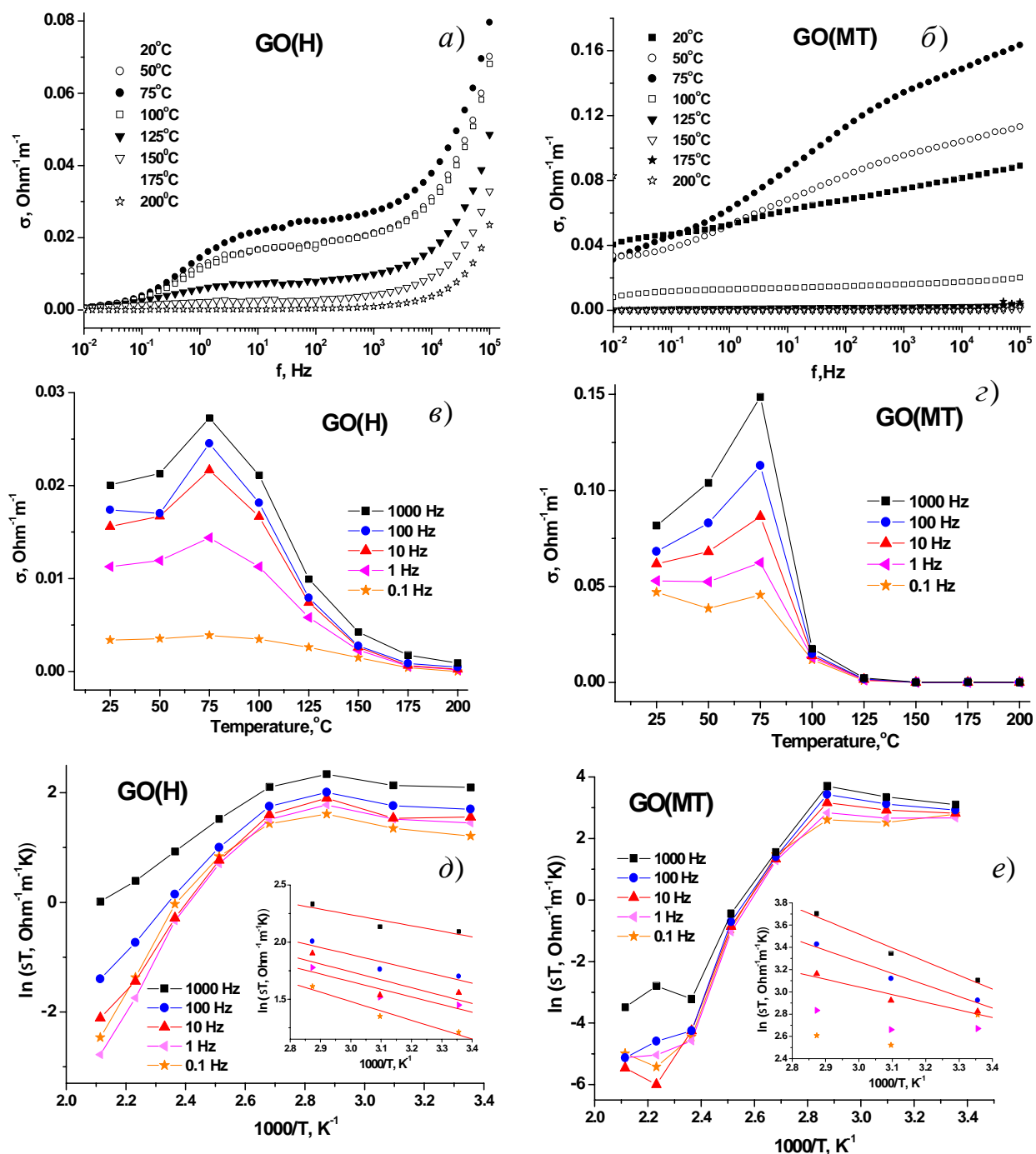


Рис.3.14. Частотні та температурні залежності електричної провідності для зразка GO(MT) (а, в, д) і для зразка GO(H) (б, г, е)

Експериментальні залежності $\sigma(T)$ були використані для розрахунку енергії активації процесу переносу заряду. Температурна залежність електричної провідності може бути представлена як $\sigma = \frac{ne^2 d^2 v}{kT} \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$, де E_a – енергія активації для перескокової провідності, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, $A = \frac{ne^2 d^2 v}{kT}$ – коефіцієнт, що є функцією частоти перескоку протона від відстані.

Побудови Арреніуса (функції $\ln(\sigma(T))$ від T^{-1}) лінеаризувалися в діапазоні температур 25-75°C (рис. 3.14, д- е). Розраховані значення енергії активації становлять 0,06-0,07 та 0,07-0,10 eV для матеріалів GO(H) і GO(MT) відповідно. Відомо, що протонна провідність за участі молекул води, інтеркальованих між графенові площини для випадку багат шарових плівок оксиду графену на декілька порядків вища, ніж для одношарового GO [136]. Відносно малі значення енергії активації (< 0.1 eV) є підтвердженням перебігу механізму провідності Гроттуса, відповідно до якого міграція протонів реалізується через мережу водневих зв'язків між інтеркальованими молекулами води. Ймовірним є також механізм перенесення заряду через міграцію протонів між епоксидними групами, абсорбованих на листах графену, з можливістю їх переходу з одного листа на інший через пори та дефекти структури, що передбачає важливість поверхневої густини епоксидних груп. Частотні залежності електричної провідності при різних температурах для зразків відновленого оксиду графену rGO(H) і rGO(MT) (рис.3.15, а) та (рис.3.17, а) демонструють зменшення провідності з ростом частоти внаслідок проявів скін-ефекту.

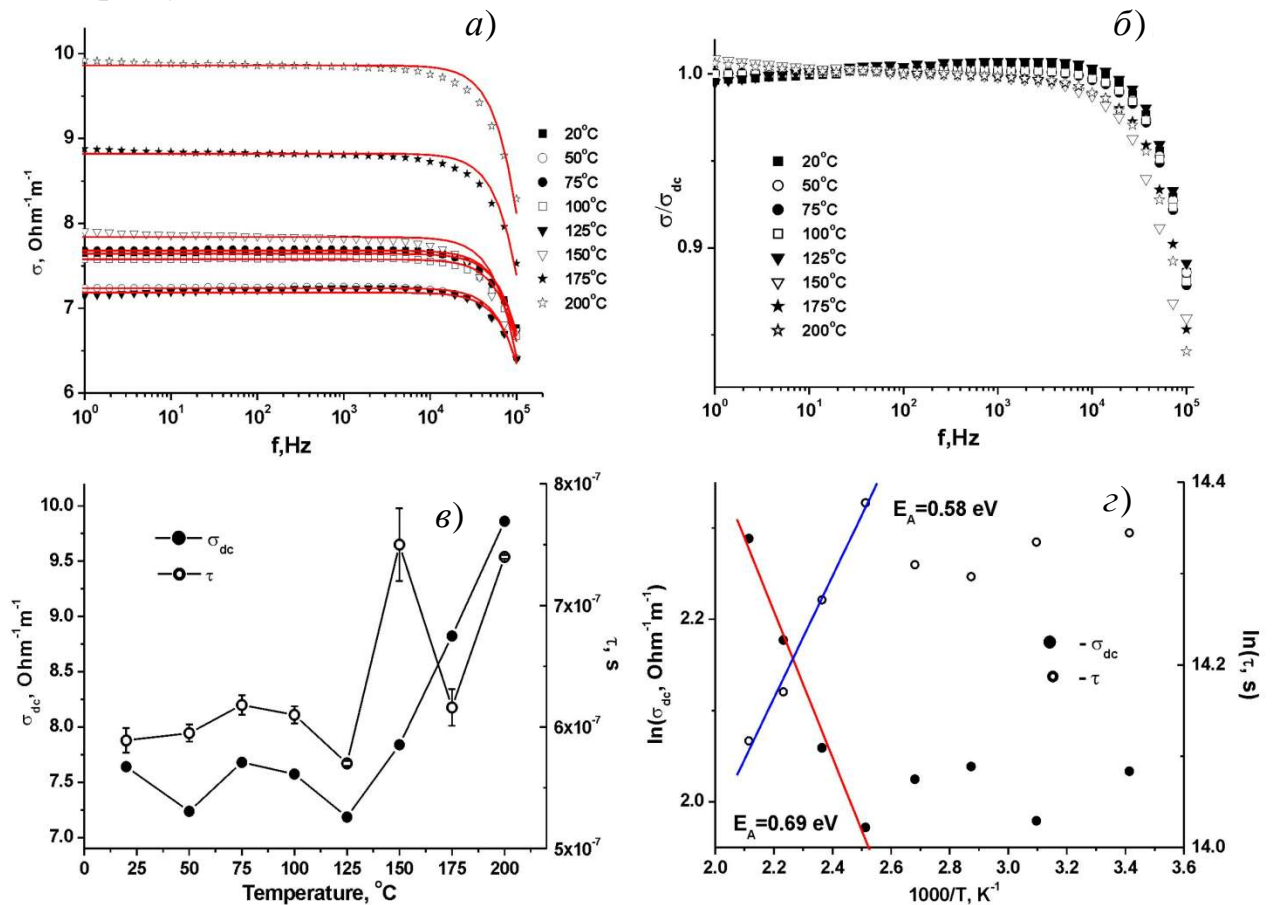


Рис. 3.15. Температурно-частотні залежності електропровідності rGO(H): $\sigma(T)$ (а), нормовані залежності $\sigma(f)/\sigma_{dc}$ (б), температурні залежності σ_{dc} і часу релаксації τ (в), побудови Арреніуса для σ_{dc} і τ з лінійними апроксимціями (г)

Температурні залежності $\sigma(T)$ було апроксимовано моделлю Друде (суцільні криві на рис.3.15, а та рис.3.17, а): $\sigma(T) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + \omega^2 \tau^2(T)}$, де σ_{dc} – провідність при постійному струмі, τ – середній час релаксації провідності. Залежності $\sigma(f)$ для обох зразків rGO було пронормовано до величини σ_{dc} ; отримані залежності співпадають за формою (рис.3.15, б), що передбачає наявність універсального незалежного від температури механізму зарядового транспорту [137]. Для матеріалу rGO(H) спостерігається нелінійна поведінка залежності $\sigma_{dc}(T)$ –стабілізація у діапазоні температур 25-100°C з подальшим ростом (рис.3.15, в), що відтворюється при різних частотах (рис.3.16, а). Для матеріалу rGO(MT) ця залежність принципово інша – провідність незалежно від частоти монотонно зростає (рис.3.16, б).

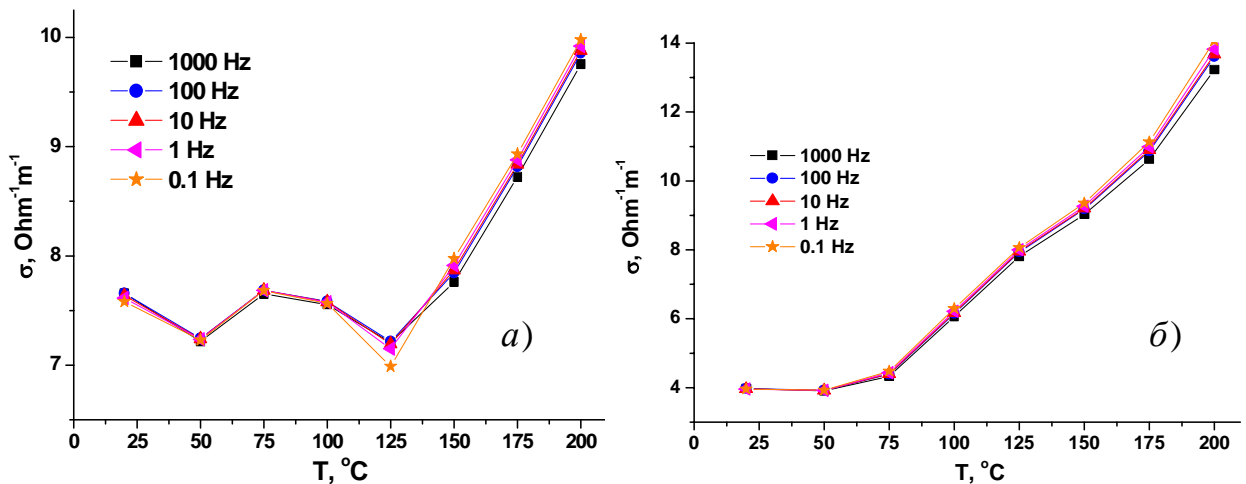


Рис. 3.16. Температурні залежності електричної провідності зразків відновленого оксиду графену rGO(H) (а) і rGO(MT) (б) при різних частотах

Залежності величин σ_{dc} і τ від температури (рис.3.15, в та 3.17, в) описуються законом Ареніуса як $\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$ і $\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{kT}\right]$, де E_a – енергія активації, σ_0 та τ_0 –температурно-незалежні значення провідності та часу релаксації [138]. Значення енергії активації E_a , отримані лінеаризацією побудов Ареніуса $\ln(\sigma_{dc}) (1/T)$ та $\ln(\tau)(1/T)$ дорівнюють 0,58 і 0,69 eV, відповідно (рис.3.15, г).

Для нормалізованих кривих $\sigma(f)/\sigma_{dc}$, розрахованих у випадку матеріалу rGO(MT), спостерігається розбіжність в області високих частот (рис.3.17, б), що свідчить про перебіг різних механізмів перенесення заряду. Апроксимація залежностей $\sigma(f)$ дозволила розрахувати значення σ_{dc} і τ , для яких спостерігається монотонний ріст зі збільшенням температури в усьому

аналізованому діапазоні (рис.3.17, в). Аналогічна тенденція спостерігається для кривих $\sigma(T)$ в усьому досліджуваному діапазоні частот (рис.3.16, б). Величини енергії активації E_a , отримані зі залежностей $\sigma_{dc}(T)$ та $\tau(T)$ (рис.3.17, в) для rGO(MT) дорівнюють 0,081 і 0,055 еВ, відповідно (рис.3.17, г). Залежність електричної провідності зразка rGO від частоти >1000 Hz пояснюється скін-ефектом, коли перенесення заряду на високих частотах відбувається тільки в приповерхневій області провідника за умови експоненційного спаду величини напруженості електричного поля з ростом відстані від поверхні частинок. Відповідно до теорії перенесення електронів Дебая дійсна ϵ' та уявна ϵ'' складові діелектричної провідності ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon' + j\epsilon''$) можуть бути представлені як [139]: $\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2(T)}$ і $\epsilon'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2(T)} + \frac{\sigma(T)}{\omega \epsilon_0}$, де ϵ_s – статична діелектрична провідність, ϵ_∞ – відносна діелектрична провідність у високочастотному діапазоні, ω – циклічна частота, τ – час поляризаційної релаксації, $\sigma(T)$ – температурно-залежна електрична провідність.

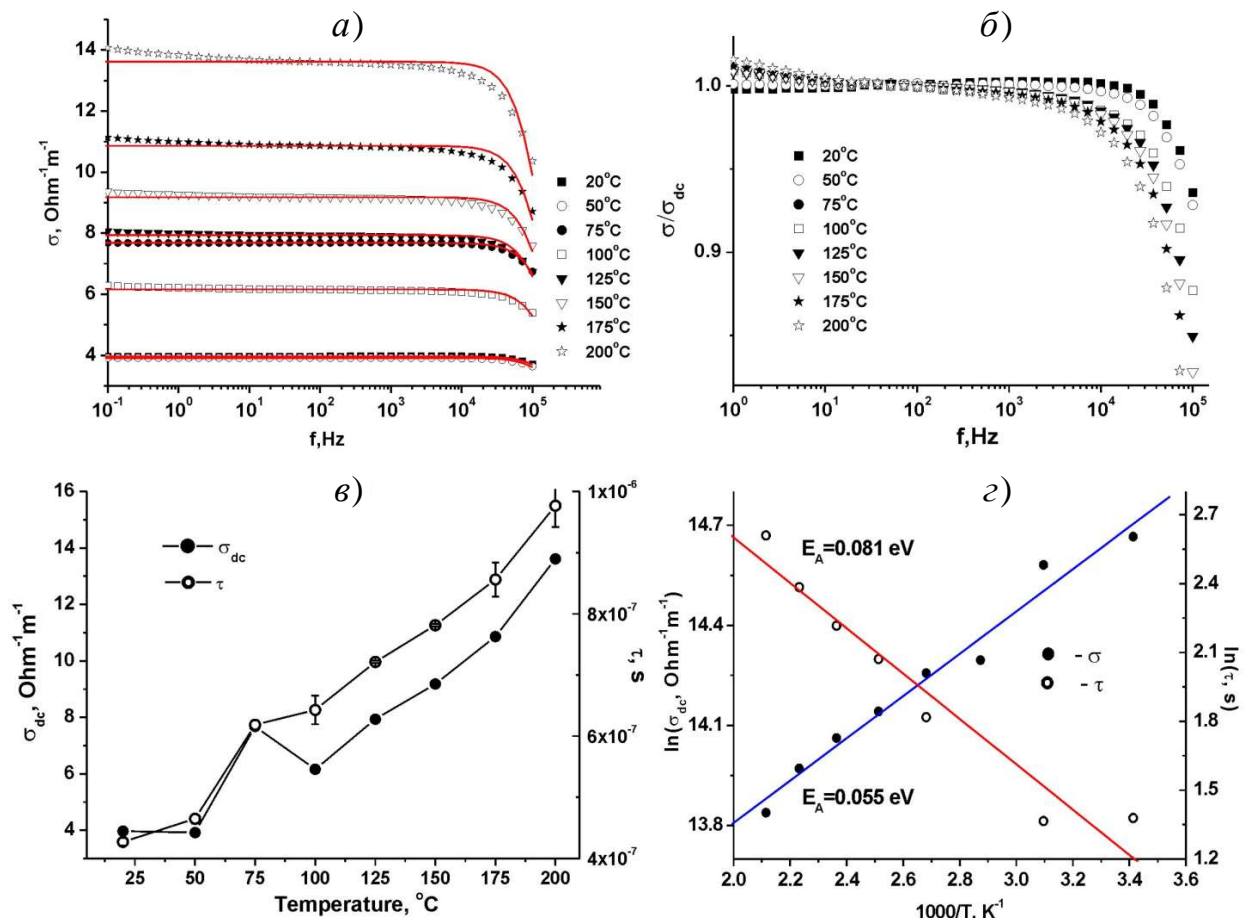


Рис. 3.17. Температурно-частотні залежності електропровідності rGO(MT): $\sigma(T)$ (а); нормовані залежності $\sigma(f)/\sigma_{dc}$ (б); температурні залежності σ_{dc} і часу релаксації τ (в); побудови Арреніуса для σ_{dc} і τ з лінійними апроксимаціями (г)

Компоненти ε' і ε'' діелектричної проникності зразків відновленого оксиду графену, отриманого за обома протоколами, розраховувалися за значеннями дійсної Z' та уявної Z'' частини імпедансу (рис. 3.18, а, б) та

(рис. 3.19, а, б) : $\varepsilon' = \frac{Z''}{\omega\varepsilon_0(Z'^2 + Z''^2)} \frac{l}{S}$ і $\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega\varepsilon_0(Z'^2 + Z''^2)} \frac{l}{S}$. Дійсна та уявна

складові електричного модуля обчислювалися як: $M' = \frac{\omega\varepsilon_0 S}{l} Z''$ і $M'' = \frac{\omega\varepsilon_0 S}{l} Z'$

(рис. 3.18, в, г) та (рис. 3.19, в, г). Як дійсна, так і уявна частини відносної діелектричної проникності середовища зменшуються із зростанням частоти, крім залежностей $\varepsilon'(f)$ при 20 і 50°C.

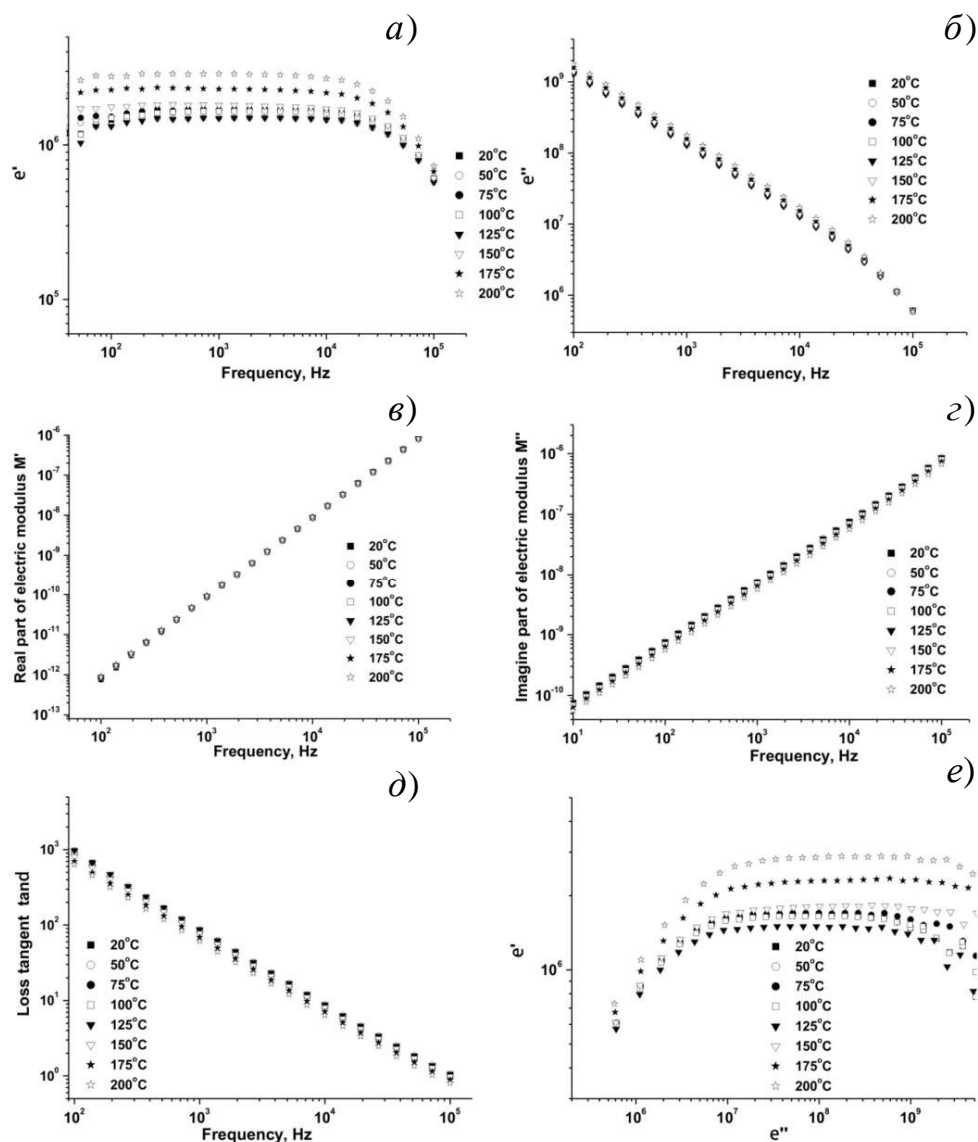


Рис.3.18. Дійсна (а) та уявна (б) частини відносної комплексної діелектричної проникності, дійсна (в) і уявна (г) частини електричного модуля, тангенс кута діелектричних втрат (д) і ділянки Коула-Коула (е) для зразка rGO (H).

Спостерігається зростання діелектричних констант із зростанням температури. Така поведінка для обох складових ε' і ε'' може бути спричинена зростанням компоненти дипольної поляризації порівняно з електронною поляризацією, йонною поляризацією та міжфазною поляризацією [139]. Різке зменшення ε'' при великих частотах спричинено зменшенням дипольної поляризації з явним впливом міжфазної поляризації. Ці залежності є характерними для розсіювання типу Максвелла-Вагнера, що ґрунтується на затримці переорієнтації диполей на границі фаз у високочастотному електричному полі [140]. Зменшення тангенса кута діелектричних втрат $\tan \delta_\varepsilon = \varepsilon'' / \varepsilon'$ для обох зразків та відсутність піку релаксації вказує на слабкий прояв поляризаційних ефектів. Значення тангенса кута діелектричних втрат зменшується з підвищенням частоти при всіх значеннях температури, що відповідає впливу електричної поляризації на перенесення заряду (рис. 3.18, д, е) та (рис. 3.19, д, е). Взаємозв'язок між

ε' і ε'' , коли $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2(T)} \gg \frac{\sigma(T)}{\omega \varepsilon_0}$ може бути записаний як $\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 - (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2$, то $\varepsilon''(\varepsilon')$ може бути описаний моделлю

Коул-Коула. Провідність GO і rGO різко залежить від кількості атомів карбону у стані sp^2 -гібридизації. Зокрема, спостерігається збільшення провідності від 10^{-9} См/см при вмісті 40% sp^2 -гібридизованого вуглецю (кількість кисню у матеріалі приблизно 35 ат.%) до 10^3 См/см, коли частка sp^2 -вуглецю більша, ніж 80% (кількість кисню менша за 10 ат.%) [141]. Електронні властивості, зокрема провідність шарів GO, залежать від їхньої хімічної та атомної структури, точніше від ступеня структурного розупорядкування, який зростає з наявністю sp^3 -гібридизованого вуглецю, що фіксується на рис.3.14, а,б.

Добра електропровідність rGO є основною причиною зменшення домінуючої ролі електронної провідності при діелектричних втратах цього матеріалу. Відповідно до [139], ε'' описується як: $\varepsilon'' = \sigma(T) / \omega \varepsilon_0$. Провідність σ_{ac} збільшується з ростом температури незалежно від частоти, що свідчить про наявність окремих ділянок з різною електропровідністю (рис. 3.15,а, рис.3.17, а). Значення дійсної частини діелектричної сталої (ε') має тенденцію до зростання при збільшенні температури, причому, збільшення для матеріалів rGO(H) та rGO(MT) починається при 125 °C та 75 °C відповідно. Уявна частина діелектричної сталої (ε'') має тенденцію до зростання із

збільшенням температури і різко зменшується із збільшенням частоти, що підтверджує залежність значення орієнтаційної поляризації від теплового руху диполів, які не можуть досить швидко переорієнтуватися при температурах, які є нижчими за порогову величину. Збільшення мобільності диполей при підвищенні температури обумовлює зростання значення орієнтаційної поляризації, яке відповідає одночасному збільшенню значень ϵ' і ϵ'' [142].

Швидкість спаду для $\epsilon'(T)$ і $\epsilon''(T)$ більша для випадку rGO(MT). Значення густини діелектричних втрат ($\tan \delta$) для зразка rGO(H) практично не залежить від температури з тенденцією до зростання при $T > 125$ °C і такі ж тенденції проявляються для зразка rGO(MT) вже при $T > 75$ °C (рис.3.19, д, е).

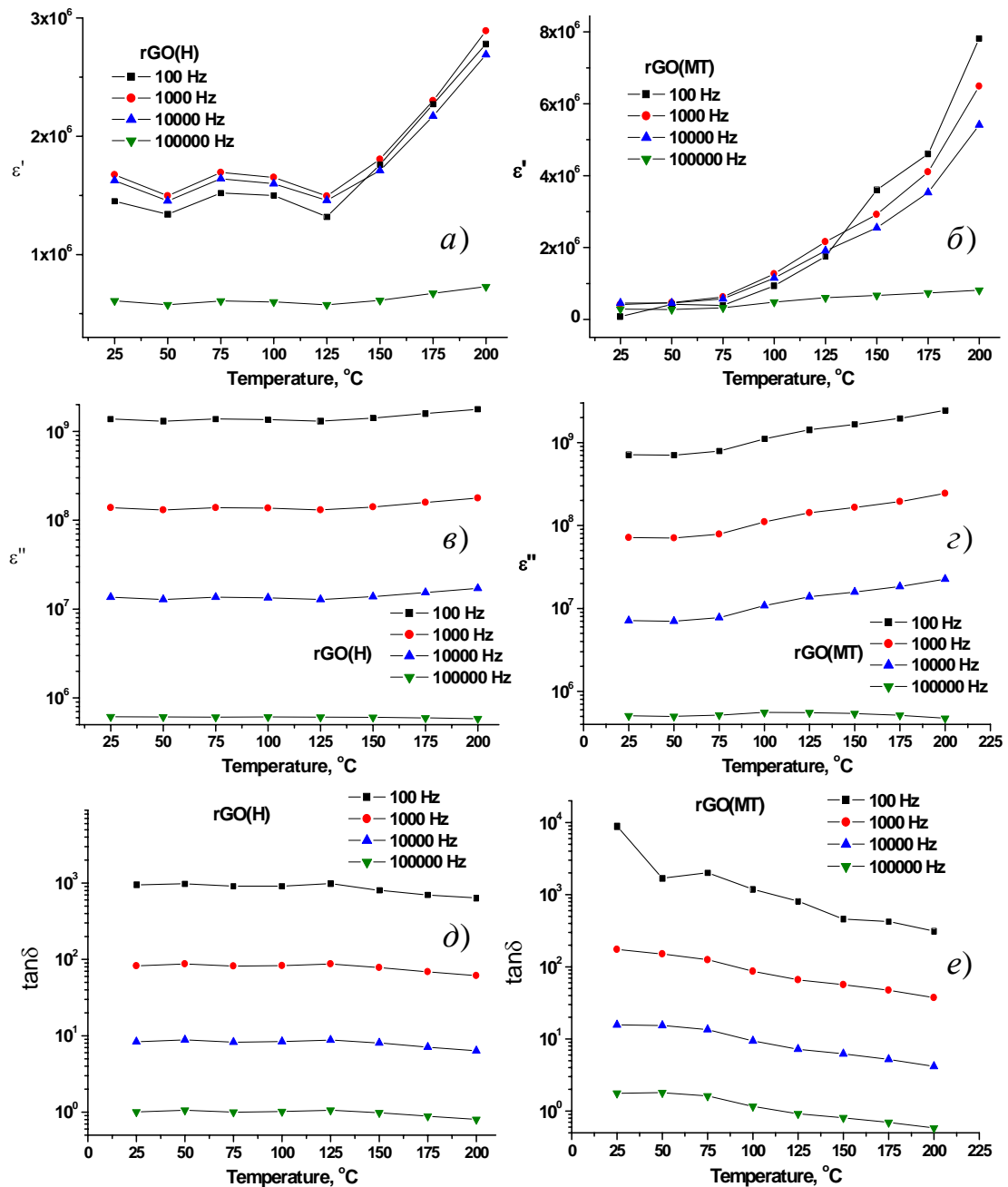


Рис. 3.19. Температурні залежності ϵ' (а, б), ϵ'' (в, г) і $\tan \delta$ (д, е) для зразків rGO(H) та rGO(MT) при різних частотах

Підсумовуючи власні результати та використовуючи літературні дані, ми можемо запропонувати наступну модель для пояснення отриманих експериментальних даних. Серед різних моделей оксиду графіту модель Лерфа-Кліновського (Lerf-Klinowski) залишається найбільш цілісною [117]. Відповідно до цієї моделі оксид графену складається з випадково розподілених окислених областей з кисневмісними функціональними групами у поєднанні з неокисненими ділянками, де більшість атомів вуглецю зберігають стан sp^2 гібридизації [96]. Окремі шари утворюють неокислені ароматичні бензольні та аліфатичні кільця. Епоксидні та гідроксильні групи розташовані в базальній площині, на краях площин містить переважно карбоксильні та гідроксильні групи. Присутність зв'язків атомів карбону з гідроксильними та епоксидними групами доведено різними спектроскопічними методами, зокрема твердотільним ЯМР [141] та C1s XPS спектроскопією [116]. В загальному, хімічний склад і стан поверхні оксиду графену визначаються умовами синтезу. В результаті процеси окиснення графіту sp^2 -гібридизована частина шару буде руйнуватися і збільшуватиметься кількість різних типів дефектів із одночасним ростом міжшарових відстаней [108]. Наявність карбоксильних, гідроксильних, кетонних та епоксидних груп поверхні графітових пакетів визначає кислотно-основні властивості та гідрофільність матеріалу [143]. Карбонільні та карбоксильні групи в основному розташовані на краю графенових шарів. Відновлення оксиду графену забезпечує видалення оксигеновмісних груп на межі графіту/оксиду графіту. Основними перевагами хімічного відновлення у порівнянні з тепловими варіантом є можливість кращого контролю цього процесу. Один з методів відновлення GO є використання гідразину для видалення епоксидних груп у водному середовищі, які експериментально підтверджені методами рентгенівської фотоелектронної та FTIR спектроскопій [144], [145], теоретично передбачені [146]. Гідразин в основному реагує з гідроксильними та епоксидними групами, тоді як зменшення кількості карбонільних груп при реакції з гідрaziном є менш імовірним [116]. Можлива схема процесу відновлення GO представлено на рис.3.20.

Основні відмінності зразків rGO(H) та rGO(MT) будуть обумовлені різницею структурного розташування та кількості епоксидних груп, прикріплених до країв графенових площин. На останньому етапі відновлення неодноріднішою структурою володіє rGO(H), і як результат, більша величина питомої поверхні повинна призвести до вищої концентрації гідроксилу та абсорбованої води. Відомо, що GO починає втрачати масу при температурі

близько 100°C, в той час як максимальна швидкість видалення поверхневих кисневмісних груп спостерігається в околі 200°C [116], тому для спостереження відмінностями властивостей rGO, отриманих на основі матеріалів, синтезованими за протоколами Хамерса та Тоура, було застосовано «м'які» умови термічної обробки матеріалу ($\leq 85^\circ\text{C}$). Зрозуміло, що в обох випадках структура оксиду графену не може вважатися повністю відновленою і передбачається присутність структурних дефектів.

Відновлений оксид графену, отриманий після розкладання кисневмісних груп, є гідрофобним матеріалом, який складається з агрегованих пакетів графенових листів, його властивості залежать від методу синтезу GO. Збільшення міжшарової відстані для GO(MT) у порівнянні із зразком GO(H) відповідає підвищеній концентрації епоксидних груп на поверхні. Цей висновок співпадає з результатами авторів [114], про те, що заміна NaNO_3 , збільшення концентрації KMnO_4 та зміна співвідношення $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ дозволяють підвищити ефективність процесу окиснення та збільшити кількість ізольованих ароматичних кілець з отриманням регулярнішої вуглецевої структури. Можна припустити, що використання методу MT дозволяє отримати матеріал з відносно меншою концентрацією дефектів базальної площини у порівнянні з методом Хамерса (рис.3.21, а,б).

Концентрація епоксидних груп, локалізованих всередині та на краях ароматичних кілець структури GO, є фактором, який визначатиме електричні властивості rGO [147]. Виділення кисню викликає збільшення міжшарової відстані та призводить до зменшення електропровідності GO за рахунок руйнування структури sp^2 - вуглецю. Повністю відновлені графенові моно-

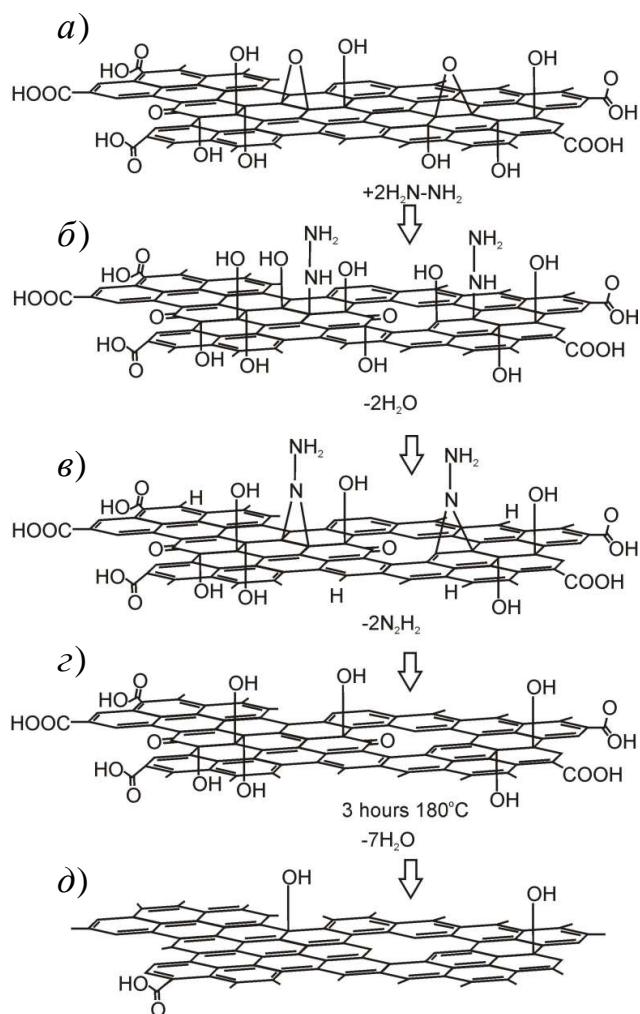


Рис.3.20. Пропонована схема відновлення GO за участі гідрату гідрозину

шари при кімнатній температурі мають провідність близько 5-200 Ом/м [148] і вона зростає із збільшенням кількості sp^2 -гібридизованого вуглецю [141]. Для зразка GO протонна провідність через молекули води, інтеркальовані між шарами графену є домінуючою, за умови дещо меншого значення енергії активації провідності для порівняно більш дефектного матеріалу GO(H). Для відновленого оксиду графену можна передбачити присутність двох механізмів провідності– міграції носіїв заряду заряду в графенових пакетах та стрибкоподібне переміщення носіїв заряду між окремими пакетами [149]. В цьому випадку структурне впорядкування та морфологічні відмінності між матеріалами матимуть критичне значення.

Стрибкоподібний механізм перенесення заряду буде домінувати для порівняно більш фрагментованого матеріалу GO(H), тоді як для більш структурно однорідного GO(MT) переважатиме міграція заряду в фрагментах графіту з значно нижчими значеннями енергії активації.

Підсумовуючи отримані в третьому розділі результати можна зазначити, що порівняльний аналіз електрофізичних вла-

стивостей зразків оксиду графену, отриманих методами Хамерса (GO(H)) та Маркано-Тоура (GO(MT)), а також систем відновленого оксиду графену (rGO), синтезованих гідротермальним методом за участі гідрату гідрозину дозволив встановити факт залежності структурно-морфологічних характеристик цих матеріалів від присутності $NaNO_3$, вмісту $KMnO_4$ та наявності H_2SO_4/H_3PO_4 . Зокрема, оксид графену GO(H) утворюється агломератами пластинчастого типу, які складаються з пакетів графенових площин із

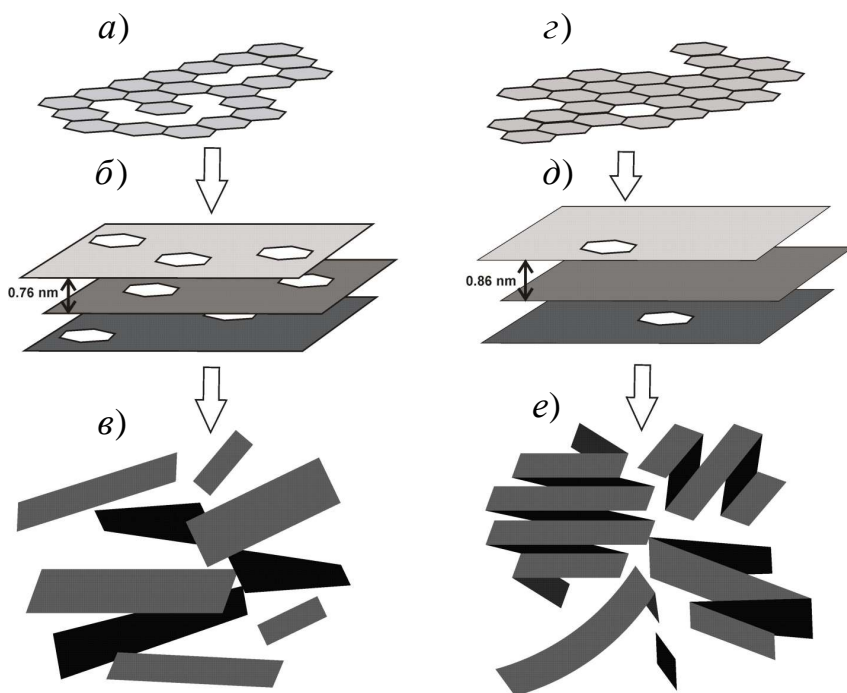


Рис.3.21. Схема формування морфології rGO в залежності від початкової концентрації структурних дефектів для випадку відновлення GO, отриманого методами Хамерса (а, б, в) та Маркано-Тоура (г, д, е).

середніми розмірами близько 3,6 нм та шириною близько 3,4 нм, в той час матеріал GO(MT) утворюється більшими частинками з середнім розміром і шириною близько 6,6 і 5,6 нм відповідно. Енергія активації стрибкоподібної протонної провідності для GO(H) та GO(MT) становить 0,06-0,07 і 0,07-0,10 eV відповідно. Можна припустити, що причиною відмінностей є ріст кількості епоксидних груп, розташованих на краях графенових площин, що обумовлює більшу структурну неоднорідність відновленого оксиду графену rGO(H) після відновлення. Система rGO(H) складається з ламелярних частинок з середнім розміром в базальній площині близько 15-35 нм та товщиною близько 5 нм, а система rGO (MT) – з просторово-неоднорідно агрегованих вуглецевих пакетів (середня ширина близько 12 нм), які утворюють пористу 3D-сітку. Фрагментація матеріалу rGO (H) призводить до вищої концентрації структурних дефектів і дірок у графенових площинах. Електропровідність зразків відновленого оксиду графену, незалежно від протоколу отримання, визначається міграцією заряду в фрагментах графіту та перенесенням носіїв заряду між пакетами графітових шарів. Різні значення енергії активації для rGO(H) та rGO(MT) (0,60-0,70 eV та 0,06-0,08 eV відповідно) є наслідком морфологічних відмінностей між зразками GO(H) та GO(MT) з площею поверхні близько 1154 і 856 м²/г і об'ємом пор 0,66 і 0,29 см³/г відповідно. Вища структурна однорідність rGO (MT) сприяє міграції носіїв заряду між фрагментами графіту, які утворюють мезопористу сітку з нижчими енергіями активації, тоді як стрибкоподібна міграція між окремими пакетами графену у випадку rGO (H) передбачає відносно вищі значення енергії активації процесу перенесення заряду.

Література до розділу

[89-149]

РОЗДІЛ 4

УЛЬТРАДИСПЕРСНІ ОКСИДИ ТА СУЛЬФІДИ МОЛІБДЕНУ ТА ЇХ КОМПОЗИТИ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОМАТЕРІАЛАМИ: ОТРИМАННЯ, МОРФОЛОГІЧНІ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Необхідність підвищення питомих ємнісних характеристик гібридних конденсаторів є стимулюючим фактором вивчення можливості застосування як компонента електрохімічної системи оксидів перехідних металів, які дозволяють шляхом долучення псевдоємнісної складової забезпечити збільшення загальної питомої ємності електродного матеріалу за умови одночасного збільшення (в порівнянні з вуглецевими електродами з переважно електростатичним механізмом накопичення заряду) густини накопиченої енергії. Необхідними умовами для ефективного практичного використання електродів, на основі оксидів перехідних металів, є розвинена морфологія, що дозволяє залучити до окисно-відновних реакцій максимальний об'єм матеріалу в поєднанні з електронним типом провідності. Застосування різних експериментальних підходів до отримання ультрадисперсних оксидів [150] дозволяє одержати матеріали зі значеннями величини питомої поверхні в діапазоні 100-300 м²/г, проте провідність таких систем, в більшості випадків, не задовільняє вимог їх ефективної роботи як електродного матеріалу. Водночас їх синтез є багатоступеневим та проблемним для масштабування та й етап приготування електродної композиції є дещо складним.

Перспективним напрямком вирішення цієї проблеми є застосування підходу, при якому результатом синтезу стає матеріал на основі сполук перехідних металів та складової з електронним типом провідності (наприклад, вуглецеві наноматеріали), та з оптимізованими морфологічними і електрофізичними властивостями. Вибір оксидів молібдену при формуванні плану дисертаційного дослідження, окрім редос-активності йонів молібдену, зумовлювався наявністю в таких сполуках електронного типу провідності [151].

4.1. Оксид молибдену: кристалічна структура, провідність, методи отримання

Аналіз діаграми стану для системи Мо-О (рис. 4.1) передбачає формування ряду оксидних фаз, що властиво для перехідного металу з кількома варіантами ступеня окиснення. Типовим представником цієї групи є оксид MoO_3 , який володіє шаруватою структурою з орторомбічною симетрією

(просторова група $R\bar{3}m$) та проявляє напівпровідникові властивості при значенні ширини забороненої зони, яке змінюється в залежності від морфологічних характеристик в діапазоні 2,4-2,9 еВ). На сьогодні MoO_3 успішно застосовується в якості каталізатора та катодного матеріалу

для оборотних літєвих джерел струму, що працюють на інтеркаляційному принципі [153]. При застосуванні шаруватого триоксиду молибдену як основи електродної композиції з графеном, дозволяє досягнути величини питомої ємності на рівні 520-530 Ф/г при використанні протонного електроліту. В той же час, аналіз літературних джерел показує, що електрохімічна активність шаруватого триоксиду молибдену та його композитів з вуглецевими матеріалами вивчені відносно повніше у порівнянні з діоксидом молибдену MoO_2 . Цей матеріал володіє моноклінною симетрією, (просторова група $P2_1/c$, значення параметрів кристалічної ґратки : $a = 0,556$ нм, $b = 0,486$ нм, $c = 0,563$ нм, $\beta = 120,9^\circ$) [155]. Рентгенівська дифрактограма моноклінного MoO_2 з частинками субмікронного розміру

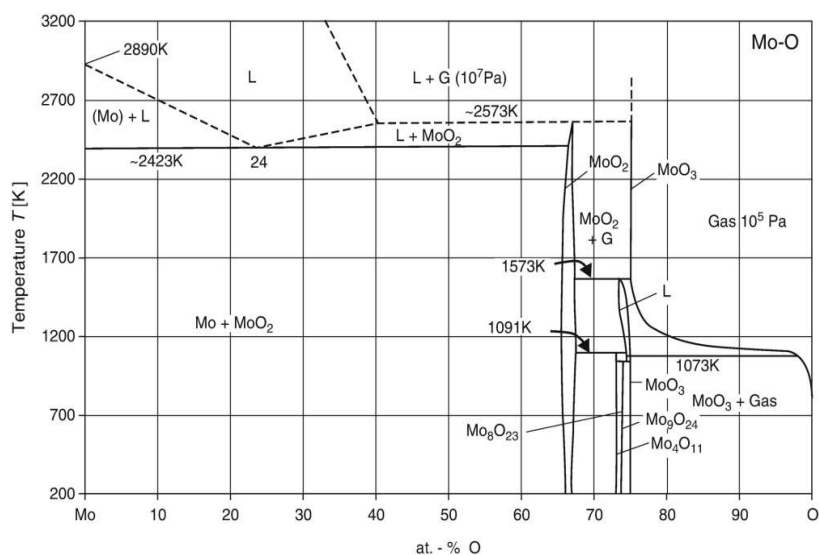


Рис. 4.1. Фазова діаграма Мо-О [152]

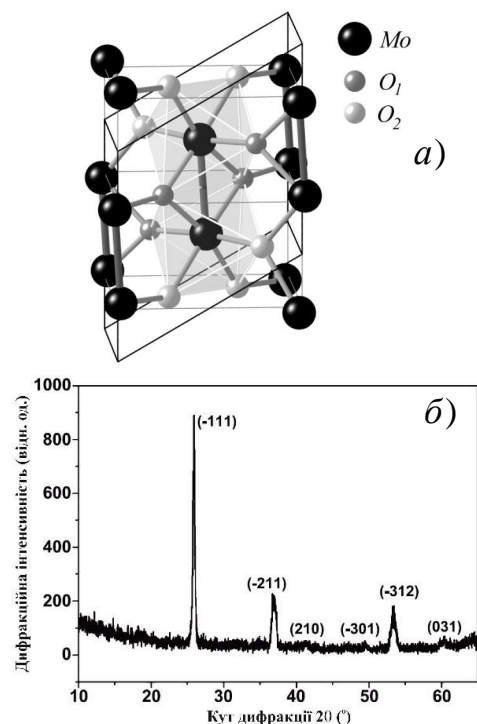


Рис.4.2. Кристалічна структура (а) та рентгенодифрактограма (б) моноклінного MoO_2

характеризується вузькими дифракційними рефlekсами ($\bar{1}11$), ($\bar{2}11$), ($\bar{3}10$) [156]. Структура моноклінного діоксиду молібдену може бути представлена як суперпозиція двох тетрагональних кристалічних ґраток з просторовою симетрією типу $P4_2/mnt$. При цьому формується два типи катіон-аніонних відстаней між Мо та О з середніми довжинами 0,252 та 0,301 нм. Спотворення кристалічної структури веде до неоднорідності внутрі-кристалічного потенціального поля сформованого аніонними лігандами йонів молібдену, що викликає розщеплення $4d$ станів на складові t_{2g} і e_g за умови домінування t_{2g} -орбіталей в площинах, що задаються спільними ребрами деформованих октаєдрів ($t_{||}$ орбіталі), тоді як дві t_{\perp} -орбіталі розташовуються перпендикулярно до даної площини. Просторова орієнтація $t_{||}$ орбіталей в цьому випадку буде збігатися з напрямком кристалографічної осі c кристалічної структури. Водночас стає можливим формування σ -зв'язків, що супроводжуватиметься появою зв'язуючих і антизв'язуючих станів як результату взаємодії $t_{||}$ -орбіталей йонів молібдену, розміщених в сусідніх деформованих октаєдрах [157]. Тому, в зоні Брільюена кристалу діоксиду молібдену при перекритті $t_{||}$ -станів формується смуга, відокремлена від смуг, утворених перекриттям t_{\perp} -рівнів. Таким чином, для моноклінного діоксиду молібдену спостерігається заповнення електронних t_{\perp} -станів, результатом чого стає прояв металевого типу провідності та формування зв'язків типу Мо-Мо, тобто моноклінний діоксид молібдену стає електронним провідником вже при кімнатних температурах [158]. Детальний аналіз причин виникнення електронної провідності для моноклінного MoO_2 був здійснений авторами [159], зокрема, наголошується на можливості формування π -зв'язків між t_{\perp} -орбіталами сусідніх йонів молібдену. Додатковим фактором, що сприятиме анізотропній провідності електронного типу, можна вважати структурні особливості діоксиду молібдену, зокрема присутність структурних каналів вздовж кристалографічної осі c [160]. Величина питомої провідності для об'ємних зразків моноклінного діоксиду молібдену при кімнатній температурі становить близько $0,2 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [161]). Логічно припустити, що при переході матеріалу в ультрадисперсний стан провідність зменшуватиметься, проте низькі значення питомого опору разом з окисно-відновною активністю та структурною стабільністю є важливою перевагою моноклінного діоксиду молібдену, що відкриває можливості його ефективного застосування як електродного матеріалу гібридних електрохімічних систем накопичення заряду.

4.2. Отримання, морфологічні та електрофізичні властивості композитних матеріалів MoO_2 /пористий вуглецевий матеріал та MoO_2 /відновлений оксид графену

Нанодисперсний моноклінний діоксид молібдену було синтезовано гідротермальним методом, причому використовувався протокол експерименту, розроблений автором дисертаційної роботи. Реакційне середовище формувалося як суміш водних розчинів 10 мМ молібдату натрію $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та абсолютного етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50 мл) при вмісті води 50 мл. Отриманий розчин переносився в реактор високого тиску та піддавався гідротермальній обробці при температурі 160°C протягом 6 годин. Синтезований матеріал багатократно промивали з додатковою обробкою ультразвуком для гомогенізації та очистки поверхні частинок від йонів Na^+ з наступним висушуванням у вакуумі при температурі 60°C . Композити на основі MoO_2 та вуглецевих матеріалів синтезувалися за аналогічним протоколом при умові присутності в реакційному середовищі попередньо отриманого мікропористого вуглецю або колоїдного водного розчину оксиду графену, синтезованого методом Хамерса (див. розділ 3).

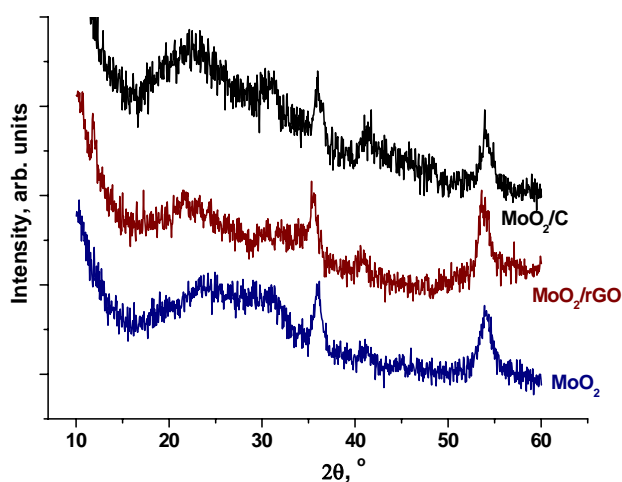


Рис. 4.3. Рентгенодифрактограми матеріалів MoO_2 , MoO_2/rGO та MoO_2/C

Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.3), для усіх отриманих матеріалів єдиною слабкокристалічною фазою є моноклінний MoO_2 (JCPDS 65-5787; просторова група симетрії $P21/c$), про що свідчать уширені дифракційні рефлекси, які відповідають площинам (211) і (312). Для зразків діоксиду молібдену, отриманих без присутності вуглецевої складової, дифрактограма характеризується присутністю в діапазоні кутів лічильника $8-32^\circ$ області збільшення інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання (гала), яка накладається з дифракційним рефлексом (111) і є наслідком присутності в матеріалі кристалічно-розупорядкованої компоненти. Аналогічні зміни дифракційної картини, пов'язані зі трансформацією дифракційного рефлексу (111) для нанокристалічного моноклінного діоксиду молібдену спостерігалися в роботі [161]. Присутність кристалічно-розупо-

рядкованих складових (пористого вуглецевого матеріалу та відновленого оксиду графену) зумовлює появу гала на дифракційних картинах, отриманих для композитних систем, причому для випадку зразків MoO_2/rGO спостерігається слабкий рефлекс в околі кута лічильника 11° , який можна поставити у відповідність площинам (001) оксиду графену. Припускаємо, що цей факт є результатом неповного відновлення графенової компоненти. Іншою характерною особливістю дифрактограми цього матеріалу є зменшення відносної інтенсивності дифракційного рефлексу (111), який присутній на дифрактограмах, отриманих для двох інших молібден-вмісних зразків. Зміни розподілу інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання можуть бути наслідком впливу анізотропії форми частинок діоксиду молібдену, зокрема зменшенням розмірів кристалітів у кристалографічному напрямку [111]. Причиною таких структурних змін можна вважати орієнтаційний вплив графенових фрагментів, що можуть ставати центрами гетерогенної нуклеації наночастинок діоксиду молібдену при гідротермальному синтезі.

Для дифрактограми системи MoO_2/C збільшення інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання, зумовлене присутністю структурно-розупорядкованого вуглецевого матеріалу, спостерігається в діапазоні кутів лічильника $5\text{-}32^\circ$. Використовуючи рівняння Шерера було розраховано середні розміри областей когерентного розсіювання для фази діоксиду молібдену, значення яких для систем MoO_2 , MoO_2/C та MoO_2/rGO дорівнюють 5,2, 6,4 та 6,0 нм відповідно.

СЕМ дослідження виявили, що MoO_2 без вуглецевої складової формується агломератами розміром 14-17 нм з близькою до сферичної формою (призми з скругленими кутами), які відповідно до результатів мікроструктурного аналізу складаються з кристалітів розмірами 5 нм (рис.4.4, а).

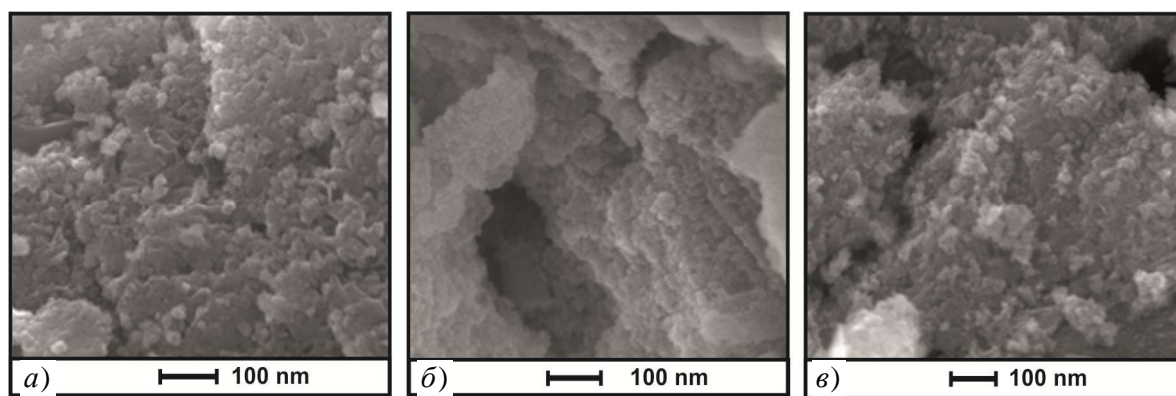


Рис.4.4. Електронно-мікроскопічні зображення матеріалів MoO_2 (а), MoO_2/rGO (б) та MoO_2/C (в)

Композитний матеріал MoO_2/rGO формується з частинок відносно менших розмірів – близько 12-13 нм, причому додатково спостерігаються агломерати розмірами близько 400-600 нм (рис.4.4, б). Відповідно до методики, описаної в роботі [132], за змінами повної ширини на половині висоти дифракційного рефлексу (002) відновленого оксиду графену було розраховано середню товщину графенових фрагментів в композиті MoO_2/rGO із використанням рівняння Шерера при величині константи Ворена рівній 0,9. Розрахунки показують, що для системи MoO_2/rGO середня товщина графенових частинок дорівнює $(1,8 \pm 0,3)$ нм. Відстань між окремими графеновими площинами в пакеті становить близько 0,9 нм [132], тому в даному випадку можна вважати, що графенова складова композиту формується фрагментами, які складаються з 2-3 окремих графенових площин. Ступінь гомогенності системи MoO_2/rGO є значно вищим порівняно з матеріалом MoO_2/C , та границі частинок MoO_2 на СЕМ зображеннях є розмитими внаслідок адгезії вуглецевих фрагментів. Водночас на зображеннях спостерігаються вуглецеві агломерати розмірами близько 100-150 нм (рис.4.4, в).

Дослідження морфології поверхні синтезованих матеріалів здійснювалося методом низькотемпературної адсорбції азоту. Відмінності в отриманих ізотермах адсорбції - десорбції (рис.4.5) є наслідком характерних особливостей пористої структури отриманих гідротермальним методом матеріалів – як чистого MoO_2 , так композитів на його основі. Додатково було отримано ізотерму мікропористого вуглецевого матеріалу, застосованого при отриманні системи MoO_2/C . Ізотерму адсорбції для MoO_2 без вуглецевої складової можна поставити у відповідність з типом V за класифікацією IUPAC [162], що передбачає присутність мезопор за умови слабкої взаємодії між адсорбатом та адсорбентом. Про полімолекулярну адсорбцію свідчить присутність на ізотермі петлі гістерезису, причому розбіжність між вітками адсорбції і десорбції при низьких значеннях відносних тисків (відому ще як гістерезис низького тиску) можна пояснити необоротною локалізацією адсорбату на поверхні адсорбенту в порах, з розмірами близькими до середнього діаметру молекул азоту [163]. Для випадку системи MoO_2/rGO характерний вигляд ізотерм адсорбції-десорбції, близький до типу IV за класифікацією IUPAC, свідчить про оборотну полімолекулярну адсорбцію азоту в мезопорах. Ізотерми отримані для системи MoO_2/C володіють параметрами, які поєднують характеристики ізотерм I та V типів, що може бути свідченням наявності в матеріалі як мезо-, так і мікропор. Відповідно до результатів роботи [164] було проведено аналіз отриманих даних щодо переважаючої

форми пор. Розрахунки показують, що для випадку MoO_2 без вуглецевої складової найбільш імовірним є присутність відкритих пор, діаметр яких зменшується з віддаленням від входу на поверхні частинки (тип С відповідно до класифікації [165]). Для випадку матеріалу MoO_2/rGO характерна наявність щілиноподібних пор між поверхнями, що логічно для композитного матеріалу з присутністю графенової складової. Класифікація пор за формою для системи MoO_2/C , об'єднуючи характеристики А та С типів, є комплексною і передбачає наявність циліндричних та, ймовірно, конусоподібних пор.

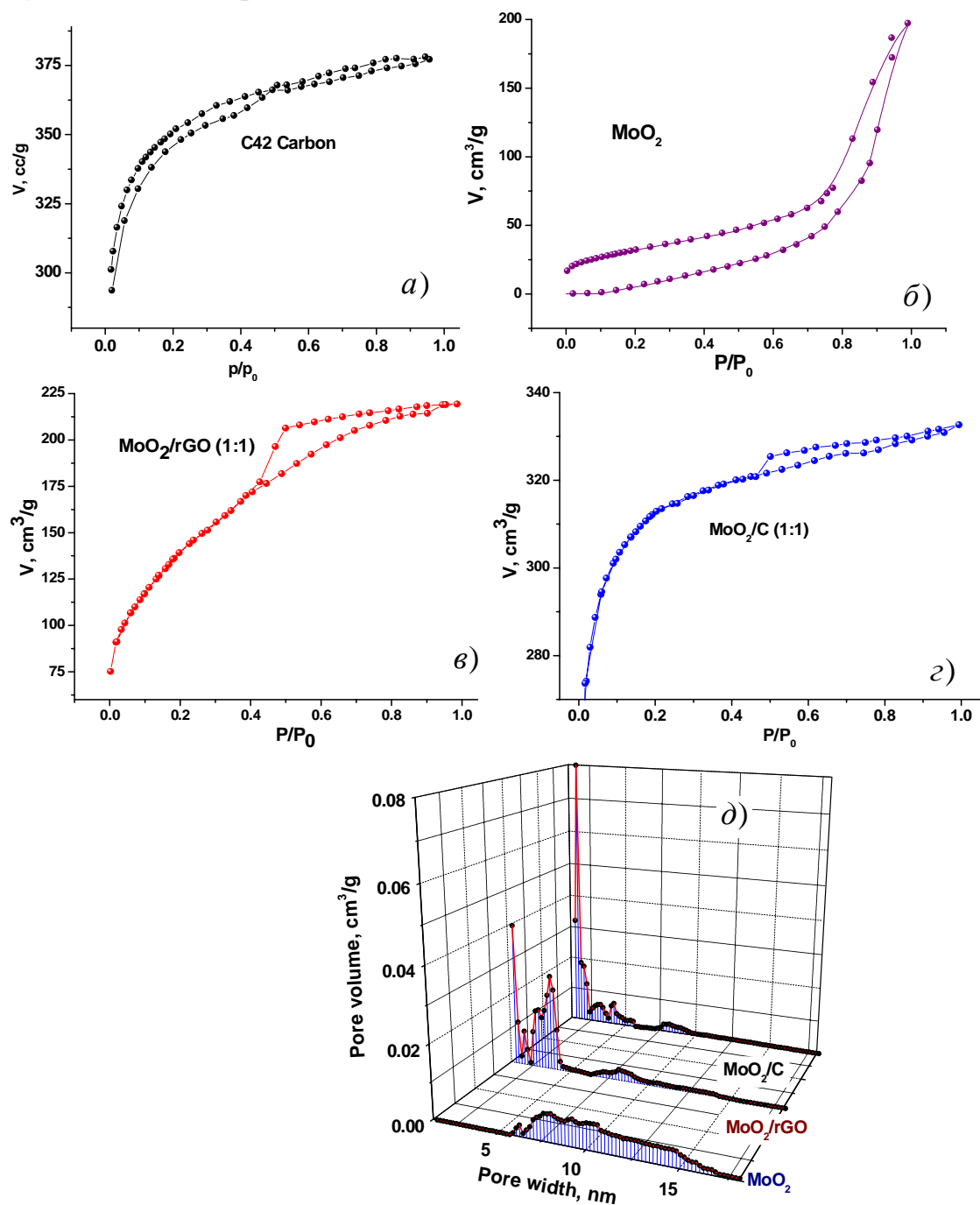


Рис. 4.5. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (77 К) та розподіли пор за розмірами для матеріалів MoO_2 , MoO_2/rGO та MoO_2/C

Для всіх синтезованих зразків розрахунок розподілу пор за розмірами здійснювався зі застосуванням методу DFT [166] (рис. 4.5, д). Відповідно до отриманих результатів матеріал MoO_2 володіє мезопористою структурою при наявності пор з діаметрами в діапазоні 7-20 нм. Для системи MoO_2/rGO чітко розділяються вклади в розподіл пор за розмірами графенової та оксидної компонент. Вуглецева складова композитного матеріалу характеризується наявністю як мікро- так і мезопор, причому максимальною ймовірністю формування володіють пори з діаметрами близько 1,45 та 3,25 нм. Зафіксовано звуження діапазону розподілу пор для оксидної компоненти композитного матеріалу MoO_2/rGO порівняно з MoO_2 без вуглецевої складової (рис.4.5, д). Отриманий результат є наслідком заповнення проміжків між окремими частинками MoO_2 фрагментами пакетів відновленого оксиду графену. Аналогічна трансформація розподілу пор за розмірами зі звуженням області, яку можна поставити у відповідність з властивостями оксидної складової, спостерігається для випадку матеріалу MoO_2/C , причому тут ефект заповнення проміжків між окремими частинками діоксиду молібдену проявляється відносно різкіше. Для системи MoO_2/C відносний вміст мікропор з розмірами меншими за 2 нм становить 48%, що значно перевищує характеристики системи MoO_2/rGO , для якої цей параметр становить 19%.

Зміни провідності синтезованих матеріалів в діапазоні частот 0,01-100 кГц досліджувалися зі застосуванням методу імпедансної спектроскопії (спектрометр Autolab PGSTAT12/FRA-2). Формування зразків проходило шляхом пресування (прес П-10, 60 кН) циліндрів з висотою 0,3 см та площею перерізу $2,54 \text{ см}^2$. Для мінімізації ймовірності доокиснення діоксиду молібдену до MoO_3 , зважаючи на нанокристалічну морфологію матеріалів, при вивченні температурної залежності імпедансу, дослідження здійснювалися у температурному інтервалі 25-200°C у термостатичних умовах. Точність контролю температури становила не менше як $\pm 1 \text{ К}$. Частотні залежності питомої провідності для MoO_2 , отримані в температурному діапазоні 25-200°C, та температурні залежності провідності при деяких вибраних частотах наведено на рис. 4.6.

Основним механізмом провідності MoO_2 є перколяційний транспорт носіїв струму (електронів) між локалізованими електронними станами. Для випадку змінного за величиною та орієнтацією електричного поля параметри переносу носіїв струму мають релаксаційний характер та залежать від співвідношення характерних (найімовірніших) частот перескоків та частоти зміни зовнішнього вимушуючого електричного поля.

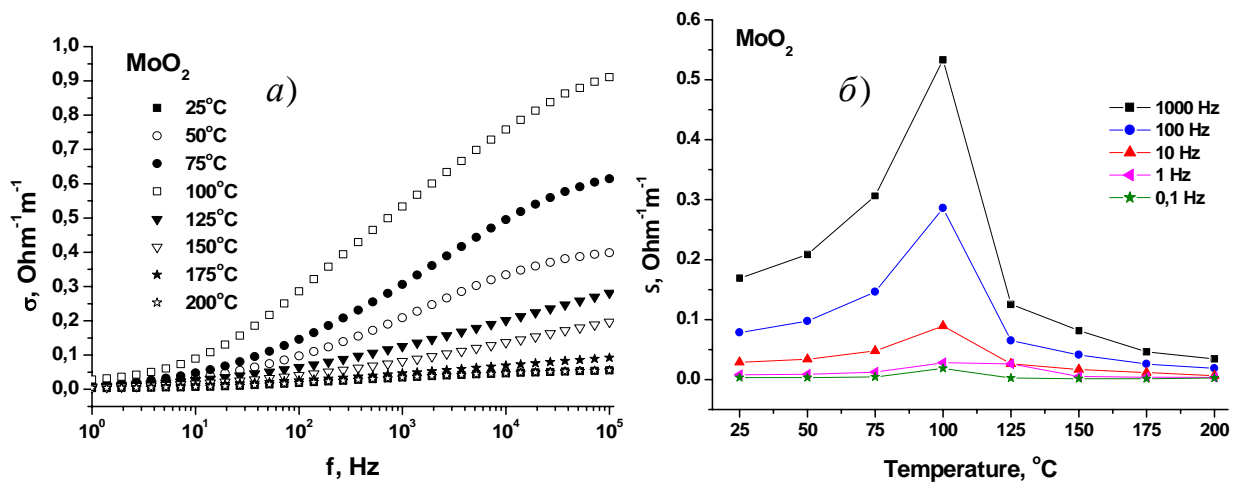


Рис. 4.6. Частотні (а) та температурні (б) залежності дійсної частини питомої провідності для нанокристалічного MoO_2

За цих умов при частотах зовнішнього поля менших певної критичної частоти ω_H провідність матеріалу обмежуватиметься накопиченням зарядів на границях розділу між окремими кристалітами. При цьому очікується виконання емпіричного рівняння Джоншера, застосування якого стає можливим за умови реалізації недебаївських механізмів переносу носіїв струму в розупорядкованих слабокристалічних матеріалах. Передбачається, зокрема, фононно-контрольований перколяційний транспорт електронів у неупорядкованому потенціальному полі наноструктурованих ультрадисперсних систем. У цьому випадку для частотних залежностей дійсної частини питомої провідності $\sigma(\omega)$ виконується співвідношення [167]: $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^n \right]$, де σ_{dc} – частотно-незалежна провідність за умови постійного струму, ω_h – характеристична частота перколяційного транспорту носіїв заряду, n – параметр, що описує міжчастинкову взаємодію і є мірою відхилення системи від властивостей, очікуваних згідно моделі Дебая, $0 < n < 1$. На емпіричних залежностях $\sigma(\omega)$, отриманих для системи MoO_2 при температурах 20-200°C, можна виділити дві області – низькочастотну та високочастотну з перегином в околі частоти електричного поля близько 100 Гц. Для низькочастотної компоненти спостерігається порівняно вища швидкість збільшення провідності, яка очікувано реалізується електронним транспортом по міжзеренних границях, в той час, як при вищих частотах основний вклад створюватиме перенесення електронів в об’ємі кристалітів. Рівняння Джоншера було перетворене до вигляду: $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^k \right]$ ($k = n$ при $\omega < \omega_h$ і $k = m$ при $\omega > \omega_h$), причому в цьому випадку параметри n і m описуватимуть процеси зарядового транспорту в різних частотних інтервалах. Для встановлення

параметрів електронного переносу в MoO_2 використовується методичний підхід викладений в [168], який полягає у визначенні кутових коефіцієнтів нахилу прямолінійних ділянок, що виділяються на експериментальних кривих $\ln(\sigma)=f(\ln(\omega))$. Результати процедур лінеаризації залежностей $\ln(\sigma)=f(\ln(\omega))$ для різних температур наведено на рис. 4.7.

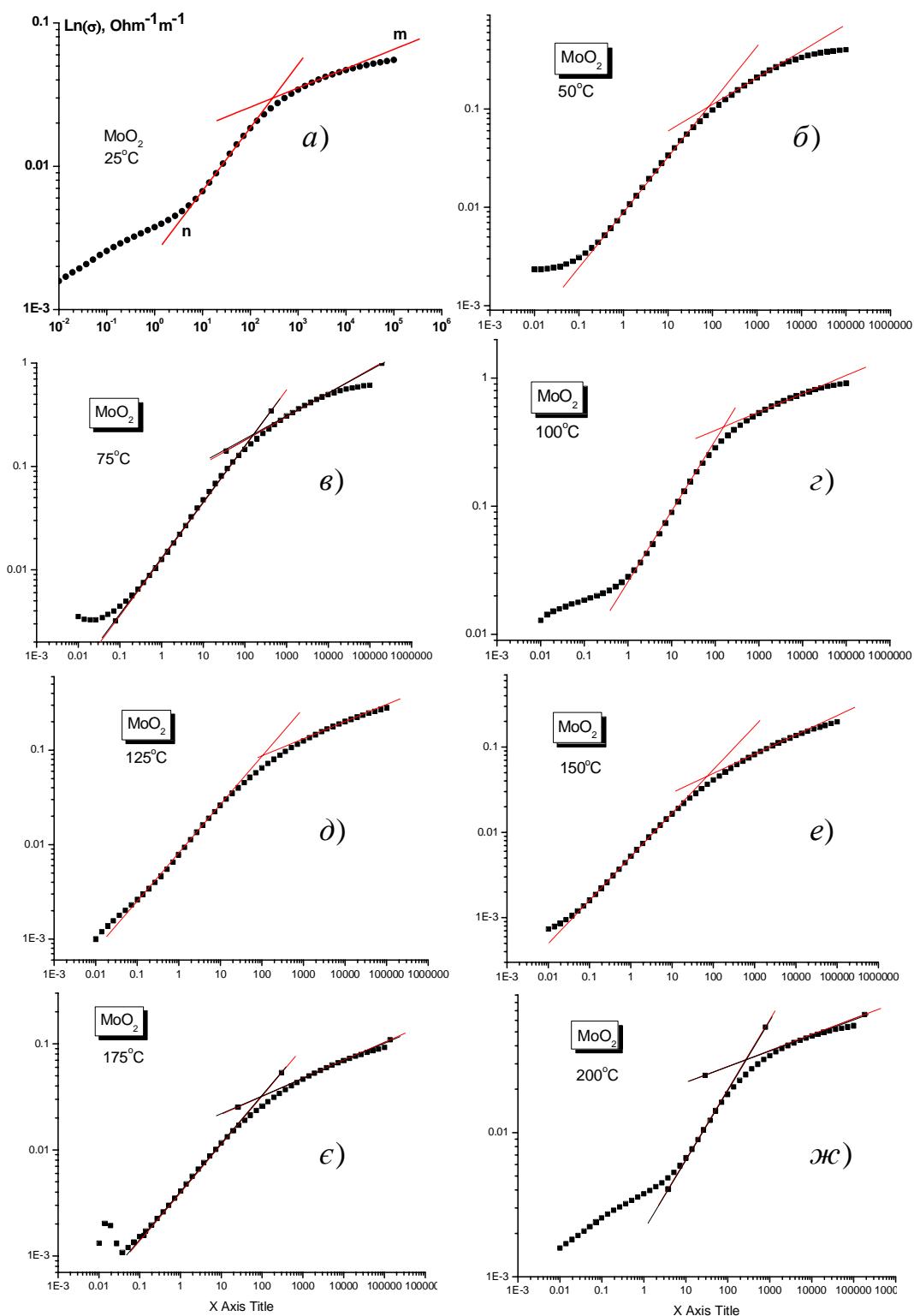


Рис. 4.7. Залежності $\ln(\sigma_{ac})=f(\ln(\omega))$ для MoO_2 без вуглецевої компоненти та результати їх лінеаризації для діапазону температур 25-200°C

Отримані результати процедури фітінгу представлено на рис.4.8, а та б . Аналіз показує, що характеристичні параметри n та m для системи MoO_2 варіюють в діапазонах 0,46-0,55 і 0,11-0,27 відповідно. Хід температурних залежностей для обох показників є близьким при температурах вищих за 100-125 $^{\circ}\text{C}$ при умові систематичного спаду провідності.

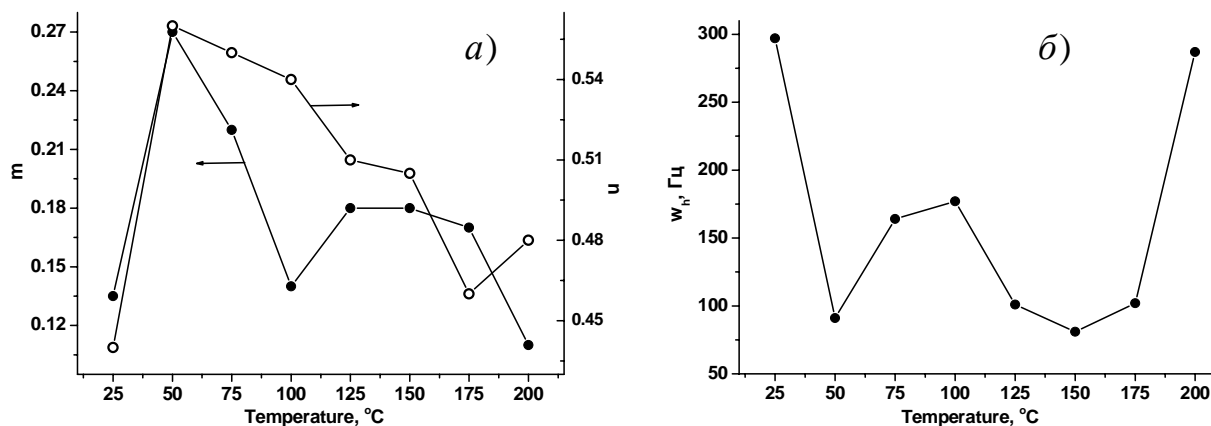


Рис. 4.8. Температурні залежності показників n та m (а) і характеристичної частоти зміни характеру провідності ω_h (б) для отриманого гідротермальним методом матеріалу MoO_2

Спостережувані при нижчих температурах відмінності визначаються вкладом протонної провідності, зумовленим присутністю впливу в порах матеріалу сорбованих молекул води за участі адсорбованих на поверхні гідроксильних груп. Частота ω_h , що відповідає зміні типу електропровідності нелінійно змінюється з ростом температури, набуваючи в досліджуваному інтервалі температур двох мінімумів в околі 50 та 150 $^{\circ}\text{C}$. При подальшому збільшенні температури спостерігається різке зростання частоти ω_h (рис.4.8, б). Збільшення частоти електричного поля викликає ріст різниці між вкладом різних механізмів в загальну провідність матеріалу MoO_2 . Аналіз залежності $\ln(\sigma_{ac})=f(1/T)$ (рис.4.9) дозволив розрахувати енергію активації складової провідності,

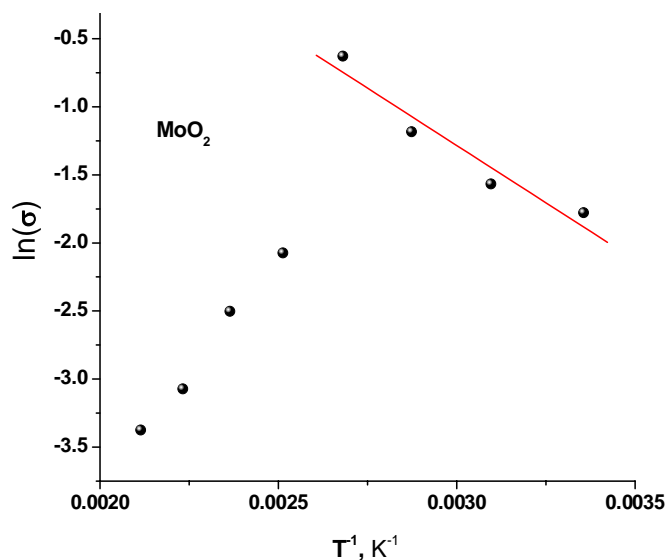


Рис.4.9. Побудова Ареніуса для температурної залежності електропровідності системи MoO_2 без вуглецевої компоненти .

зумовленої транспортом носіїв заряду по міжкристалітних границях для матеріалу MoO_2 . Як показують розрахунки, значення енергії активації провідності для цього матеріалу дорівнює $(0,146 \pm 0,015)$ еВ. Як вже згадувалося, моноклінний MoO_2 володіє електронним типом провідності [169], що передбачає зменшення величини питомої електропровідності при збільшенні температури [170]. Такий тип температурної залежності провідності характерний для гідротермально отриманого MoO_2 при температурі вищій за $100\text{-}125^\circ\text{C}$ (рис.4.10, а).

Залежності питомої електропровідності композитного матеріалу MoO_2/rGO від температури, побудовані для декількох частот (рис.4.10, б.) є ідентичними, що передбачає незалежність σ_{ac} від параметрів вимушуючого електричного поля.

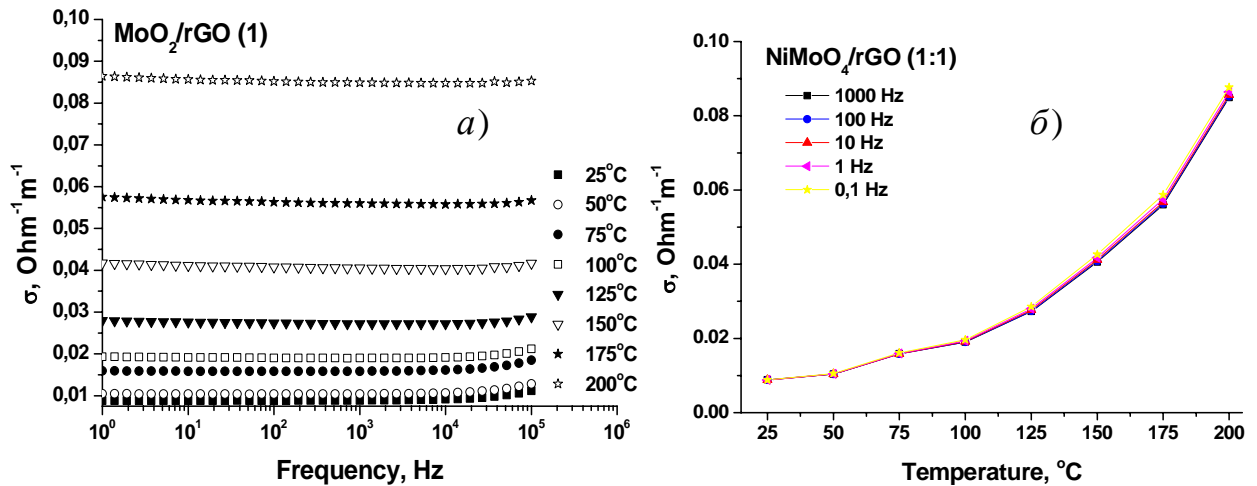


Рис. 4.10. Спектри питомої електропровідності (а) та температурна залежність величин питомої провідності на обраних частотах вимушуючого зовнішнього електричного поля (б) для матеріалу MoO_2/rGO

Як показує аналіз частотно-температурних залежностей питомої електропровідності системи MoO_2/rGO (рис.4.11), ріст температури вимірювання призводить до систематичних змін спектральної характеристики провідності. Зокрема, хід емпіричної залежності $\sigma(\omega)$ при 25°C є типовим для структурно розупорядкованих напівпровідникових систем – для низькочастотної області спостерігається поступове зростання величини питомої провідності з різким збільшенням швидкості росту у високочастотній частині спектру (рис.4.11, а). Водночас, ріст температури ініціює поступове збільшення вкладу низькочастотної складової провідності, який при температурах більших за 125°C стає домінуючим.

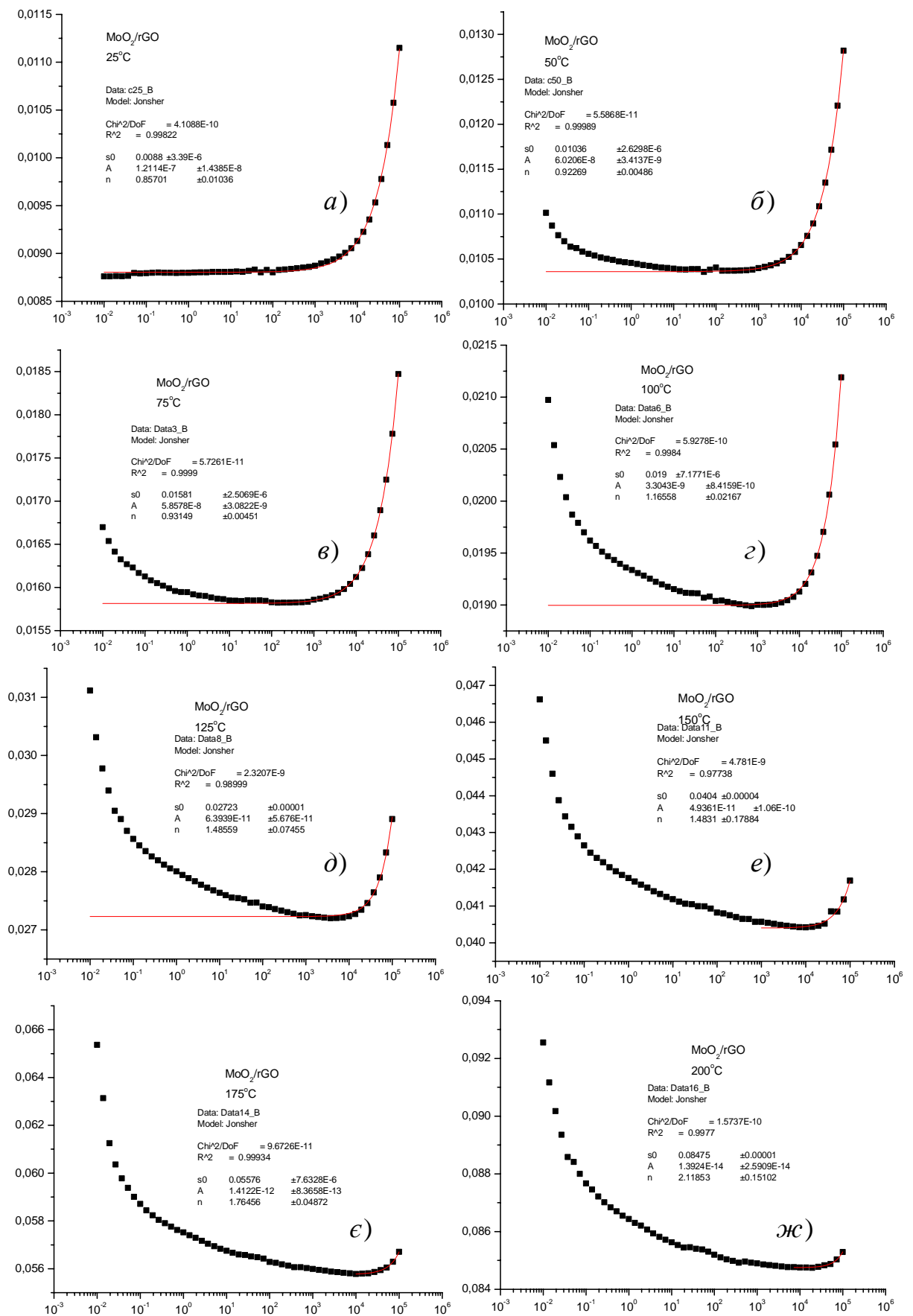


Рис.4.11. Спектральні залежності питомої провідності системи $\text{MoO}_2 / \text{rGO}$, отримані температурному діапазоні 25-200°C; суцільними лініями показано результати процедури фітінгу високочастотної області

Спостережувані ефекти можна пояснити наявністю в матеріалі MoO_2/rGO графенової компоненти, яка володіє напівпровідниковими властивостями за умови різко вираженої залежності електропровідності від температури саме для області низьких частот. Присутність в матеріалі двох складових з різним типом температурної залежності електропровідності чітко спостерігається на залежностях $\sigma(\omega)$ – електропровідність графенової компоненти збільшується зі зменшенням частоти, тоді як оксидна компонента має протилежні характеристики – збільшення температури, при якій вимірюється електропровідність, викликає поступове зменшення її відносного вкладу у загальну провідність. Для випадку температури зйомки 200°C стає абсолютно переважаючим вклад графенової складової композиту. Аналіз спектрів провідності дозволив виокремити складову, відповідальну за перенесення носіїв заряду по міжзеренних границях. Аналогічно, як при дослідженні зразків чистого MoO_2 з застосуванням рівняння Джоншера: $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$ було проаналізовано залежності провідності композиту MoO_2/rGO і показано, що параметр σ_{dc} (провідність при постійному струмі) систематично росте зі збільшенням температури експерименту (рис. 4.12, а).

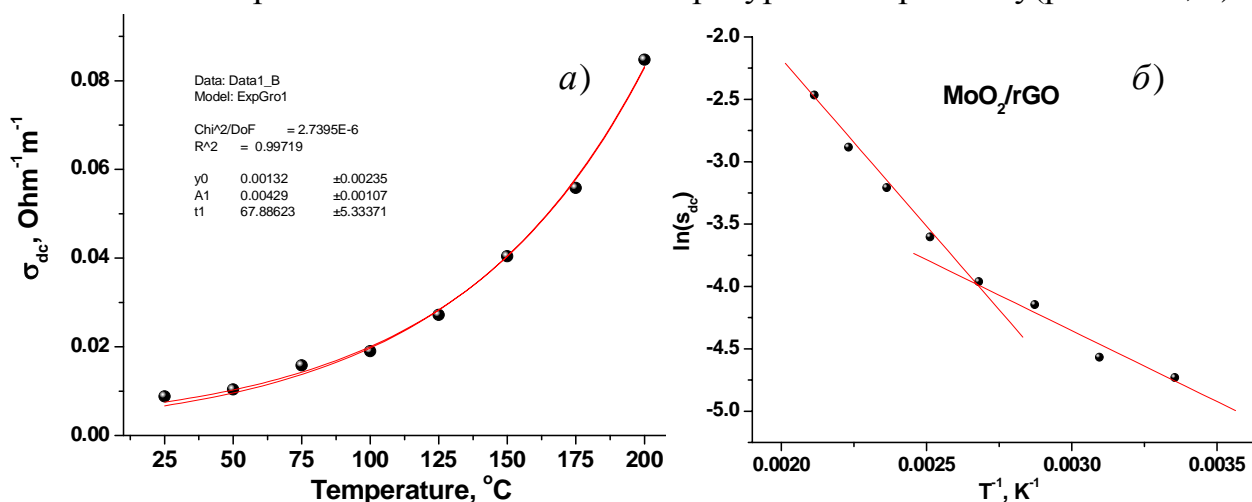


Рис. 4.12. Залежність провідності постійного струму (значення розраховане за результатами апроксимації рівнянням Джоншера високочастотної ділянки спектру провідності) від температури (а) та побудова Ареніуса для системи MoO_2/rGO (б)

Аналіз температурної залежності провідності при постійному струмі для матеріалу MoO_2/rGO , з використанням формалізму Ареніуса до отриманих даних, дозволив визначити параметри процесу транспорту зарядів в оксидній складовій композиту (рис. 4.12, б). Як показують розрахунки, в матеріалі присутні дві складові електропровідності з характеристичними енергіями активації $0,10 \pm 0,01$ eV та $0,23 \pm 0,01$ eV відповідно.

Аналогічний підхід було використано для аналізу електропровідності графенової компоненти, причому в цьому випадку беручи до уваги систематичний характер емпіричної залежності електропровідності та величину похибки реєстрації на рівні 3-4 %, при розрахунках було використано значення питомої електропровідності, отримане при мінімальній експериментально використаній частоті збуджуючого сигналу – 0,01 Гц (рис.4.13, а).

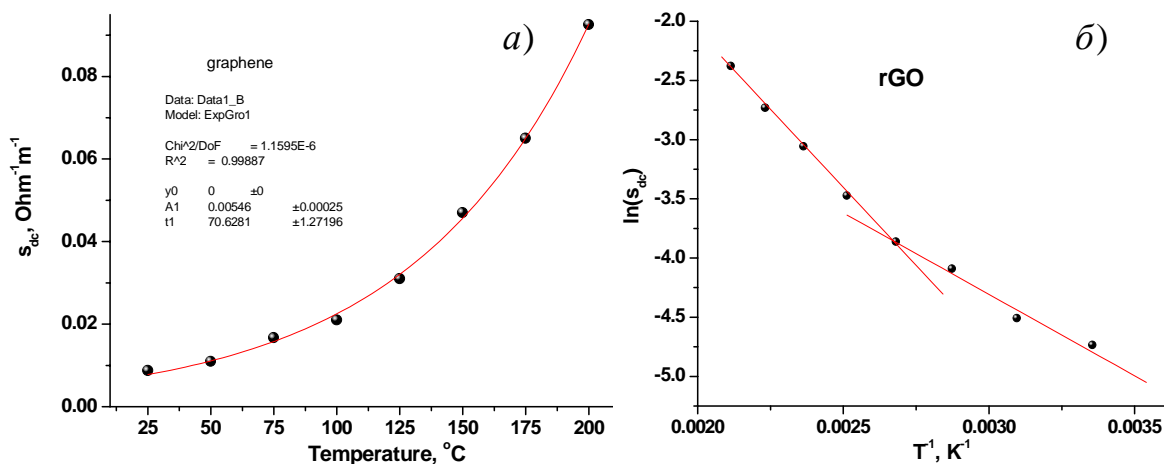


Рис. 4.13. Залежність значень електропровідності, зафіксованих при мінімальній з застосованих частот (0,01 Гц) від температури (а) та відповідна побудова Ареніуса для системи MoO_2/rGO (б)

Використання формалізму Ареніуса (рис.4.13, б) до результатів, отриманих для випадку графенової складової, дозволило отримати інформацію про транспорт носіїв заряду у вуглецевій компоненті композиту. Як показують розрахунки, тут також присутні дві складові провідності, для яких значення енергій активації електропровідності складають $0,12 \pm 0,01$ eV і $0,23 \pm 0,01$ eV. Ці значення дуже близькі до параметрів, розрахованих для оксидної складової композиту. Отриманий результат можна інтрепретувати, як наслідок транспорту носіїв струму по межах розділу частинок MoO_2 та фрагментів частинок відновленого оксиду графену, тобто домінуючою є міграція електронів в приповерхневих областях частинок компонент композиту.

Перевірка цієї гіпотези передбачала отримання ще однієї композитної системи $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$, стіттезованої за аналогічних експериментальних умов при відносному вмісті графенової компоненти збільшеному удвічі. На дифрактограмах цього матеріалу спостерігаються рефлекси, що відповідають площинам (211) і (312) і є характерними для моноклінної структури діоксиду молібдену (рис.4.14, а). Збільшення повної ширини на половині висоти для усіх дифракційних піків однозначно пояснюється диспергацією оксидної складової та зменшенням середніх розмірів кристалітів. Відповідно до

результатів апроксимації кутової залежності інтенсивності рефлексу (312) функцією Лоренца (рис.4.14, б), повна ширина на половині висоти (FWHM) для матеріалу $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$ збільшується приблизно на 15 % (з $1,39^\circ$ до $1,60^\circ$ градусів) порівнянно з системою MoO_2/rGO , що передбачає зменшення середніх розмірів областей когерентного розсіювання з 6,0 до 5,2 нм, відповідно. Можна також зауважити ріст ширини дифракційного рефлексу (002) для графенової складової композиту (рис.4.14, в). Значення повної ширини на половині висоти для цього рефлексу збільшується з $4,84^\circ$ до $6,06^\circ$, що передбачає зменшення середніх розмірів областей когерентного розсіювання частинок відновленого оксиду графену з 18 до 14 нм.

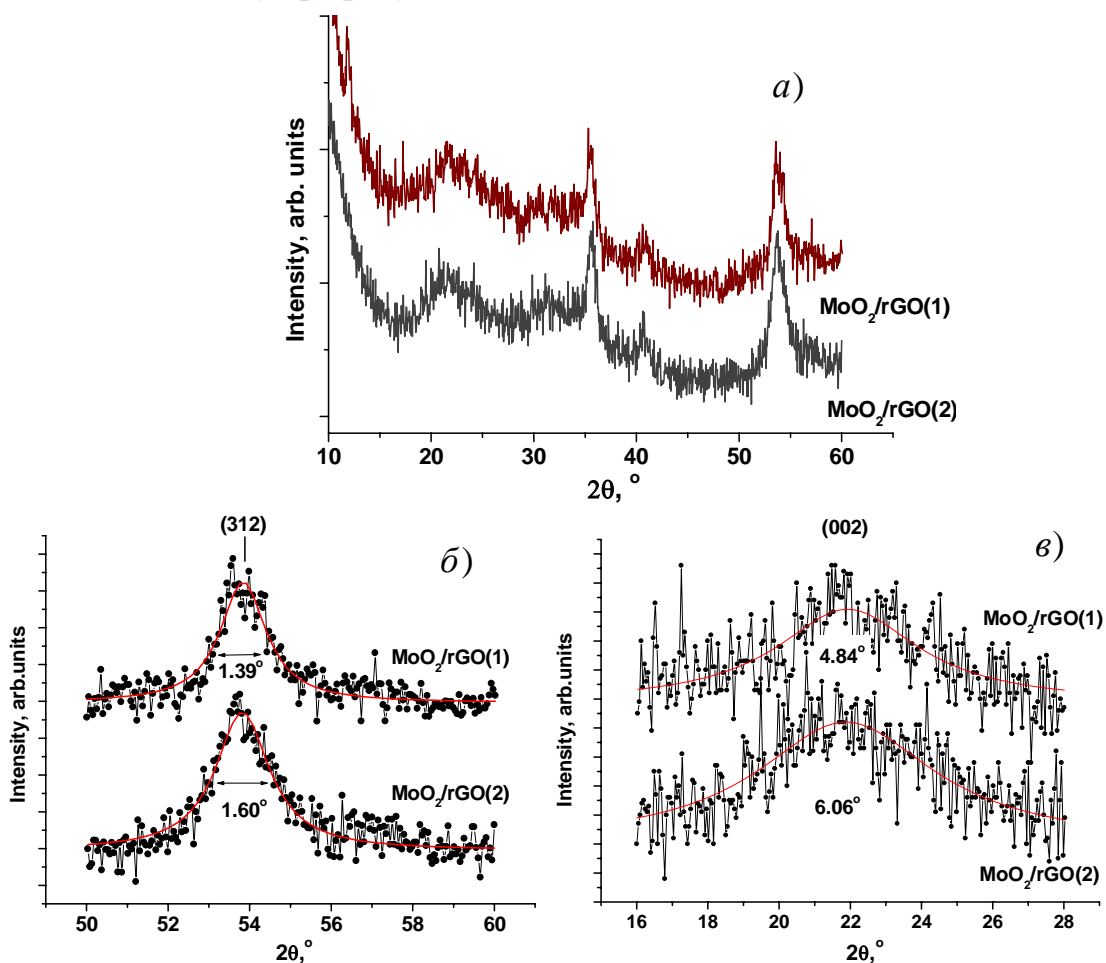


Рис.4.14. Рентгенівські дифрактограми композитів матеріалів $\text{MoO}_2/\text{rGO}(1)$ і $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$ (а), а також результати апроксимації рефлексів (312) для оксидної компоненти (б) і (002) для графенової компоненти композиту (в)

Прямі спостереження морфології поверхні матеріалу $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$ методом СЕМ (рис.4.15) загалом підтверджують висновки про зменшення середніх розмірів частинок матеріалу зі збільшенням відносного вмісту відновленого оксиду графену в композиті.

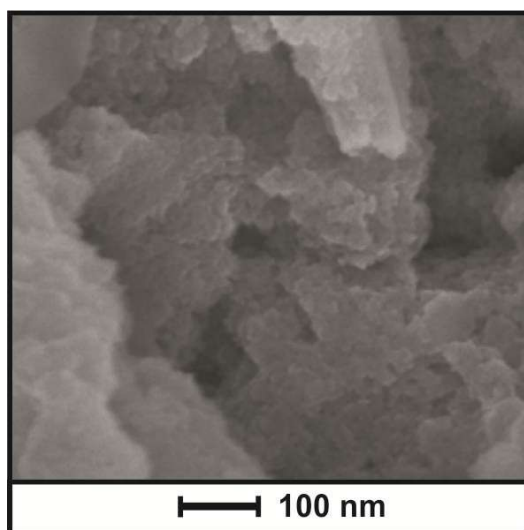


Рис. 4.15. СЕМ зображення матеріалу системи $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$

Спектральні залежності питомої провідності отримані для випадку системи $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$ в температурному інтервалі $25\text{-}200^\circ\text{C}$ наведено на рис.4.16. Спостерігається чітка тенденція до збільшення величини питомої електропровідності з ростом температури експерименту.

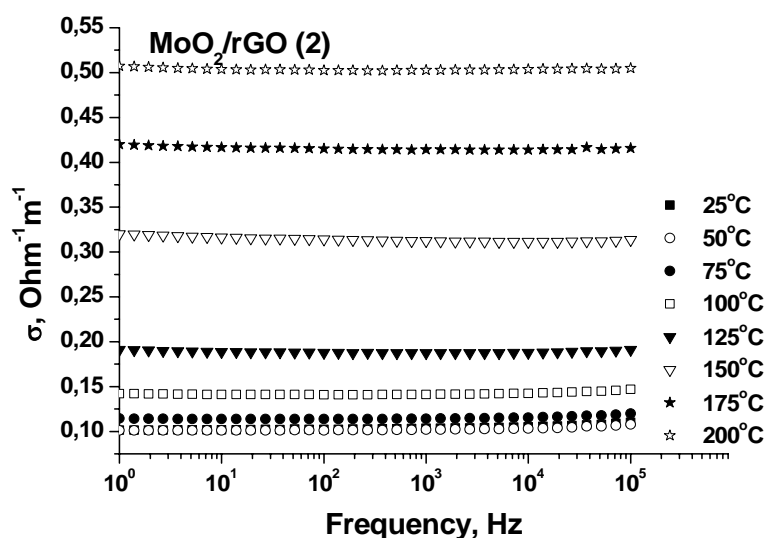


Рис. 4.16. Спектри дійсної частини питомої електропровідності (відношення мас оксидної та графенової компоненти становить 1:2), отримані в температурному інтервалі $25\text{-}200^\circ\text{C}$

Аналіз температурної еволюції спектрів електропровідності матеріалу $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$ виявив особливості, які до цього фіксувалися для системи MoO_2/rGO . Зокрема, спостерігаються систематичні зміни форми спектрів – поступове збільшення низькочастотної складової електропровідності та зниження вкладу складової на високих частотах (рис.4.17). Особливістю матеріалу $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$ можна вважати перехід до домінування низькочастотної складової при нижчих температурах, порівняно з матеріалом MoO_2/rGO .

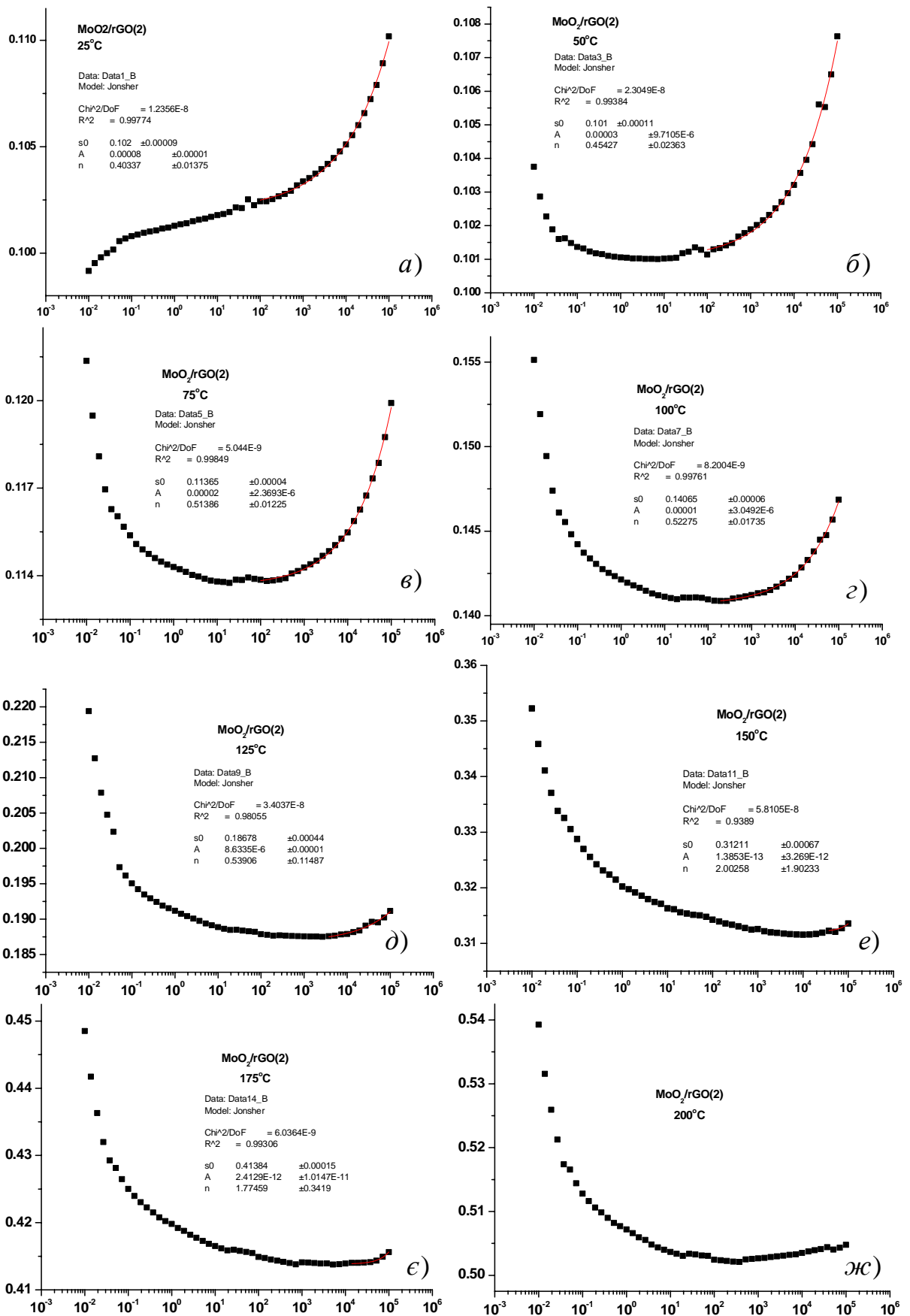


Рис. 4.17. Спектральні залежності питомої електропровідності системи MoO₂/rGO(2), отримані в температурному діапазоні 25-200°C, суцільними лініями показано результати фітінгу високочастотної області спектрів.

Для композиту з масовим відношенням компонент MoO_2 та rGO рівному 1:1 при температурі 100°C спостерігається паритет вкладів низько- та високочастотної складових електропровідності, в той час як для випадку системи з подвоєним масовим вмістом rGO при цій же температурі низькочастотна складова провідності є переважаючою. Отриманий результат однозначно свідчить про відповідність низькочастотній складовій провідності композиту та його графеновою компонентою. Здійснювалася апроксимація високочастотної складової спектру провідності рівнянням Джоншера. Температурна залежність значень провідності при постійному струмі, отриманих в результаті процедури фітінгу, предсталена на рис.4.18, а. Виявлено, що спостерігається монотонне збільшення цього параметра за законом близьким до експоненційного з ростом температури вимірювання провідності.

Формалізм Ареніуса знову було застосовано для аналізу температурної залежності параметру σ_{dc} , що описує незалежну від частоти високочастотну складову провідності матеріалу системи $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$ (рис.4.18, а). На залежності $\ln(\sigma_{dc})=f(T^{-1})$ було виділено дві лінійні ділянки (рис.4.18, б), що передбачає домінування на різних температурних інтервалах відмінних механізмів транспорту носіїв заряду з характеристичними величинами енергій активації провідності $0,05\pm 0,01$ eV та $0,23\pm 0,02$ eV. Таким чином, для композиту $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$ з подвоєним відносним масовим вмістом rGO , провідність на високих частотах як і для матеріалу MoO_2/rGO , характеризується наявністю двох складових. Значення енергії активації однієї з них змінюється в межах похибки вимірювання, тоді як для іншої зменшується приблизно в два рази.

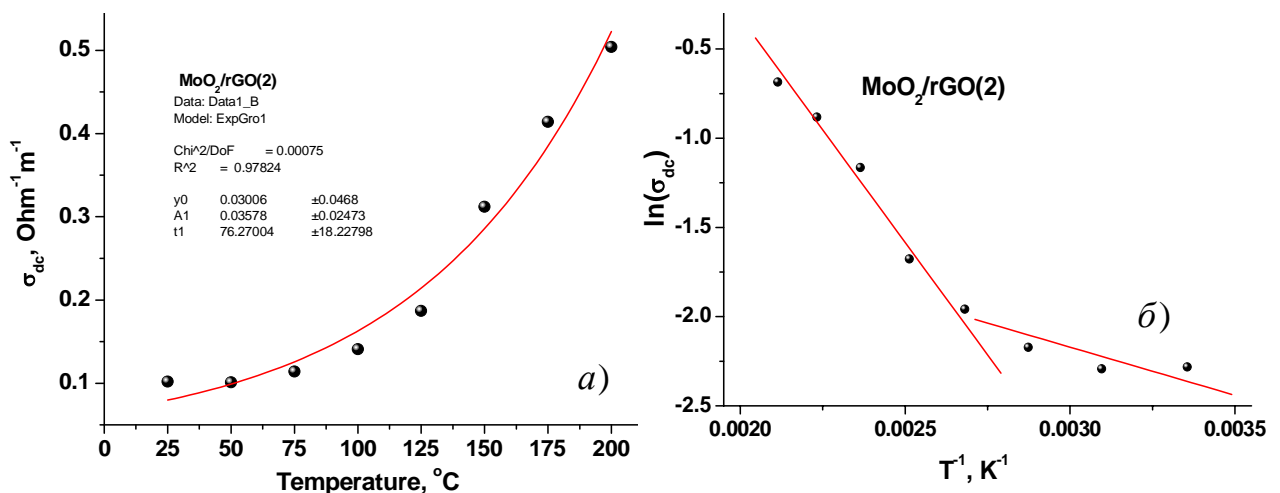


Рис. 4.18. Температурна залежність параметру σ_{dc} , визначеного при апроксимації рівнянням Джоншера високочастотної ділянки спектрів провідності (а) та побудови Ареніуса (б), розраховані для матеріалу $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$

Як і для випадку матеріалу MoO_2/rGO , здійснювався аналіз температурної залежності питомої електропровідності для композитного матеріалу $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$ для низьких частот, зокрема для мінімального експериментально застосованого значення частоти зміни зовнішнього електричного поля (0,01 Гц) (рис. 4.19, а). Порівняльний аналіз отриманих результатів показує, що температурні залежності параметру σ_{dc} близькі (рис. 4.18,а та рис.4.19,а) і в обох випадках описуються зростаючою експоненційною функцією. Параметр, що описує швидкість збільшення питомої провідності в області низьких частот є дещо вищим, в порівнянні з аналогічним показником для високочастотної області – $(90\pm 23)^\circ\text{C}$ та $(76\pm 18)^\circ\text{C}$, відповідно, проте загалом вони лежать в межах похибки.

Існування двох окремих стадій зміни електропровідності з домінуванням різних механізмів в температурних інтервалах $25\text{-}125^\circ\text{C}$ та $150\text{-}200^\circ\text{C}$ чітко проявляється. Розраховані на основі наближення Ареніуса (рис.4.19, б) величини енергій активації електропровідності для цих складових дорівнюють $0,05\pm 0,01\text{ eV}$ та $0,18\pm 0,02\text{ eV}$. Здійснюючи порівняльний аналіз температурних залежностей електропровідності матеріалів MoO_2/rGO та $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$ можна зробити однозначний висновок про переважаючий вплив провідностей оксидної та графенової компонент відповідно на високих та низьких частотах.

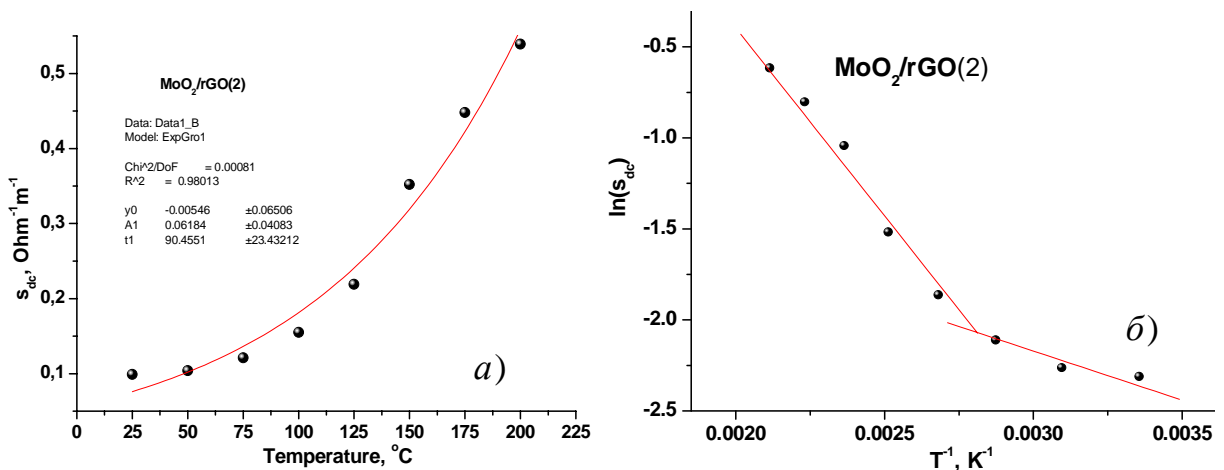


Рис. 4.19. Температурна залежність провідності постійного струму та побудова Ареніуса для матеріалу $\text{MoO}_2/\text{rGO}(2)$

Співставляючи результати отримані методами рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії, низькотемпературної адсорбції азоту та імпедансної спектроскопії було побудовано модель формування композитного матеріалу на основі діоксиду молібдену та вуглецевого наноматеріалу (рис.4.20).

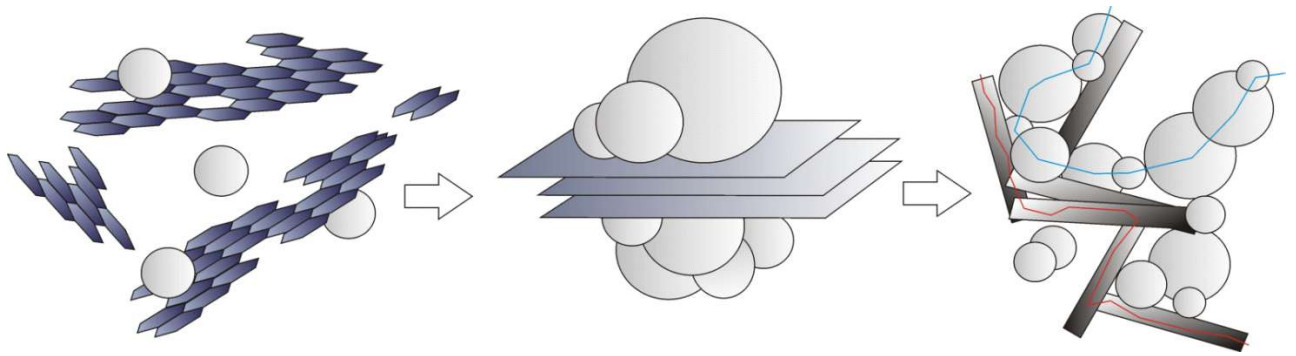


Рис. 4.20. Модель формування матеріалу MoO_2/rGO при гідротермальній синтезі та ймовірні шляхи електронного транспорту в оксидній та графеновій компонентах композитного матеріалу

Для випадку синтезу системи MoO_2/rGO гідротермальним методом за умови наявності колоїдного розчину оксиду графену в реакційному середовищі, частинки GO стають центрами нуклеації фази діоксиду молібдену. При відновленні оксиду графену формуватимуться частинки rGO, товщиною 2-3 графенові площини та яких локалізуються наночастинки MoO_2 , розмірами одиниці нанометрів. При дегідратації матеріалу відбуватимуться процеси коалесценції та агломерації MoO_2 результатом яких і стає формування тримірного композитного матеріалу MoO_2/rGO . Цей матеріал представлятиме собою систему вкладених одна в одну тримірних сіток, сформованих з контактуючих між собою наночастинок MoO_2 (оксидна складова) та відновленого оксиду графену (графенова складова).

Реалізація такого підходу дає можливість узгодити експериментальні дані структурних та електрофізичних характеристик зразків композитної системи MoO_2/rGO . Дослідження електропровідності композиту на основі діоксиду молібдену та вуглецевого матеріалу було проведено аналогічно до аналізу системи MoO_2/rGO . Було зроблено порівняння залежності питомої провідності матеріалів від частоти з різними співвідношеннями оксидної та вуглецевої складової 1:1 та 1:2 (зразки MoO_2/C (1) та MoO_2/C (2) відповідно).

Методичні аспекти опрацювання системи MoO_2/rGO були використані й для аналізу електропровідності композиту $\text{MoO}_2 - \text{C}$. З порівняння залежностей питомої провідності матеріалів від частоти з різним масовим відношенням між вуглецевою та оксидною компонентами 1:1 та 1:2 (матеріали MoO_2/C (1) та MoO_2/C (2) відповідно). З рис.4.21, а та б видно, що отримані залежності мають подібний характер, особливістю яких є зменшення провідності у ділянці високих частот ($>10^4$ Гц), що пояснюється проявами скін-ефекту.

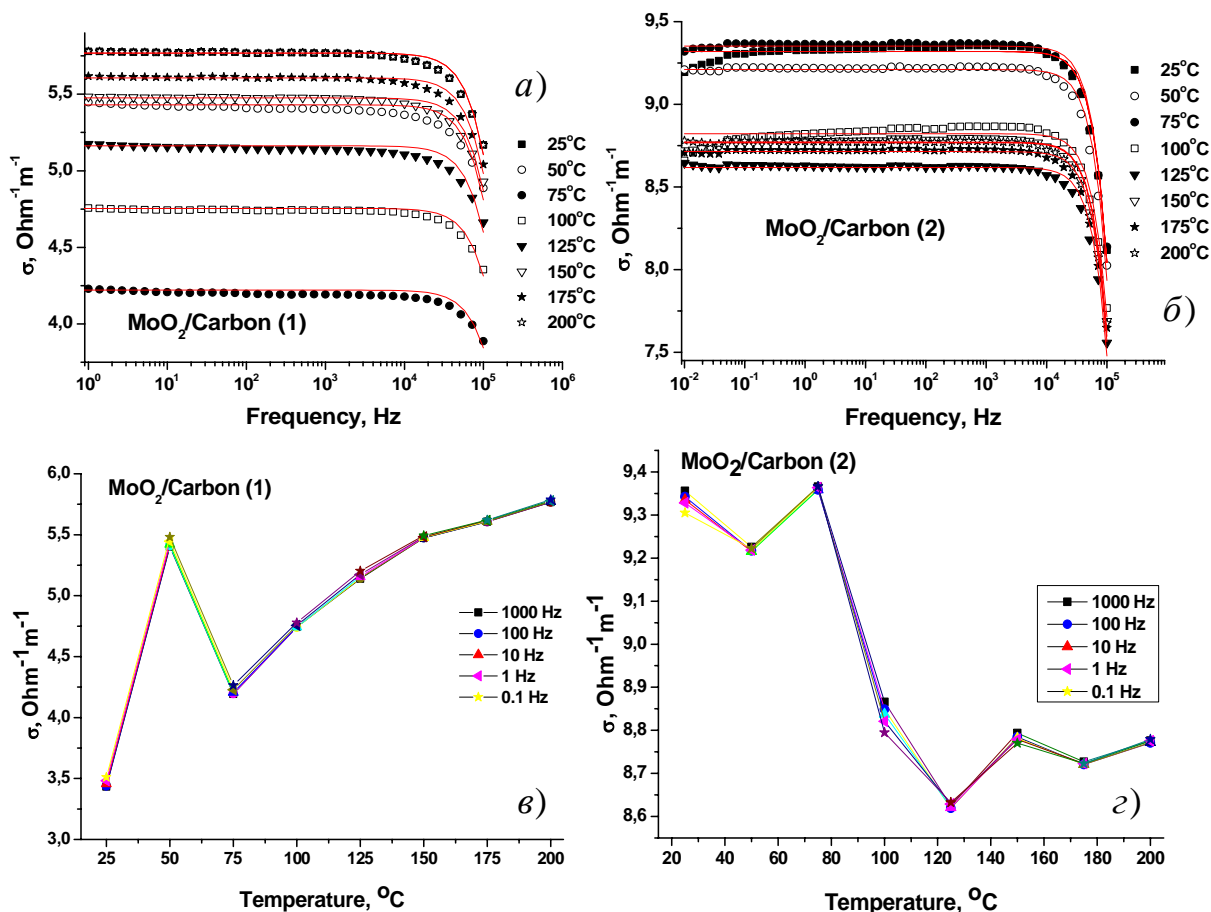


Рис. 4.21. Спектральні залежності питомої провідності (а, б) та температурна залежність значень питомої провідності для вибраних частот збуджуючого сигналу (в, г) для матеріалів MoO₂/C(1) і MoO₂/C(2), отримані в діапазоні температур 25-200°C.

Модель Друде-Сміта дозволяє описати частотну залежність питомої електропровідності $\sigma(\omega)$ завдяки припущенню ізотропного характеру розсіювання вільних електронів [171]. Для випадку нанорозмірних матеріалів

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1 - i\omega\tau} \left[1 + \sum_j \frac{c_j}{(1 - i\omega\tau)^j} \right], \text{ де } \tau \text{ – час релаксації провідності (час між двома}$$

послідовними актами розсіювання), σ_{dc} – провідність при постійному струмі, $\sigma_{dc} = \pi f^2 \tau$, f – плазмова частота, c_j – коефіцієнт, що описує напрям руху і

енергію носія заряду після j -ого зіткнення. При частоті $f \equiv \sqrt{\frac{e^2 N_e}{m^* \epsilon_0}}$ для

матеріалу відбувається зміна типу провідності від металічного до напівпровідникового. Змінне електричне поле викликає певні поляризаційні ефекти у вуглецевих частинках, що може спровокувати зсув плазмової частоти у сторону менших частот як результат резонансу Максвелла-Гарнета.

Зменшення часу релаксації провідності при частотах зовнішнього електричного поля, які перевищують плазмову частоту, призведе до зменшення енергії, що поле надає носіям заряду і буде визначати умови проходження їх через потенціальні бар'єри, роль яких відіграють міжчастинкові границі розділу матеріалу. Аналогічна залежність питомої електропровідності для матеріалу SnTe легovanого вісмутом була описана нами в роботі [172].

Перенесення носіїв заряду проходить у приповерхневих шарах частинок при високих частотах зміни збуджуючої напруги, і в результаті напруженість електричного поля експоненційно спадає із збільшенням глибини відповідно до вже використовуваної нами моделі Друде-Сміта: $\sigma(\omega, T) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + \omega^2 \tau^2(T)}$, де

σ_{dc} – провідність при постійному струмі, τ – середній час релаксації провідності (час між окремими послідовними актами розсіювання електрона у змінному електричному полі). В результаті апроксимації експериментальних кривих $\sigma(\omega)$ (рис. 4.21, а, б) отримано залежності параметрів $\sigma_{dc}(T)$ та $\tau(T)$ від температури (рис. 4.22). Для композиту MoO₂/C (1) крива $\sigma_{dc}(T)$ характеризується різким зменшенням на початковій ділянці збільшення температури з мінімальним значенням – 75 °C та наступним експоненційним збільшенням з очікуваним виходом на насичення при значеннях питомої провідності в околі 6 Ом⁻¹м⁻¹. Для матеріалу MoO₂/C (2) спостерігається незначна температурна залежність питомої провідності у діапазоні 25-75°C з наступним експоненційним зменшенням та з можливістю насичення при значенні питомої провідності біля значення 8,7 Ом⁻¹м⁻¹. Такий результат можна описати наступним чином. Для композиту MoO₂/C (1) збільшення температури призведе до збільшення дійсної складової опору карбонової компоненти з електронним характером провідності. Цей ефект і є причиною зменшення питомої провідності матеріалу на початку проведення експерименту. Наступне збільшення температури буде провокувати збільшення вкладу провідності оксидної компоненти. Для чистого діоксиду молібдену спостерігається систематичне зменшення провідності у температурному діапазоні 125-200 °C, проте можна припустити, що наявність високопровідної карбонової компоненти з частинками, які за розмірами є меншими, ніж кластери MoO₂ дозволяє сформуватися ефективним каналам провідності, через які перенесення носіїв струму може бути дуже ефективним.

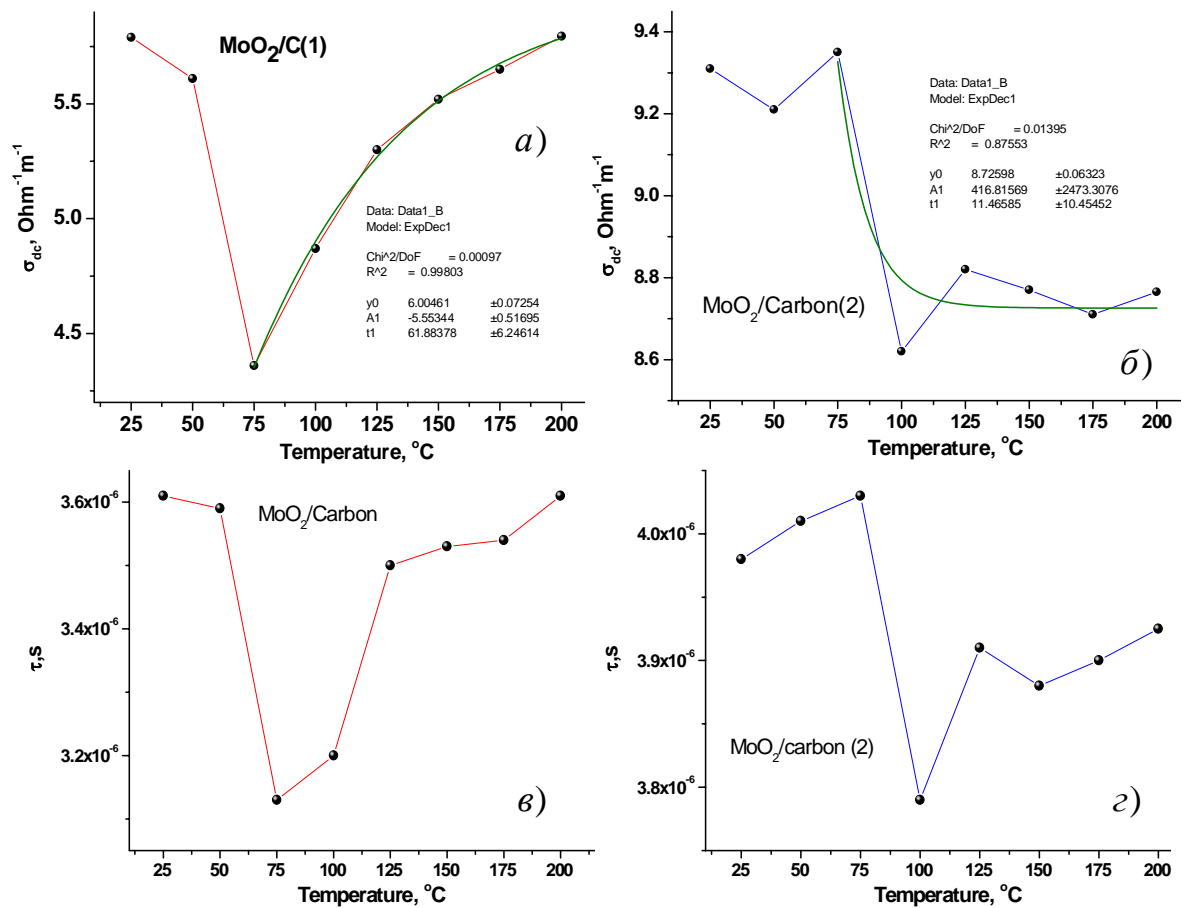


Рис. 4.22. Температурні залежності провідності при постійному струмі σ_{dc} та середнього часу між двома актами розсіювання τ для систем $\text{MoO}_2/\text{C}(1)$ і $\text{MoO}_2/\text{C}(2)$

На електрофізичні властивості композиту MoO_2/C впливають умови синтезу, при яких нуклеація оксидних наночастинок відбувається безпосередньо у реакційному середовищі, що має у своєму складі колоїдні частинки мезопористого вуглецю (рис.4.23 а, б).

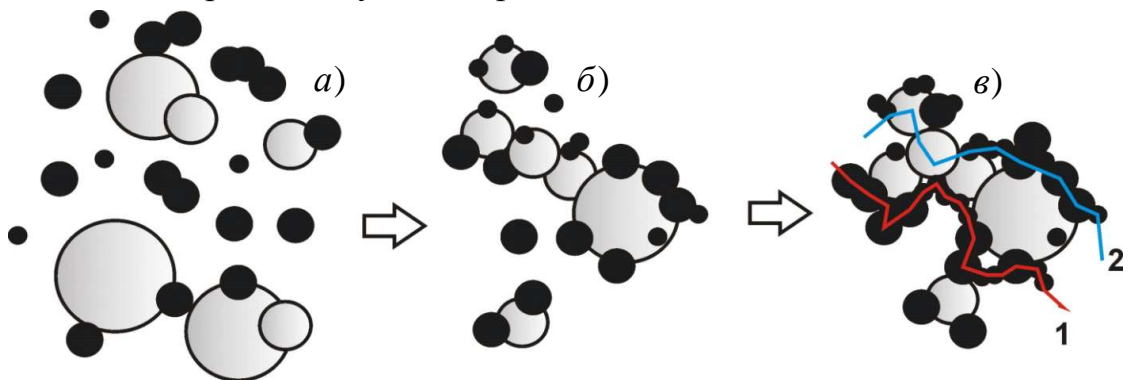


Рис. 4.23. Модель формування матеріалу MoO_2/C при гідротермальному синтезі (а,б) та ймовірні шляхи електронного транспорту в композиті (в)

Можна очікувати, що карбонові фрагменти не тільки покривають поверхню частинок MoO_2 , але й є складовими агломератів, які додатково будуть впливати на провідність матеріалу (рис. 4.23, в). У такій ситуації електрони можуть переміщуватися сформованими вуглецевими фрагментами (шлях 1, рис.4.23, в) каналами провідності, що ймовірніше при відносно низькій температурі (25-75°C), тоді як подальше зростання температури надасть можливість транспорту носіїв заряду між оксидними та вуглецевими частинками (шлях 2, рис.4.23, в). Збільшення відносного вмісту карбонової компоненти прогнозує зменшення ймовірності перколяції носіїв заряду через оксидні частинки та їх транспортування тільки по каналах вуглецевих частинок, що створюватиме металічний характер провідності та її зменшення при збільшенні температури. Температурна залежність провідності на постійному струмі, що описуються рівнянням Друде, підпорядковується закону Ареніуса: $\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$, де E_a – енергія активації процесу провідності [138]. Із отриманих вище залежностей $\sigma_{dc}(T)$ для композитів, було отримано залежності $\ln(\sigma_{dc}) = f(T^{-1})$ для систем з різним вмістом вуглецевої компоненти (рис. 4.24).

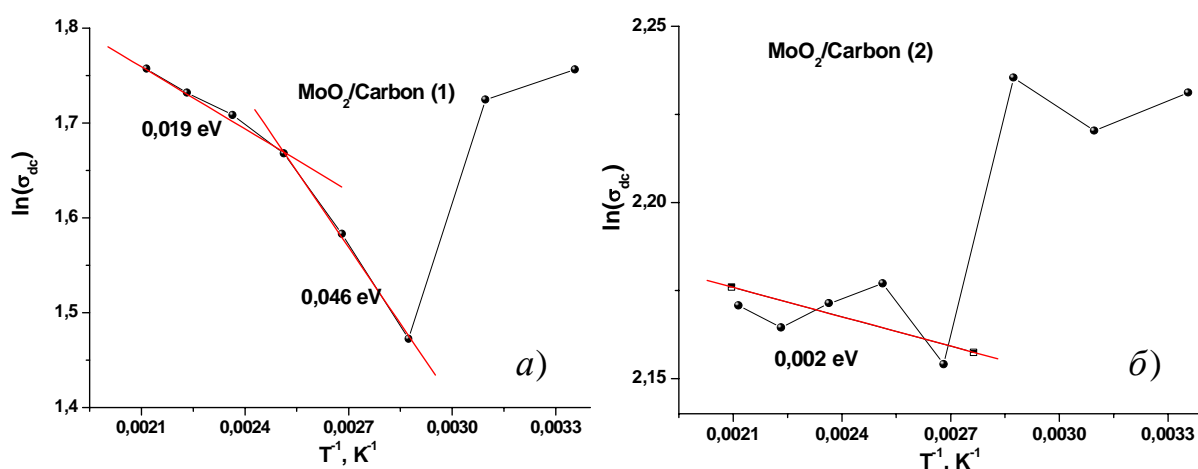


Рис. 4.24. Побудови Ареніуса для матеріалів $\text{MoO}_2/\text{Carbon(1)}$ і $\text{MoO}_2/\text{Carbon(2)}$

Встановлено, що матеріал MoO_2/C (1) може описуватися двома видами кінетичних процесів перенесення носіїв заряду з енергіями активації 0,046 та 0,019 eV. Водночас, збільшення відносного вмісту вуглецевої складової веде до різкого зменшення енергії активації провідності, що для зразка MoO_2/C (2) становить близько 0,002 eV.

4.3. Електродні матеріали гідридних суперконденсаторів на основі композитів MoO_2 /мезопористий вуглець та MoO_2 /відновлений оксид графену

Отримані матеріали, описані вище, тестувалися як основа електродної композиції для гібридних суперконденсаторів. Заряд/розрядні криві були отримані у потенціальному вікні від 0 до 0,4 В при гальваностатичних умовах циклювання та зміні величини сили струму у діапазоні $0,08 \text{ A g}^{-1}$ - $0,40 \text{ A g}^{-1}$ (рис.4.25).

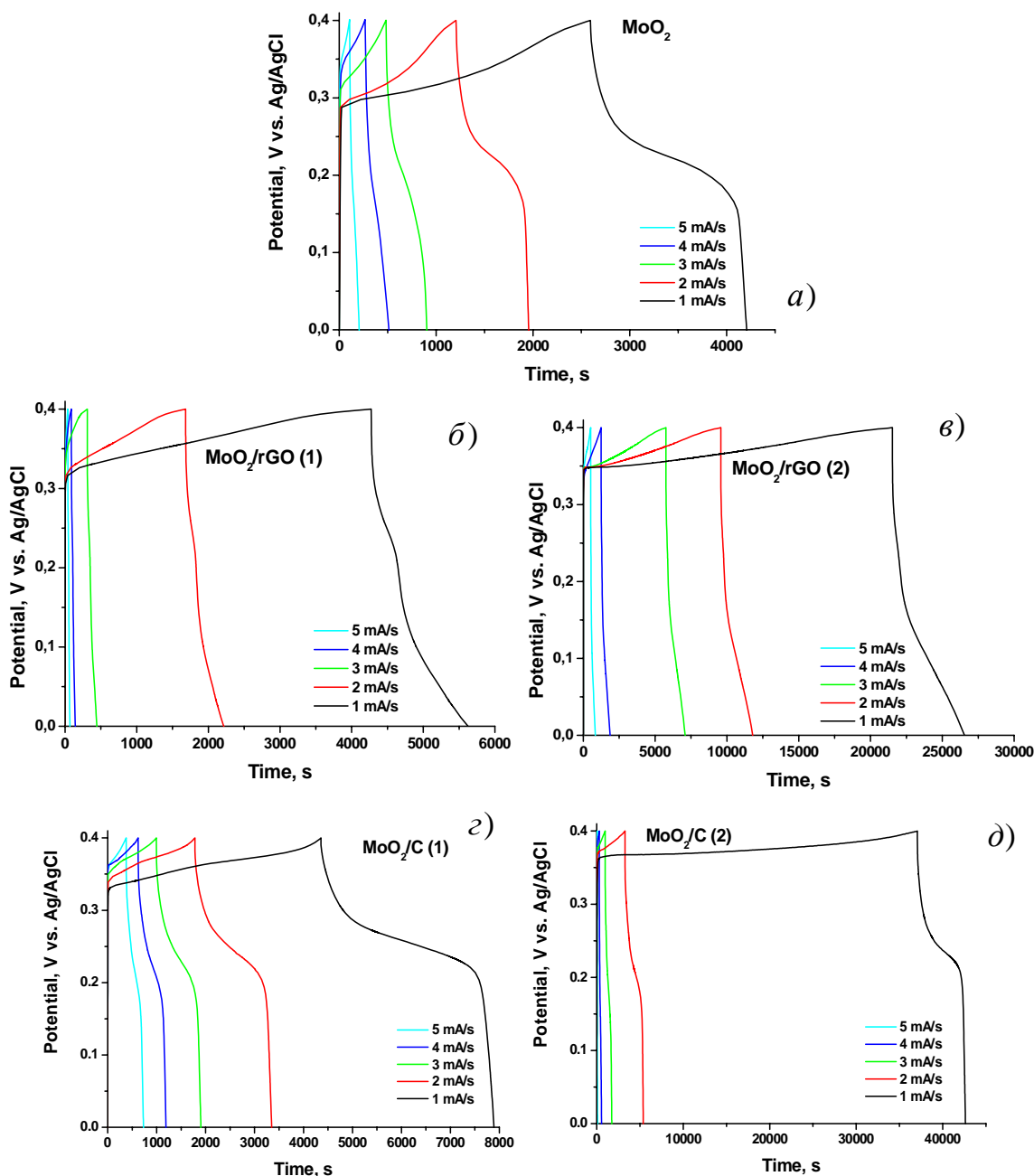


Рис. 4.25. Заряд/розрядні криві модельних електрохімічних конденсаторів, виготовлених на основі матеріалів систем MoO_2 , MoO_2/rGO та MoO_2/C

Присутність горизонтальної ділянки на розрядних кривих для діапазону потенціалів 0,18-0,23 В свідчить про перебіг окисно-відновних реакцій та псевдоємнісного відгуку матеріалу. Питома ємність отриманих матеріалів розраховувалася з заряд/розрядних кривих, отриманих в гальваностатичних умовах з використанням триелектродної схеми.

Залежність величин питомої ємності матеріалів систем MoO_2 , MoO_2/rGO , а також MoO_2/C від струму розряду наведено на рис. 4.26.

Максимальної питомої ємності (до 395 Ф г^{-1}) було досягнуто для випадку композиту MoO_2/rGO з масовим відношенням оксидної та карбонової складових як 1:2. Варто відзначити, що швидкість зменшення значень питомої ємності з збільшенням сили струму розряду є максимальною для композитів з найбільшим вмістом графенової або

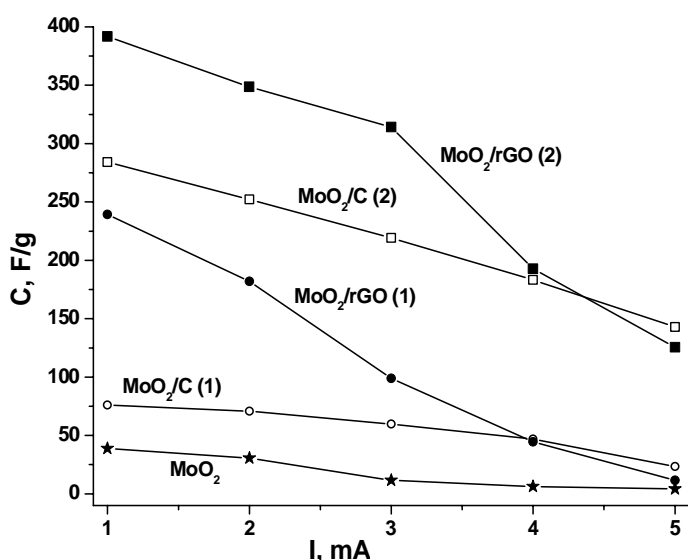


Рис. 4.26. Залежності питомої ємності матеріалів систем MoO_2 , MoO_2/rGO та MoO_2/C

вуглецевої складових. Особливий інтерес викликає матеріал MoO_2/C (1), ємність якого дорівнює або перевищує ємність матеріалу MoO_2/rGO (2) при збільшенні сили струму розряду, оскільки він продемонстрував оптимальні характеристики від сили струму розряду при гальваностатичних умовах.

Для ідентифікації редокс-реакцій, що дають вклад у загальну ємність, було проведено потенціодинамічні дослідження електродів гібридних конденсаторів, виготовлених на основі композитних матеріалів (рис.4.27, а). Розмір потенціального вікна циклювання залежить від типу електродного матеріалу. Отримані при різних швидкостях розгортки потенціалу ЦВА-криві для вихідного матеріалу MoO_2 є симетричними, причому як на катодній, так і на анодній вітках чітко виділяються піки, які відповідають найбільшій швидкості перебігу редокс-процесів. Потенціал електродного піку, починаючи зі швидкості сканування 1 мВ/с , є близьким до лінійної залежності величини швидкості сканування потенціалу (рис.4.27, б). Значення пікової сили струму, що описує процес окиснення на анодній вітці, добре описується лінійною функцією у координатах $I = f(s^{0.5})$ (рис.4.27, в), що

однозначно характеризує дифузійно-контрольовану природу утворення піків на циклічних вольтамперограмах, які відповідають реакціям окиснення-відновлення локалізованих на поверхні електрода йонів молібдену [173].

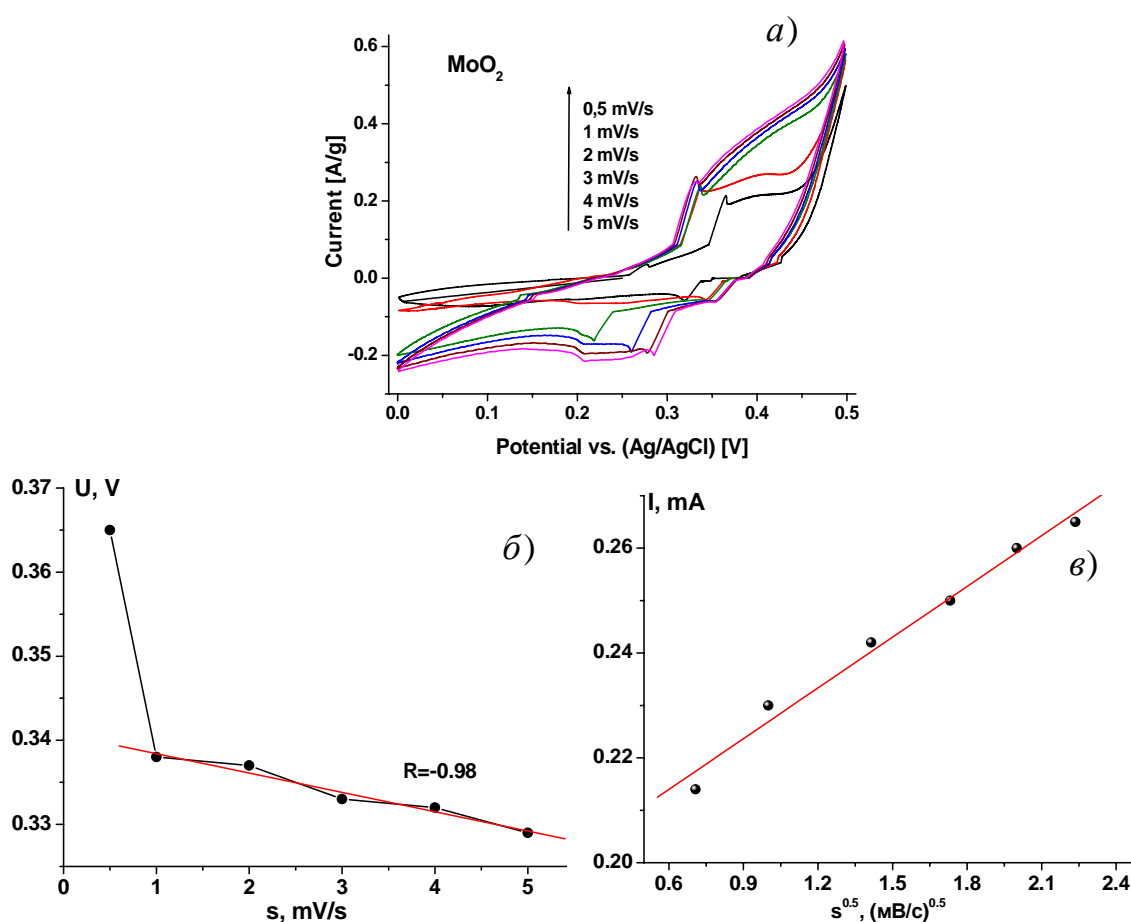


Рис. 4.27. ЦВА криві, отримані для електрода на основі матеріалу MoO₂ (електроліт – водний розчин 6М КОН) (а), залежність потенціалу електродного піку як функція швидкості розгортки (б) та залежність величини пікового струму від швидкості розгортки в степені 0,5 (в)

Фарадеївські процеси у приповерхневому шарі частинок оксиду молібдену вносять основний вклад в псевдоємнісне накопичення заряду. В літературі розглядалися аспекти псевдоємнісної поведінки діоксиду молібдену в водних електролітах, зокрема в роботі [174]. Базуючись на сукупності отриманих нами експериментальних даних для опису процесів, що відбуваються на оксидному електроді можна запропонувати наступну схему (рис.4.28).

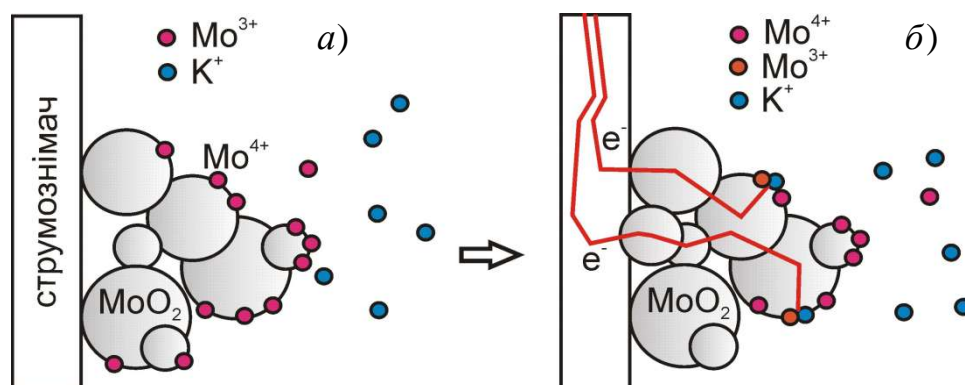


Рис. 4.28. Схема перебігу процесу відновлення йонів Mo^{4+} на поверхні електроду на основі ультрадисперсного MoO_2 у водному розчині KOH

Початковий етап фарадеївської реакції на поверхні супроводжується електростимульованою адсорбцією катіонів K^+ з водного електроліту на поверхні частинок діоксиду молібдену. При порушенні електронейтральності відбувається міграція електрона зі струмомірача у приповерхневу ділянку, де відбулася адсорбція. Перерозподіл електронної густини у межах певної наночастинки оксиду відновлює один з йонів молібдену $\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Mo}^{3+}$. У результаті таких процесів формуються стійкі конфігураційні поверхневі об'єднання $(\text{MoOOK})_{\text{поверх}}: (\text{MoO}_2)_{\text{поверх}} + \text{K}^+ + \text{e}^- = (\text{MoOOK})_{\text{поверх}}$.

Сорбована вода в MoO_2 буде впливати на реакційну здатність та термодинамічну стабільність різних фаз оксидів молібдену, оскільки це викликає зміну в кристалічній ґратці і, в свою чергу, зміни у значенні електропровідності та електродного потенціалу. Це, наймовірніше, є причиною різниці між характером реальних катодних процесів від передбачуваних за умови дифузійно-контрольованого переносу заряду. Опір матеріалу та морфологія складових композитного матеріалу буде визначати глибину проникнення у твердофазний фронт окиснення-відновлення.

Рівняння Рендлса-Шевчика описує квазіобротну реакцію у цьому випадку [175]: $i = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A \Delta C D^{1/2} \nu^{1/2}$ (при 25°C), де i – пікова сила струму, n – число електронів, що приймають участь в електрохімічному процесі ($n = 1$ для реакції $\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Mo}^{3+}$), A – площа робочого електроду (cm^2), D – коефіцієнт дифузії йонів K^+ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C – концентрація йонів калію у електроліті, ν – швидкість сканування (V/s). Площу поверхні електроду (A), середню кількість частинок MoO_2 у електродному матеріалі можна обчислити, використовуючи значення питомої площі поверхні, маси та густини електродного матеріалу ($6,47 \text{ g cm}^{-3}$).

На основі отриманих експериментальних даних, використовуючи рівняння $D = \left(\frac{1}{2,69 \times 10^5 n^{3/2} A_{DC}} \left(\frac{i}{v^{1/2}} \right) \right)^2$ було розраховано коефіцієнт дифузії йонів калію (K^+) у приповерхневому шарі MoO_2 , і отримано значення $4,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Накопичення заряду у цьому випадку відбувається за рахунок перебігу окиснення та відновлення з участю йонів електроліту та йонів Mo в стані окиснення III і IV. З результатів циклових вольтамперограм було обчислено значення питомої ємності (C) згідно рівняння: $C = \int_{U_1}^{U_2} I(U) dU / 2ms(U_2 - U_1)$, де U_1 і U_2 – це мінімальне та максимальне значення потенціального вікна сканування, $I(U)$ – залежність сили струму від напруги, m – маса активного електродного матеріалу, s – швидкість сканування. Таким чином, при використанні гідротермально отриманого MoO_2 як електродного матеріалу, значення питомої ємності (при швидкості сканування $0,5 \text{ мВ с}^{-1}$) становить близько 70 Ф г^{-1} .

Максимальна теоретична питома ємність діоксиду молібдену, що забезпечується повним відновленням всіх йонів Mo^{4+} до Mo^{3+} дорівнює $210 \text{ мА} \cdot \text{год г}^{-1}$ [176], що відповідає для випадку водного електроліту (значення потенціального вікна в околі 1 В) практично недосяжному значенню (790 Ф г^{-1}). Реальні значення питомої ємності у водних розчинах солей, кислот чи лугів лежать у діапазоні $100\text{-}150 \text{ Ф г}^{-1}$. Зокрема, автори [177] для MoO_2 у формі впорядкованої системи одномірних наностержнів у 1 М водному розчині H_2SO_4 отримали значення питомої ємності 140 Ф г^{-1} . Авторами [174] досягнуто значення 146 Ф г^{-1} для мезопористого MoO_2 1 М водному розчині $LiOH$.

Основною причиною різниці у значеннях питомої ємності є перебіг окисно-відновних реакцій виключно в приповерхневому шарі, що безпосередньо має контакт з електролітом. Також, до причин зменшення реальних значень питомої ємності, у порівнянні з теоретично розрахованими є недостатня електропровідність ультрадисперсного матеріалу, що обмежує швидкість електронно - йонного перенесення та не дозволяє отримати високі значення потужності у пристроях накопичення енергії. З метою покращення електропровідності та реалізації вищих значень питомої ємності електродного матеріалу на основі MoO_2 багато вчених працюють над створенням гібридних композитних структур на основі MoO_2 та високопровідних вуглецевих матеріалів.

На рис 4.29, а та б показано ЦВА-криві, одержані для електродів на основі системи MoO_2/rGO . Матеріал MoO_2/rGO (1) характеризується чіткими

піками як на катодній, так і на анодній гілках, причому їх значення дещо змістилися у порівнянні з «чистим» матеріалом MoO_2 (рис 4.29 , в).

В той же час, на катодній вітці у потенціальному вікні 0,3-0,4 В спостерігаються порівняно слабкі за інтенсивністю піки, що можуть відповідати електрохімічній активності відновленого оксиду графену [178]. Однозначно ідентифікувати ці відновні процеси є складно, але можна запропонувати декілька найімовірніших варіантів. Схема на рис.4.30 ілюструє формування псевдоємнісного відгуку електродного матеріалу для композитних систем MoO_2/rGO , як результату окисно-відновних процесів $\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Mo}^{3+}$. Водночас, додатковий вклад можуть вносити процеси, які відбуваються з участю функціональних груп на поверхні площин графену:

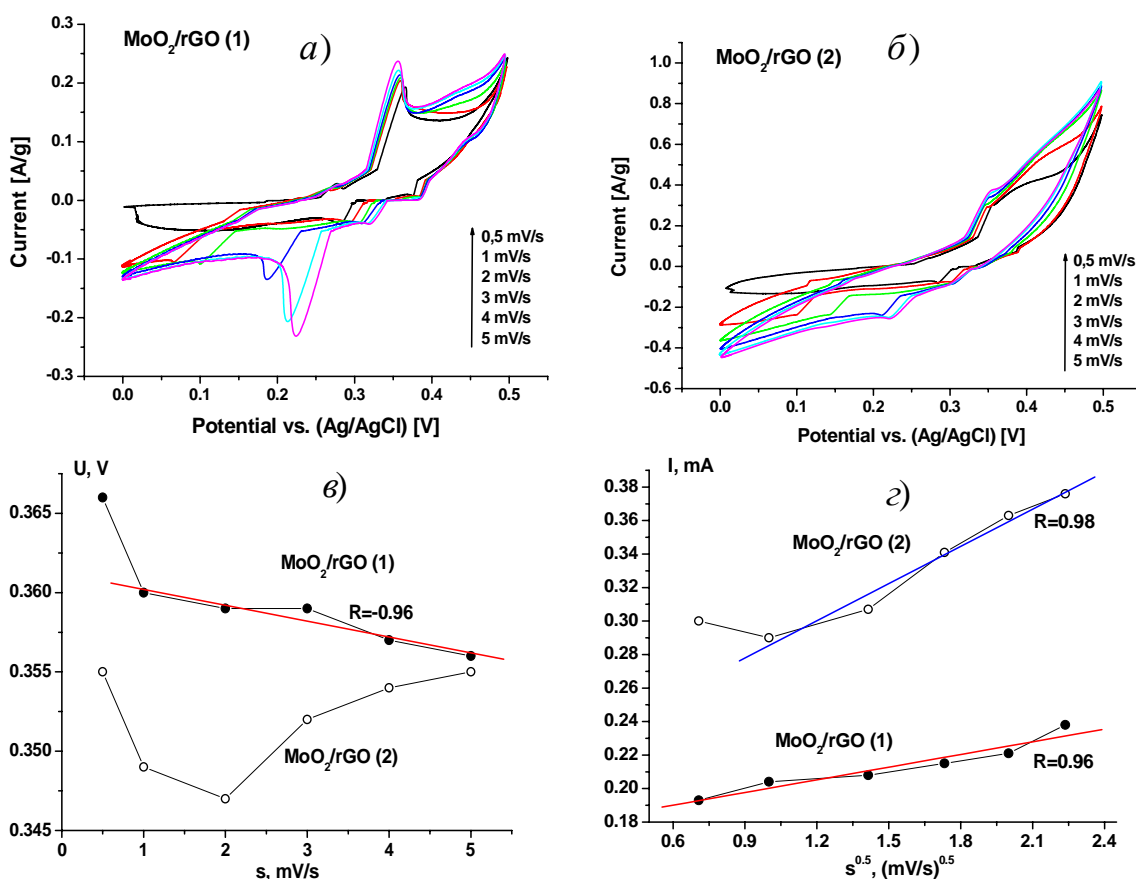
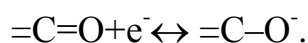
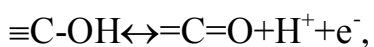


Рис. 4.29. ЦВА криві, отримані для електроду на основі матеріалів системи MoO_2/rGO (електроліт 6М КОН) (а), залежності потенціалу анодного піку як функція швидкості розгортки (б) та залежність пікового струму від швидкості розгортки в степені 0,5 (в)

Слід зауважити, що на анодній вітці на ЦВА-кривій для MoO_2/rGO (1) практично не спостерігається відгук цих процесів, але вони однозначно створюють певний вплив на загальну картину процесів окиснення та відновлення. Для композиту MoO_2/rGO (2) зі подвійним вмістом графенової компоненти реакції окиснення та відновлення вносять відносно менший вклад у накопичений заряд, порівняно з процесами перезарядження подвійного електричного шару з частинок вуглецевої складової, яка володіє високими електропровідними та поляризаційними властивостями. На анодній та катодній вітках присутні окисно-відновні піки, причому відносна інтенсивність додаткових піків на анодній частині ЦВА-кривих у діапазоні потенціалів 0,3-0,4 В збільшується та стає співмірною з інтенсивністю піку, що відповідає окисному процесу $\text{Mo}^{3+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$. Для матеріалу зі збільшеним вмістом графенової складової спостерігається збільшення площі, обмеженої кривою, що прогнозує збільшення величини питомої ємності.

Залежність питомої ємності електродних матеріалів на основі композиту MoO_2/rGO від швидкості сканування представлено на рис.4.31. Отримано неочікуваний результат – для випадку системи MoO_2/rGO (1) максимальне значення пито-

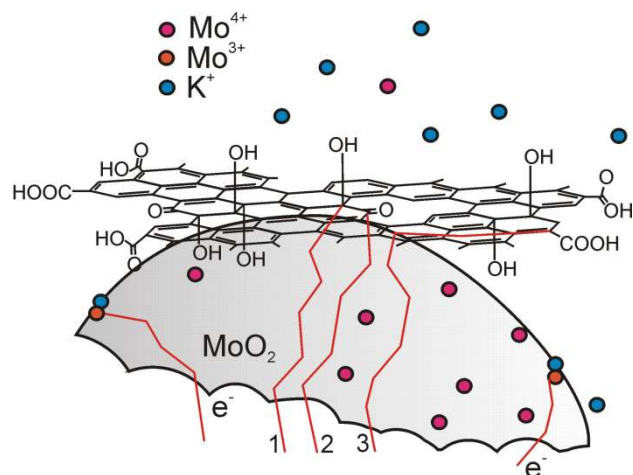


Рис.4.30. Схема можливих механізмів редокс-відгуку електроду на основі MoO_2/rGO (номери відповідають нумерації окисно-відновних процесів за участі функціональних груп на поверхні графенових площин)

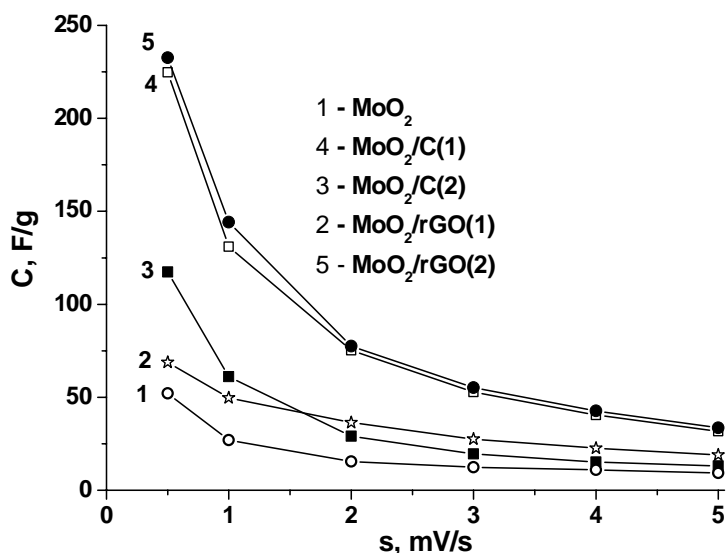


Рис.4.31. Питома ємність електродів на основі матеріалів MoO_2 , MoO_2/rGO та MoO_2/C , розрахована за даними ЦВА як функція швидкості сканування потенціалу

мої ємності становить 52 Ф г^{-1} , що менше порівняно з електродом на основі «чистого» MoO_2 . В той же час, збільшення вдвічі відносного масового вмісту rGO призводить до утворення питомої ємності зі значенням 232 Ф г^{-1} . Ймовірними причинами ефекту, що спостерігається, є крім збільшення вкладки ємності подвійного електричного шару, зменшення розмірів частинок MoO_2 для матеріалу MoO_2/rGO (2), що підтверджують й результати рентгенівського аналізу. Підвищити електроактивність матеріалу за рахунок зменшення дифузійних шляхів для йонів дозволяє диспергація матеріалу за умови збереження високої електропровідності.

Для обох композитних матеріалів системи MoO_2/rGO величина пікової сили струму для процесу окиснення на анодній вітці, описується лінійною функцією від швидкості сканування потенціалу в степені 0,5. Для випадку композиту з більшим вмістом графенової складової спостерігається відносно вищий коефіцієнт нахилу, що якісно свідчить про дещо вищі значення коефіцієнта дифузії. Обчислене на основі цих залежностей інтегральне значення коефіцієнту дифузії дорівнює близько $1,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Цікаво себе поведуть й залежності потенціалу анодного піку як функції швидкості розгортки (рис.4.29, г). Якщо для матеріалу MoO_2/rGO (1) характер залежності практично співпадає з описом електроду на основі «чистого» діоксиду молібдену, то для композиту MoO_2/rGO (2) залежність стає немонотонною, різко зростаючи після локального мінімуму швидкості сканування 2 мВ с^{-1} . Такі залежності однозначно пов'язуються з ефектами домінування при різних значеннях швидкостей сканування різних механізмів накопичення заряду, а саме, при малих значеннях швидкості сканування переважають фарадеївські процеси, а при високих – домінують процеси формування та перезарядки подвійного електричного шару.

Характерні закономірності трансформування ЦВА-кривих, зафіксовані для системи MoO_2/rGO , частково повторюються й для випадку матеріалів MoO_2/C (рис.4.32). Зокрема, спостерігається відносне зменшення редокс-відгуку для композитного матеріалу MoO_2/C (2) з вдвічі більшим вмістом мікропористого вуглецю. При цьому площа, обмежена ЦВА-петлею зменшується, що свідчить про переважний вклад дифузійно-контрольованих процесів у формування ємності електродних матеріалів на основі MoO_2/C (1). Максимальні зафіксовані значення питомої ємності для матеріалів MoO_2/C (1) та MoO_2/C (2) становлять 225 і 120 Ф/г (рис.4. 32).

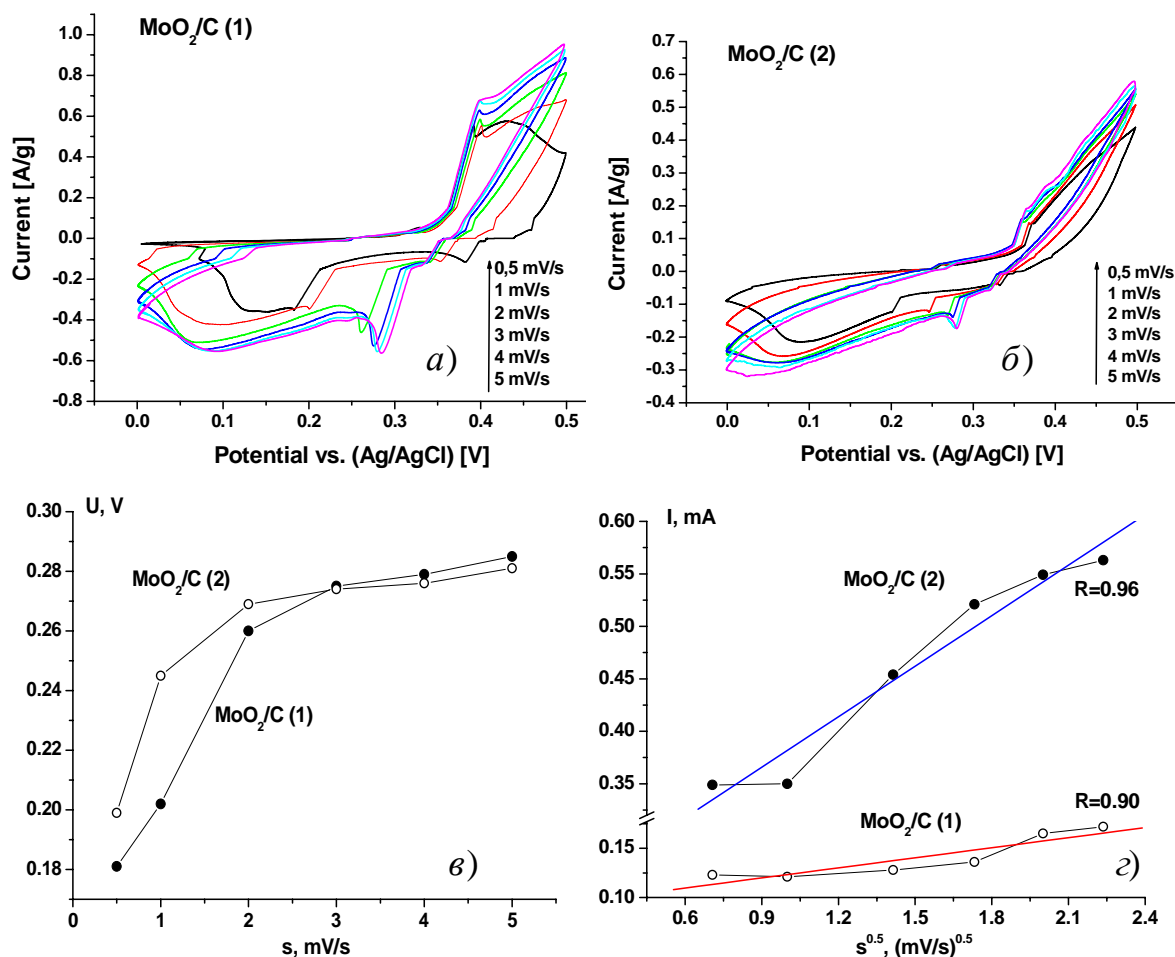


Рис. 4.32. ЦВА залежності отримані для електродних систем на основі MoO₂/C (електроліт 6М КОН) (а, б), залежності потенціалу анодного піку як функція швидкості розгортки (в) та залежність величини пікового струму від швидкості розгортки в степені 0,5 (г)

4.4. Кристалічна структура та електрофізичні властивості MoS₂

Перспективним напрямком підвищення питомих ємнісних характеристик гібридних електрохімічних конденсаторів є застосування електродних матеріалів на основі сполук перехідних металів у вигляді наноструктур певної морфології, що дозволяє оптимізувати перебіг електронно-йонного транспорту та підвищити електрохімічну ефективність роботи накопичувача. Наноструктури, сформовані з низькорозмірних структурних одиниць (зокрема впорядковані 2D наногратки або масиви 1D нанотрубок), розглядаються сьогодні як перспективні електродні матеріали накопичувачів енергії [179]. Важливе місце останнім часом займають нанокompatитні та наноструктуровані системи, застосування яких сприяє синергетичній інтеграції двох матеріалів з різним типом провідності. У цьому випадку можна отримати зменшення внутрішнього опору завдяки

забезпеченню ефективних механізмів транспорту носіїв заряду (як електронів, так і йонів). Крім того, забезпечити значну величину псевдоємності та ПЕШ-ємності можна одночасним збільшенням питомої площі поверхні. Значна увага приділяється формуванню композитів на основі впорядкованих оксидів чи сульфідів перехідних металів, зокрема MoS_2 [180] з вуглецевими матеріалами, зокрема графеноподібними. В нашій роботі було реалізовано комплекс робіт спрямованих на отримання та тестування електрохімічної активності ультрадисперсного MoS_2 та композитів на його основі з контрольованими морфологічними характеристиками.

Особливості кристалічної та, відповідно, електронної будови шаруватих халькогенідів металів, зокрема сульфиду молібдену MoS_2 визначають сукупність їх фізичних параметрів, які в ряді випадків можна вважати унікальними. Сфера практичного використання таких систем значно розширюється за умови застосування нанодисперсних чи структурованих матеріалів з контрольованими морфологічними параметрами. Значна увага приділяється проблематиці отримання наноструктурованих матеріалів з частинками фулереноподібної чи графеноподібної морфології [181]. Ці матеріали володіють значними перспективами при створенні високоефективних електродів для електрохімічних джерел струму, з використанням, зокрема, концепції інтеркаляції йонів літію [182]. Проте практичне впровадження таких систем передбачає вирішення цілого ряду питань, пов'язаних з вдосконаленням експериментальних методів синтезу наноструктурованих сульфідів молібдену з контрольованими структурою і морфологією.

Кристалічна структура MoS_2 формується пакетами S-Mo-S, що утворюють базальні площини кристалічної ґратки, пов'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса. Загалом дисульфід молібдену MoS_2 може існувати в кількох кристалічних формах, серед яких основними є гексагональна 2H- MoS_2 модифікація (просторова група симетрії $R\bar{3}m$), ромбоєдрична 3R- MoS_2 модифікація (просторова група симетрії $R3m$) (рис.4.33, а.б) [183].

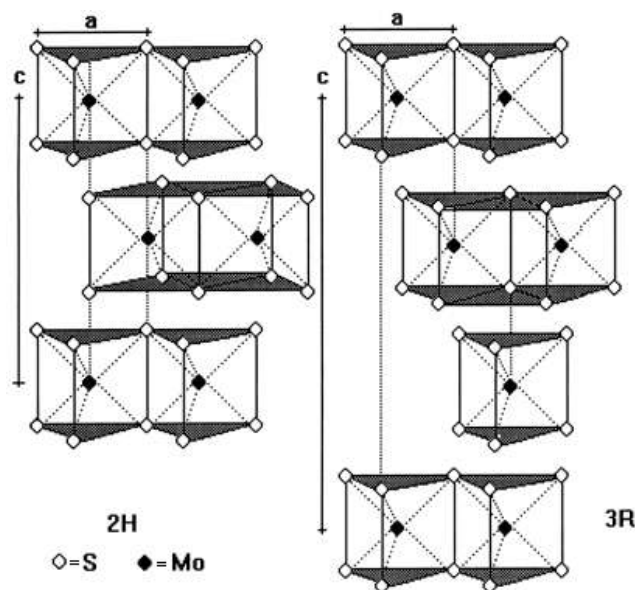


Рис. 4.33. Кристалічні структури 2H- MoS_2 та 3R- MoS_2 [183].

Типова дифрактограма мікрокристалічного 2H-MoS₂ представлена на рис. 4.34 [184]. Різка структурна анізотропія визначатиме особливості електронної будови матеріалу в результаті сильного перекриття і ковалентного типу зв'язків між орбіталями металу і халькогену. Електронні рівні Mo знаходяться вище рівня Фермі, з

утворенням s-p станів метал-халькоген. Заборонена зона формується при розщепленні в полі лігандів 4d-орбіталей атомів Mo. При цьому стають можливими як прямі так і непрямі переходи, енергія яких для випадку 2H-MoS₂ рівна 1,91 та 1,29 еВ відповідно. При зменшенні кількості шарів спостерігається зменшення ймовірності непрямих переходів в результаті змін симетрії на зростання

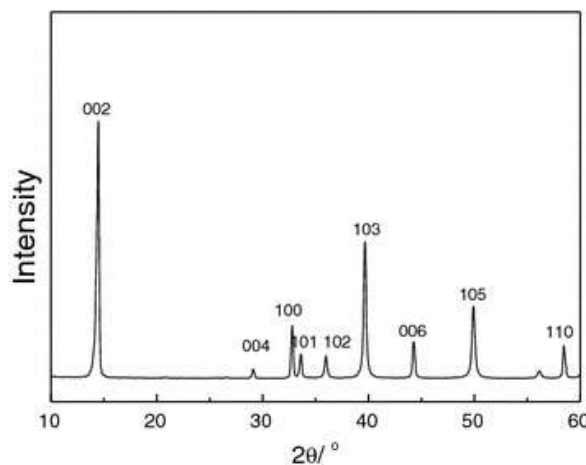


Рис. 4.34. Типова дифрактограма мікрокристалічного 2H-MoS₂ [184]

впливу сильної спин-орбітальної взаємодії і одношаровий MoS₂ стає прямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони близько 1,79 еВ [185]. Для площинних наноструктур 2H-MoS₂, отриманих хімічним осадженням з газової фази, спостерігається взаємозв'язок між розмірами частинок та параметрами елементарної ґратки [186], причому ширина забороненої зони таких матеріалів залежить від кількості шарів, і збільшується з 1,2 еВ для багатшарового пакету до близько до 1,9 еВ для моношару [185]. Морфологічні характеристики визначатимуть електричну провідність MoS₂ [187]. Створення композитних матеріалів з вуглецевими наноструктурами, зокрема графеном, володіє значними перспективами. Структурна подібність, висока електрична провідність, хімічна інертність графену дозволяє отримати матеріали з високою рухливістю носіїв струму та розвиненою питомою поверхнею [188].

4.5. Композитні матеріали MoS₂/вуглець отримані гідротермальним методом з застосуванням поверхнево-активних речовин

При синтезі MoS₂ та композитів MoS₂/вуглець гідротермальним методом апробувалися варіанти контролю морфології матеріалу шляхом застосування поверхнево-активних речовин різного типу, зокрема катіонних та неіонних. Загалом було отримано дві системи матеріалів. Протокол синтезу першої системи передбачав кілька стадій. На першій стадії

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ розчиняли в 20% водному розчині $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Після 0,5 год перемішування випадав осад з очікуваним складом $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ відповідно до реакції $4(\text{NH}_4)_2\text{S} + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 + 8\text{NH}_4\cdot\text{OH}$. До синтезованого таким способом $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ додавали гідрат гідразину $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ та деіонізовану воду. Значення рН реакційного середовища контролювалося за допомогою водного розчину хлороводневої кислоти і підтримувалося в діапазоні 7,0-7,5. До отриманої суміші додавався водний розчин бромід цетил-триметиламонію ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) після чого вона піддавалася гідротермальній обробці при температурі 220°C впродовж 24 год. Отриманий осад промивався деіонізованою водою та етанолом, відокремлювався від рідинного середовища методом центрифугування та висушувався при температурі $75-80^\circ\text{C}$. Частина отриманого таким способом матеріалу відпалювалася в інертній атмосфері (осушений аргон) при температурі 500°C протягом 2 год. Розробка експериментального протоколу здійснювалася з застосуванням як власних ідей, так і висновків роботи [189].

Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу синтезовані матеріали перебувають у кристалічно-розупорядкованому стані, який можна вважати перехідним до рентгеноаморфного. На дифракційній картині, отриманій для матеріалу, висушеного при 80°C (рис.4.35) в діапазонах кутів лічильника $30-38^\circ$ та $56-59^\circ$ виділяються дві області збільшення інтенсивності дифрагованих рентгенівських променів, які відповідають рефлексам (100) та (110), кристалічної структури 2H-MoS_2 (рис.4.33, а).

Матеріал володіє гексагональною симетрією, просторова група $\text{R}\bar{6}3/\text{mnc}$, типові значення сталих кристалічної ґратки: $a = 0,3161$ нм, $c = 1,2295$ нм [190]. Максимальний за інтенсивністю дифракційний пік (002), який для структури 2H-MoS_2 повинен знаходитися в околі кутів лічильника $14,5-15,2^\circ$ експериментально не спостерігався. Аналогічний результат було отримано в роботі [191], відповідно до висновків якої перехід 2H-MoS_2 в ультрадисперсний стан передбачає спад відносної інтенсивності рефлексів (002) та (103)

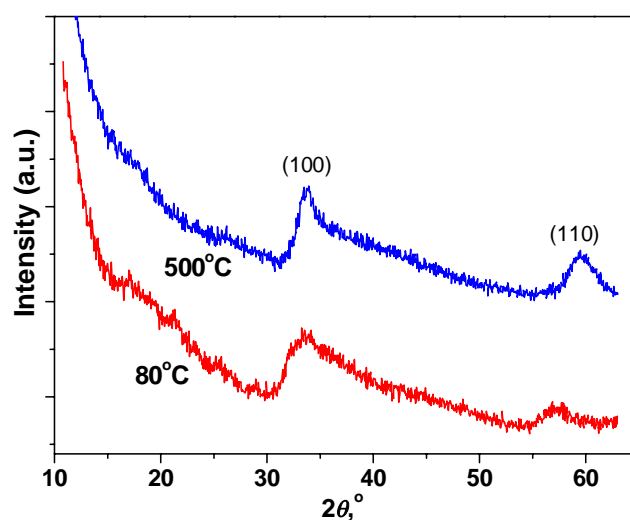


Рис. 4.35. Дифрактограми гідротермально отриманого MoS_2 за участі СТАВ після термообробки при 80 та 500°C

з паралельним збільшенням інтенсивності дифракційних рефлексів (100) та (101). Відсутність рефлексу (002) може бути інтерпретовано як результат порушення зв'язків між окремими шарами S-Mo-S в структурі і є свідченням утворення графеноподібного матеріалу. Експериментальні дифрактограми, отримані в дисертаційній роботі, дуже близькі за компоновкою до дифрактограм отриманих авторами роботи [189], якими ультрадисперсний MoS_2 було синтезовано гідротермальним методом без наявності поверхнево-активних речовин в реакційному середовищі. Отримані експериментальні результати узагальнено в роботі [192].

Відпал в атмосфері аргону при температурі 500°C впродовж 2 годин веде до зменшення ширини дифракційних рефлексів (100) та (110), проте ступінь кристалічного впорядкування матеріалу та його близькість до аморфного стану не змінюються (рис.4.35). Привертає увагу зсув рефлексу (110) на близько $2,2^\circ$ в область менших кутів, в той час як кутове положення рефлексу (100) в межах похибки не змінюється. Положення дифракційного піку (110) для випадку дифрактограми матеріалу відпаленого при 500°C є близьким до очікуваного для випадку об'ємних зразків 2H-MoS_2 . Можна зробити висновок, що для матеріалу, отриманого при 80°C спостерігається збільшення міжплощинної відстані для сімейства площин (001), тобто вздовж шарів, сформованих йонами молібдену, розміщеними між двома шарами йонів сірки, що формують гексагональну структуру (рис.4.36).

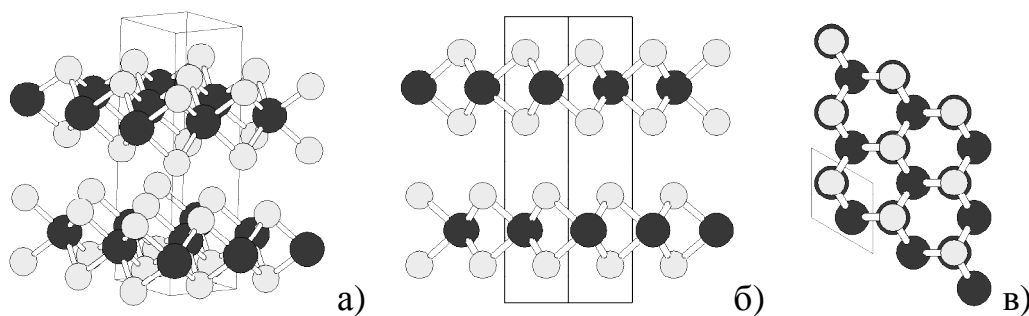


Рис. 4.36. Кристалічна структура 2H-MoS_2 (а), вигляд вздовж напрямків (110)(б) та (001)(в) (додатково виділено елементарну комірку)

Морфологія та елементний склад синтезованих матеріалів вивчалися за допомогою високороздільного просвічуючого електронного мікроскопу FEI Technal G2 за умови наявності блоку для енергодисперсійного аналізу вторинного рентгенівського випромінювання. Відповідно до отриманих результатів, матеріал після термообробки продуктів гідротермального синтезу при

80°C є сукупністю слабо агломерованих частинок з формою близькою до сферичної при середніх розмірах близько 100 нм (рис.4.37, а).

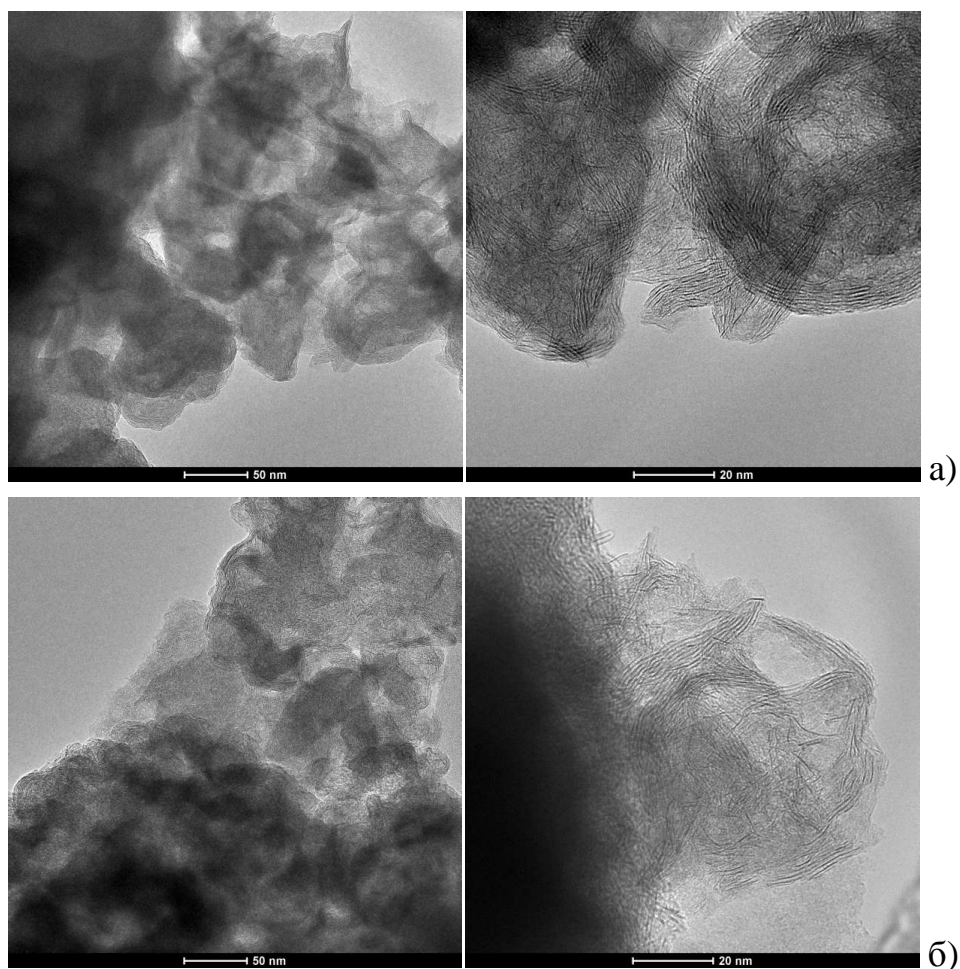
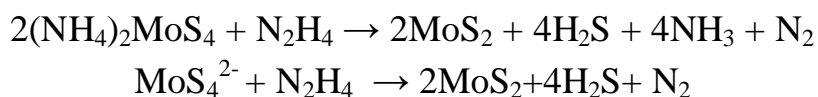


Рис.4.37. TEM зображення отриманого гідротермальним методом MoS_2 у присутності СТАВ після термообробки при 80(а) та 500°C (б)

При цьому більшість частинок мають розміри в околі 40 нм. Висока роздільна здатність методу TEM дозволила виявити, що якщо приповерхневий шар сферичних частинок MoS_2 товщиною 7-10 нм володіє кристалічним впорядкуванням, то внутрішня область перебуває в стані, близькому до аморфного. Приповерхнева область формується 7-10 шарами пакети S-Mo-S, відстань між якими варіюється в межах 0,85-1,05 нм (рис.4.37, а), в той час як для об'ємного зразка 2H-MoS_2 ця відстань становить 0,62 нм. За результатами елементного аналізу з використанням методу рентгенофлуоресцентної спектроскопії відносний вміст молібдену та сірки в зразку отриманому при 80°C складає $15,8 \pm 0,6$ ат.% і $27,0 \pm 0,6$ ат.%, тобто атомне відношення S / Mo становить 1,71 при очікуваному значенні рівному 2. При цьому матеріалі домінує вміст карбону ($46,8 \pm 0,4$ ат.%) при значному вмісті кисню, який дорівнює $10,4 \pm 0,2$ ат.%.

Термообробка при 500°C спричинює руйнування сферичних частинок, яке супроводжується розорієнтацією шарів сформованих пакетами S-Mo-S (рис.4.37, б). На ТЕМ зображенням спостерігаються девормовані шарів з нерегулярною зміною міжплощинної відстані. При цьому відносний вміст молібдену та сірки в цьому матеріалі складає $13,0 \pm 0,6$ ат.% та $23,0 \pm 0,5$ ат.%, відповідно, тобто атомне відношення S / Мо рівне 1,77. Загалом в матеріалі максимальною концентрацією володіє карбон ($53,9 \pm 0,5$ ат.%), тоді як вміст кисню після відпалу практично не змінюється і становить $10,1 \pm 0,2$ ат.%. Таким чином, відпал мало впливає на співвідношення між вмістом атомів сірки та молібдену, що свідчить про температурну стабільність структури.

Пояснення причин наявності такої високої концентрації вуглецю разом з морфологічними особливостями синтезованих матеріалів пов'язані з умовами їх отримання. Можна описати процес нуклеації сферичних частинок застосовуючи наступні модельні уявлення. Гідротермальний синтез дисульфиду молібдену передбачає перебіг наступних хімічних реакцій:



Наявність у водному середовищі частинок катіонної ПАР $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$ передбачає утворення як сферичних, так і ламелярних міцел, причому площинні утворення переважатимуть при збільшенні концентрації ПАР критичного значення $0,05 \text{ г/см}^3$ [193]. Виходячи з умов експерименту можна стверджувати, що у реакційному середовищі були присутні як сферичні, так і ламелярні міцели. Відповідно до результатів роботи [194] розміри сферичних міцел, сформованих йонами $[\text{СТА}]^+$ складають 2,6 нм при величині критичної концентрації міцелутворення близько $4 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$. Переважно міцела формується з 90 йонів (мономерів) цетилтриметиламонію. Середні розміри плоских міцел складають близько 44 нм, проте в ряді джерел, зокрема в [195], показана можливість до деформації таких утворень, а авторами [196] продемонстровано навіть циліндроподібні кільця з частинок $[\text{СТА}]^+$ розмірами 4,5-6 нм. В золі при синтезі будуть присутні міцели обох типів, сформованих йонами катіонної ПАР (рис.4.38, а, б). Можна зробити висновок, що електростатична взаємодія комплексів $[\text{MoS}_2]^{2-}$ та позитивно заряджених йонів ПАР стає основним рушійним фактором адсорбції цих комплексів на поверхні міцел (рис.4.38, в). Пропонований механізм формування багатошарових структур наведено на (рис.4.38, а-д).

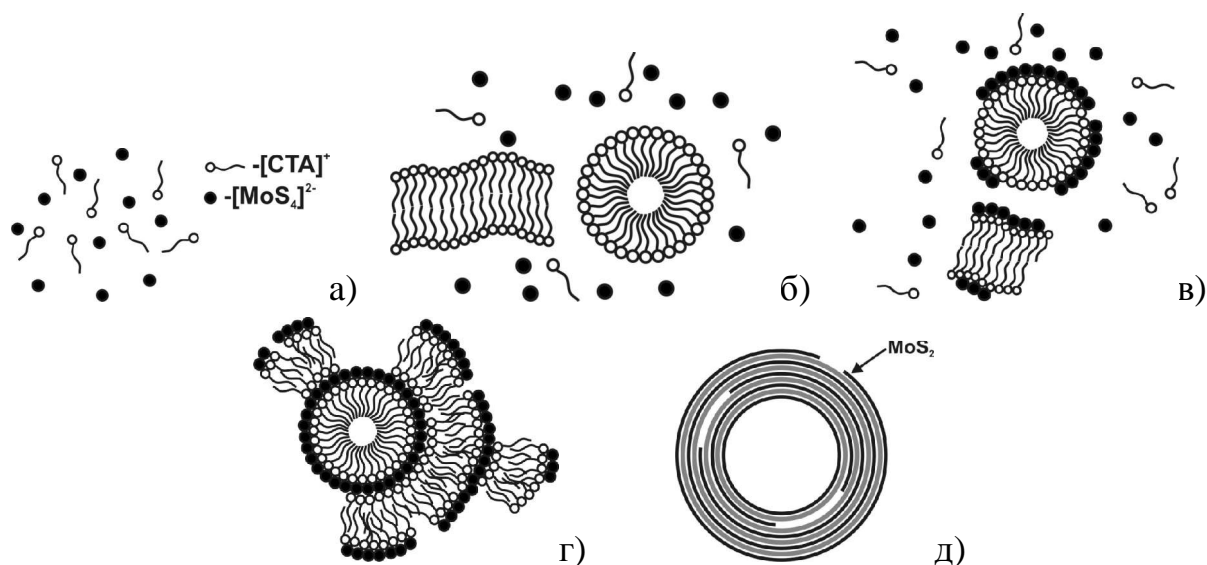


Рис. 4.38. Ймовірний механізм формування наночастинок MoS_2/C фулереноподібної морфології

Таким чином, нуклеація частинок у водному середовищі передбачає нарощування шару йонів ПАР на попередньо адсорбованих на міцелі комплексів $[\text{MoS}_2]^{2-}$, що повторюється декілька разів і є причиною формування багатшарової структури. Як результат, при термічній обробці йони ПАР, розміщені в міжшаровому просторі, розкладаються з формуванням вуглецевого шару, оточеного окремими листами 2H-MoS_2 (рис.4.38, д). Відпал при 500°C викликає часткове руйнування сферичних частинок та розупорядкування окремих шарів в результаті газовиділення під час остаточної деструкції органічної складової композиту. Пропонована модель добре узгоджується з даними про збільшення міжшарової відстані для отриманого матеріалу в порівнянні з мікрокристалічним 2H-MoS_2 . Близькі результати були отримані авторами роботи [197].

Значення питомої площі поверхні $S_{\text{пит}}$ для матеріалу, отриманого при 80°C складає близько $15 \text{ м}^2/\text{г}$, і її зростання після термообробки при 500°C є відносно значущим (до $19 \text{ м}^2/\text{г}$). Водночас, результати рентгенодифракційних досліджень на малих кутах (рис.4.39, а,б) дозволили отримати додаткову інформацію про морфологічні характеристики цих систем. Аналіз даних малокутового розсіювання рентгенівських променів базувався на методичному підході [198].

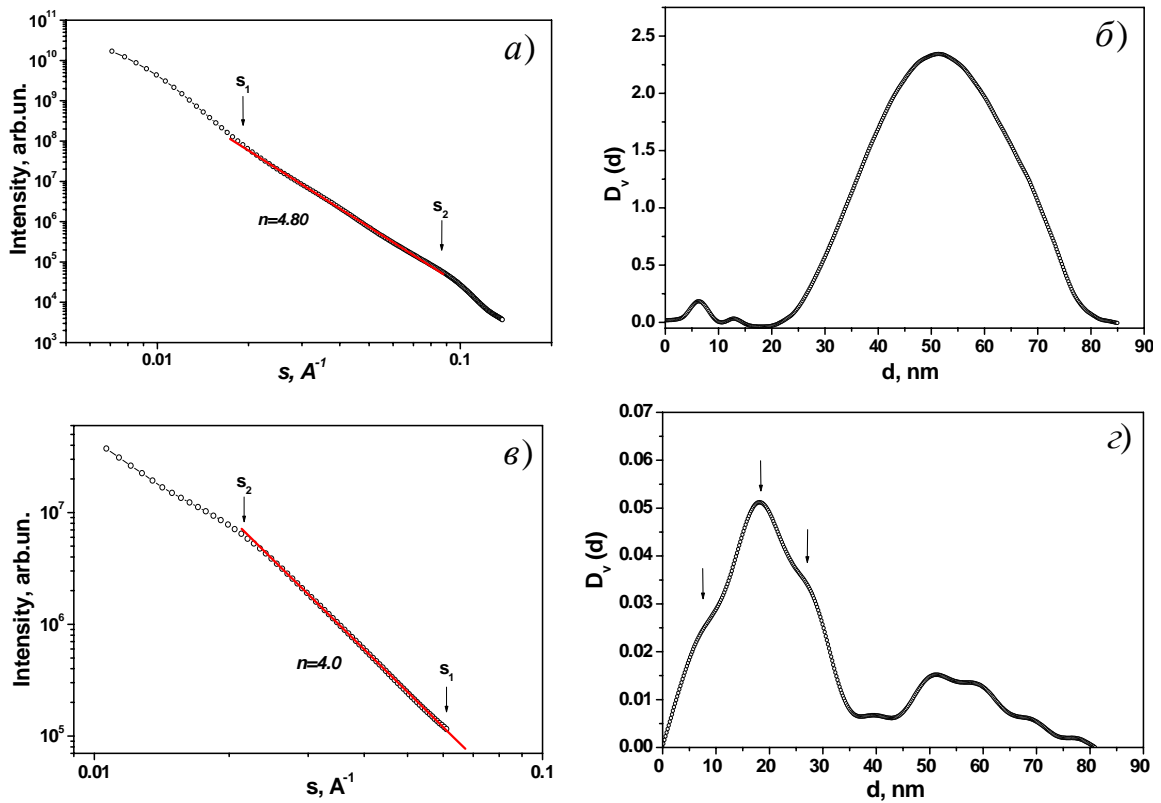


Рис.4.39. Криві інтенсивності розсіювання рентгенівського проміння на малих кутах (а, в) та розраховані функції розподілу розсіюючих центрів (б, г) для вихідного та отриманого відпалом при температурі 500°C зразків MoS_2

На залежностях інтенсивності розсіяних рентгенівських променів від величини вектора розсіювання $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\vartheta)$, (2θ -кут лічильника), отриманих для матеріалу після висушування при 80°C (рис.4.39, а), присутні три кутові діапазони з різним типом залежності $I(s)$. В діапазоні (s_{\min}, s_1) інтенсивність розсіяного рентгенівського випромінювання пропорційна до s відповідно до співвідношенням Гіньє $I(s) \sim \exp(-\frac{1}{3} R_g^2 s^2)$, що може бути інтерпретовано як результат розсіювання на окремих наночастинках сульфиду молібдену (в цьому випадку R_g має зміст радіус інерції розсіюючих центрів). В діапазоні (s_1, s_2) спостерігається спад інтенсивності згідно степеневому закону $I(s) \sim s^{-n}$, при розрахунковому значення n рівному 4,8. Отримані значення передбачають розсіювання рентгенівського випромінювання просторово-неоднорідним середовищем з градієнтом густини з переважанням дифузних ефектів, що може бути пов'язане з шорсткою і неоднорідною поверхнею

частинок. Діапазон (s_2, s_{\max}) можна поставити у відповідність результату розсіювання системою мезопор з значним розкидом за значеннями діаметру.

Для розрахованої функції розподілу ймовірності знаходження розсіюючих центрів різного діаметру (рис. 4.39, б), спостерігається широкий симетричний максимум при значенні діаметру близько 52 нм, що можна поставити у відповідність модовому значенню розмірів сферичних наночастинок в матеріалі MoS₂. Отриманий результат корелює з даними трансмісійної електронної мікроскопії.

Для системи, отриманого відпалом вихідного матеріалу в інертній атмосфері при 500°C, малокутовий розподіл неоднорідності розсіяного рентгенівського випромінювання зображено на рис.4.39, в. Варто відзначити різкий спад інтенсивності розсіяних променів, зокрема в інтервалі кутів лічильника 0,1-1,0°, що можна пояснити відносно меншим вмістом структурних неоднорідностей з розмірами, що перевищують 40 нм.

В діапазоні (s_1, s_2) інтенсивність зменшується за степеневим законом при значенні показника степеня дуже близькому до 4, що однозначно свідчить про виконання співвідношення Порода і розсіювання на гладких тримірних поверхнях, що інтерпретується як результат присутності в матеріалі графеноподібних площинних фрагментів. Водночас відбувається значний ріст відносного вмісту мезопор. Функція розподілу щільності розсіюючих центрів за діаметром для цього матеріалу (рис. 4.39, г) характеризується наявністю максимуму в околі 18,4 нм з присутністю додаткових локальних піків на 7,6 та 27,1 нм, що можна поставити у відповідність об'єднанням мезопор. У той же час можна стверджувати факт наявності в матеріалі відпаленому при 500°C розсіюючих центрів з розмірами в інтервалі 45-70 нм, які можуть бути ідентифіковані як агломерати первинних частинок.

При синтезі другої системи застосовувалася неіонна ПАР – Тритон X-100, для якої критична концентрація міцелоутворення у водному розчині становить $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л [199]. За наших умов експерименту (концентрація ПАР дорівнювала $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) максимально ймовірним було формування прямих міцел (рис. 4.40, а, б). Особливістю Тритону X-100, як ПАР поліоксиетиленової групи можна вважати обернену залежність між розчинністю та температурою реакційного середовища внаслідок порушення водневих зв'язків між молекулами води та поліоксиетиленовими групами молекул ПАР. Температура біля 67°C [201] є "точкою помутніння" [200], при ній мономерні сурфактанту починають конденсуватися.

При температурах, нижчих критичної, утворюється міцелярний розчин, при вищих – розчин розділяється на збагачену та збіднену ПАР-фазу (рис. 4.40, в). Температура синтезу становила 220°C, тобто у даному випадку міцели не утворювалися. Вплив на морфологію MoS₂ здійснювали області з підвищеною концентрацією молекул Тритону X-100, що відігравали роль обмежуючого фактору при нуклеації частинок дисульфиду молібдену, що відбувався в областях з нижчою концентрацією ПАР у розчині (рис. 4.40,г). Водночас, можна очікувати адсорбцію молекул ПАР на ламелярних зародках MoS₂, інгібуючи їх ріст в напрямку, нормальному до базальної площини (рис. 4.40, д).

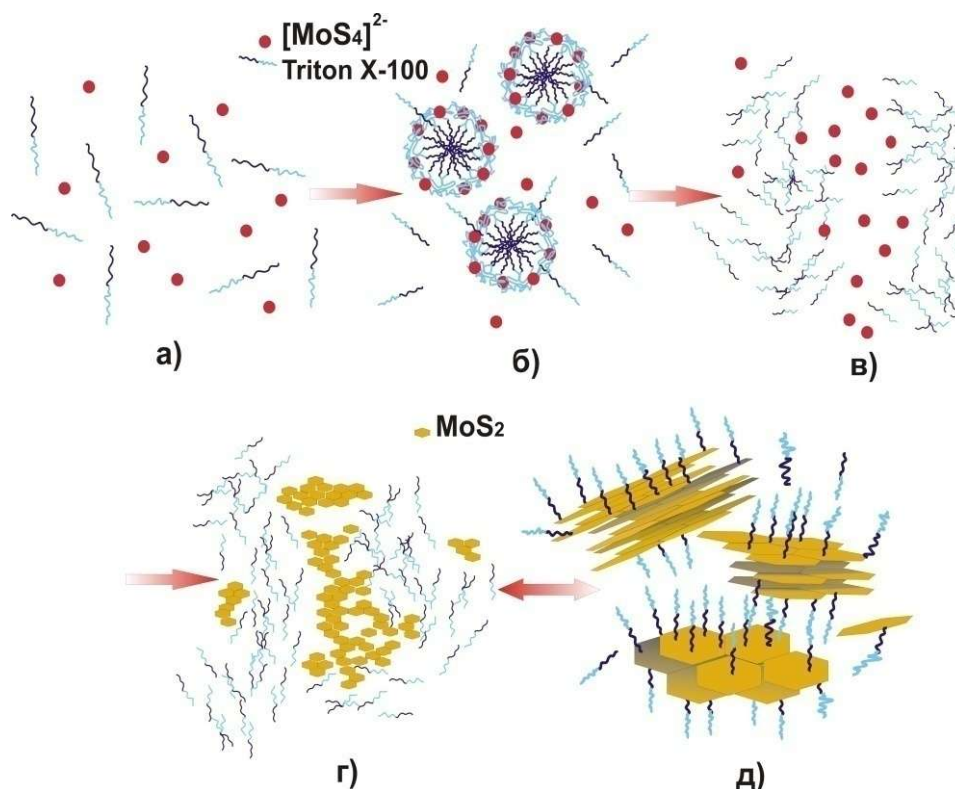


Рис. 4.40. Модель формування нанокompозиту MoS₂/C з при гідротермальном синтезі за участі неіонного ПАР Triton-X

Відповідно до результатів рентгенівської дифракції (рис. 4.41), матеріал, отриманий за участі Triton-X-100 характеризується структурними властивостями, дуже близькими до властивостей системи, синтезованої за участі СТАВ. Рефлекс (002) відсутній, що свідчить про порушення зв'язків між окремими площинами, сформованими пакетами S-Mo-S та графеноподібний характер структури отриманого при синтезі матеріалу.

Для матеріалу, отриманого за участі СТАВ відпал при 500°C викликає ріст величини питомої площі поверхні з 19 до 32 м²/г, що відповідає частковому руйнуванню впорядкування сферичних частинок. Матеріал після відпалу характеризується мезопористою будовою з максимально ймовірним розміром пор близько 5 нм, хоча загалом присутні пори в діапазоні розмірів 2-30 нм. Ізотерма адсорбції азоту відноситься до типу Н3 та характеризується петлею гістерезису, від якої відповідає капілярній адсорбції в щілинноподібних порах (рис. 4.42, а). Зразок, отриманий з використанням Triton-X після відпалу при 500°C характеризується ростом питомої площі поверхні до 135 м²/г. Ізотерма адсорбції при цьому належить до Н2 типу, що типово для просторово-розупорядкованих матеріалів [202].

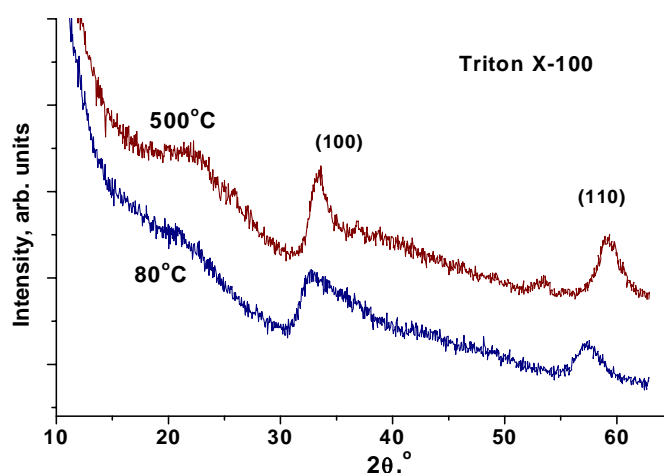


Рис. 4.41. Дифрактограми гідротермально отриманого MoS₂ за участі Triton-X після термообробки при 80 та 500°C

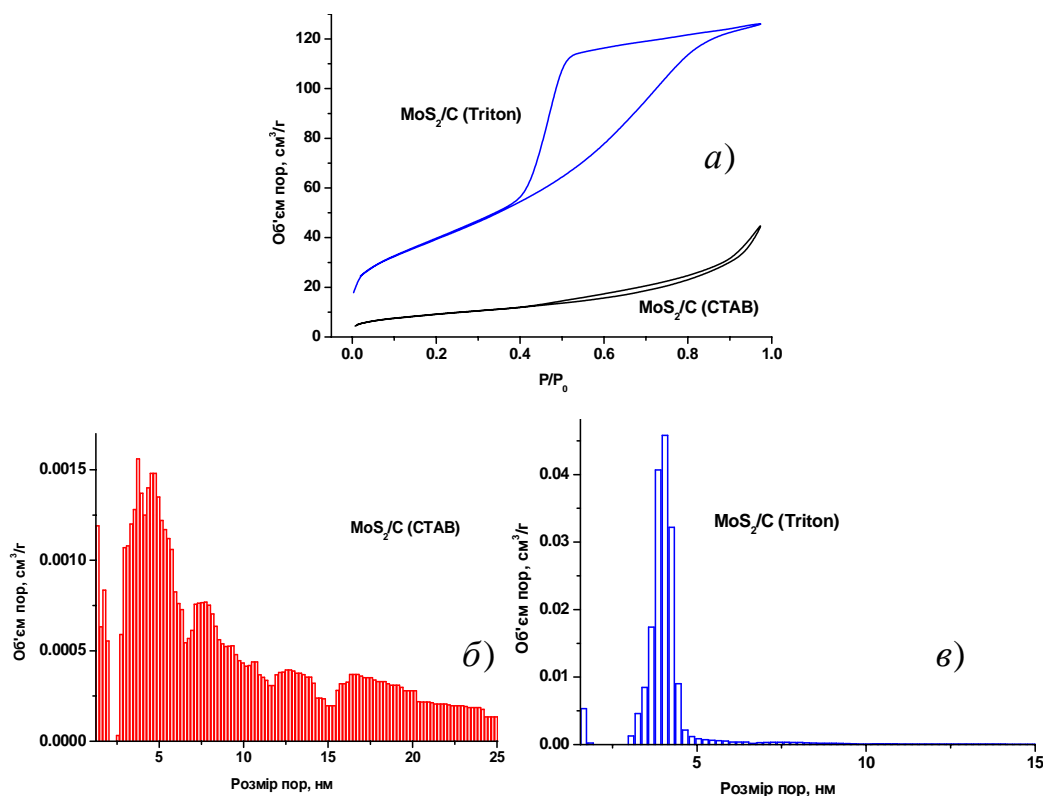


Рис. 4.42. Ізотерми адсорбції азоту (а) та розподіл пор за розмірами (б, в) для зразків MoS₂/C, отриманих гідротермально за участі СТАВ та Triton-X

Розподіл пор за розміром для зразка, синтезованого за участі неіонного ПАР (рис.4.42, б, в) є близьким до нормального при модовому значенні близько 4 нм, тобто матеріал і в даному випадку характеризується мезопористою структурою.

При цьому, відпал при температурі 500°C викликає значне звуження розподілу пор за розмірами (рис.4.42, в), що передбачає впорядкування структури матеріалу. Отриманий висновок узгоджується з результатами ТЕМ досліджень цих систем (рис. 4.43). На зображеннях з високою роздільною здатністю для випадку MoS₂, отриманого за участі Triton-X-100 при 80°C спостерігаються розупорядковані фрагменти структурних пакетів дисульфиду молібдену (рис.4.43, а), тоді як відпал викликає морфологічні зміни, пов'язані з впорядкуванням шарів та формуванням проточастинок з близьким до кристалічного структурним впорядкуванням (рис.4.43, б).

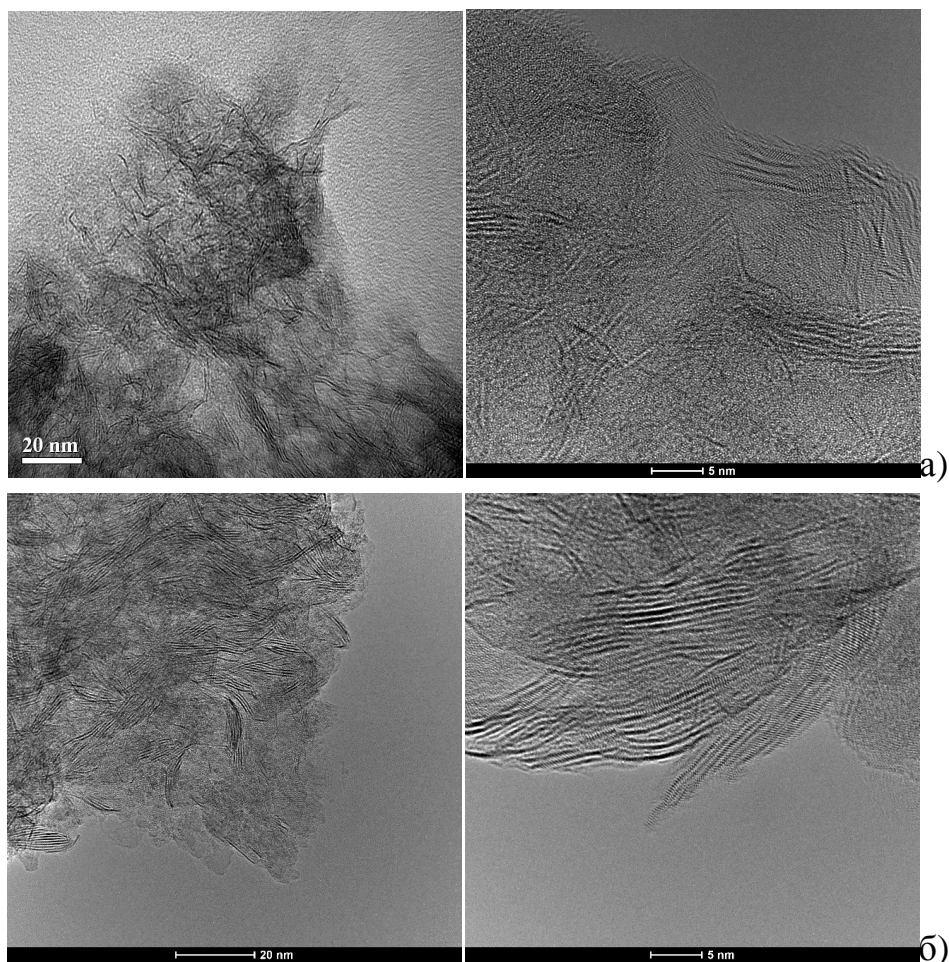


Рис. 4.43. ТЕМ зображення гідротермально отриманого за участі Triton-X-100 MoS₂ після термообробки при 80(а) та 500°C (б)

4.6. Композитні матеріали MoS_2/C та MoS_2/rGO , отримані гідротермальним методом за умови присутності в реакційному середовищі вуглецевої компоненти

Протокол синтезу композитів MoS_2/C та MoS_2/rGO був аналогічним до описаного в попередньому параграфі, за тієї різниці, що в реакційне середовище за умови відсутності ПАР вводився попошкоподібний мікропористий вуглець системи AS4 (див. розділ 3) або колоїдний розчин оксиду графену, отриманого методом Хамерса при розрахунковому масовому співвідношенні MoS_2 :вуглець рівному 1:1. Режими термообробки були аналогічними - сушіння при температурі 80°C , додатковий відпал при 500°C в атмосфері аргону впродовж 2 годин.

Рентгенівські дифрактограми (рис. 4.44, а), отримані для системи MoS_2/C , свідчать про формування квазідвовірних структур MoS_2 за умови наявності в матеріалі аморфної складової зумовленої, в першу чергу, присутністю вуглецевої компоненти. Відповідно до ТЕМ аналізу (рис.4.45, а), матеріал, отриманий після висушування колоїду при 80°C формується просторово розупорядкованими пакетами квазідвовірного MoS_2 , що складаються з 5-8 площин, які формують агрегати розмірами десятки нанометрів, що в свою чергу оточені вуглецевими частинками. Відпал при 500°C викликає часткове структурне впорядкування на рівні первинних пакетів MoS_2 , що відображається на рентгенодифрактограмі зменшенням повної ширини рефлексу (100) (рис. 4.44, а). При цьому зміни морфології матеріалу відносно незначні. Можна зауважити деяке укрупне-

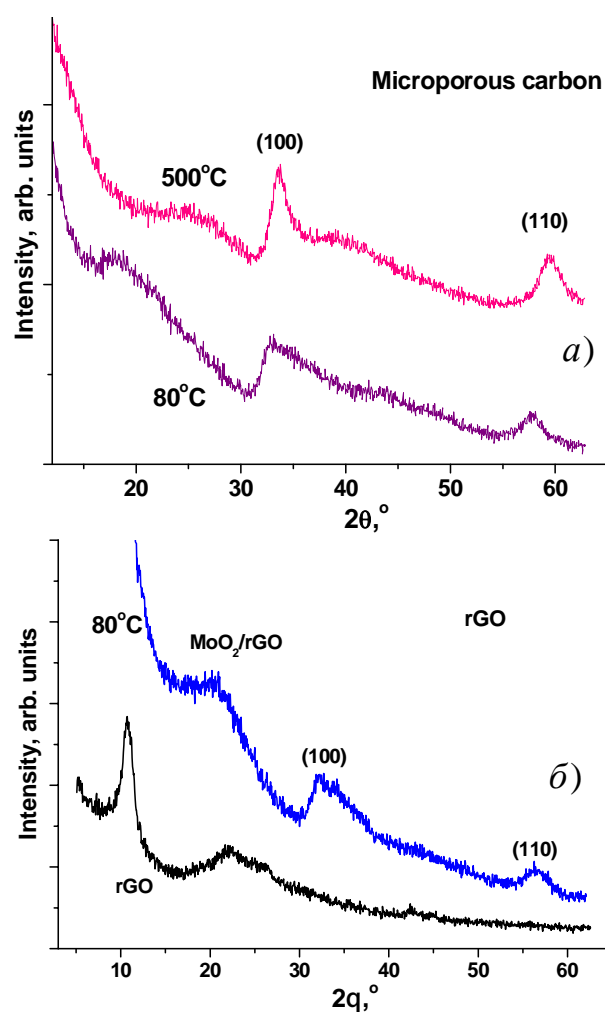


Рис. 4.44. Дифрактограми MoS_2 синтезованого гідротермальним методом за умови наявності в реакційному середовищі мікропористого вуглецю (а) та колоїдного розчину оксиду графену (б)

ння агломератів за умови порівняно рівномірнішого розподілу вуглецевої компоненти по об'єму композиту (рис.4.45, б).

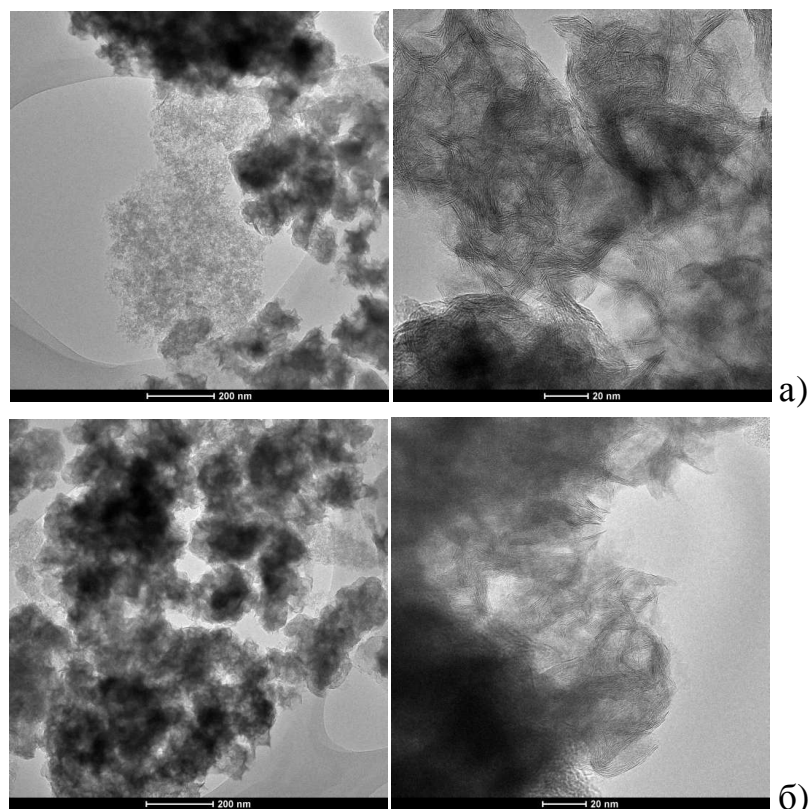


Рис. 4.45. ТЕМ- зображення MoS_2/C , отриманого гідротермальним методом за умови присутності в реакційному середовищі мікропористого вуглецю після термообробки при 80(а) та 500°C (б)

Композит MoS_2/rGO характеризується порівняно нижчим ступенем кристалічності (рис. 4.44, б), в діапазоні кутів $2\theta=15-25^\circ$ спостерігається дифузне гало, причому максимум інтенсивності дифрагованих рентгенівських променів зміщений в сторону нижчих кутів у порівнянні з аналогічною областю для випадку дифрактограми rGO, отриманого гідротермальним відновленням колоїдного розчину оксиду графену, що передбачає збільшення відстаней між графеновими площинами у вуглецевій компоненті композиту.

З точки зору морфології, матеріал MoS_2/rGO має ряд характерних особливостей, в порівнянні з MoS_2/C , отриманим за участі мікропористого вуглецю (рис.4.46). Чітко спостерігається ламелярна наноструктура, слабо пов'язані між собою частинки композиту формують багатошарові квазідвомірні агломерати (рис.4.46, а), причому після відпалу при 500°C формуються міжчастинкові щілиноподібні пори (рис.4.46, б). Причиною додаткової сепарації

частинок є термічно-ініційоване продовження процесу ексfolіації графенової компоненти.

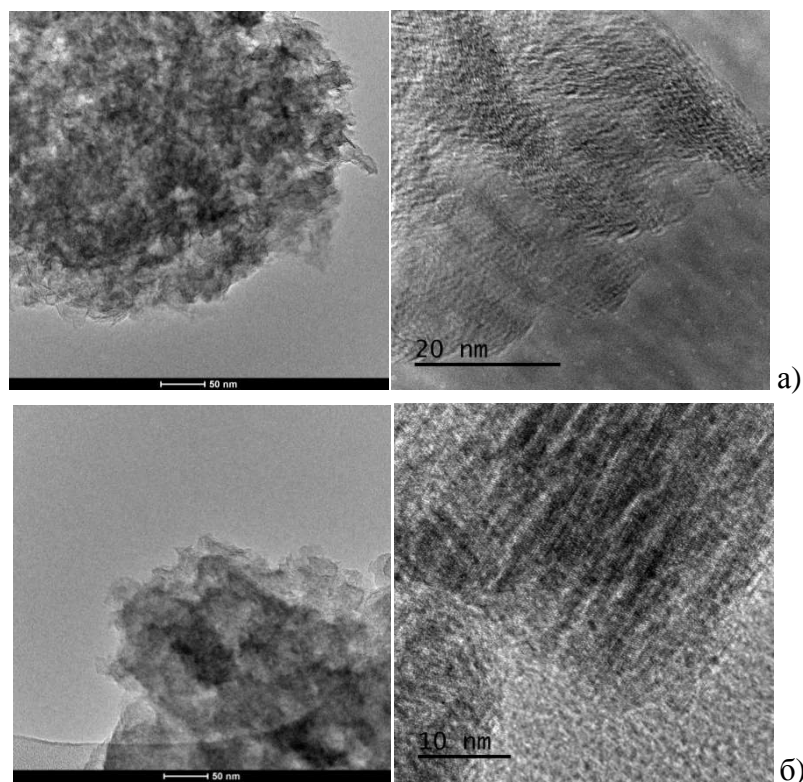


Рис. 4.46. TEM-зображення MoS_2/rGO , отриманого гідротермальним методом, після термообробки при 80(а) та 500°C (б)

4.7. Електрохімічні властивості MoS_2 та композитів MoS_2 / мезопористий вуглець і MoS_2 / відновлений оксид графену при їх застосуванні як електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів

Синтезовані матеріали апробувалися як електроди електрохімічних накопичувачів енергії з застосуванням стандартної триелектродної схеми з реєстрацією змін потенціалу відносно хлор-срібного електроду порівняння. Електролітом в цьому випадку знову служив 6М водний розчин КОН. Тестування здійснювалося у гальваностатичних умовах для густин струму в діапазоні значень 1-5 А/г (рис.4.47). На розрядних кривих, отриманих для електродів на основі MoS_2 без вуглецевої компоненти, присутнє плато в інтервалі значень потенціалів 0,25-0,35 В, що є свідченням протікання окисно-відновних реакцій. Аналогічна ділянка присутня на розрядних кривих, отриманих для випадку електродів на основі композитних карбон-вмісних систем (рис. 4.47, б-в).

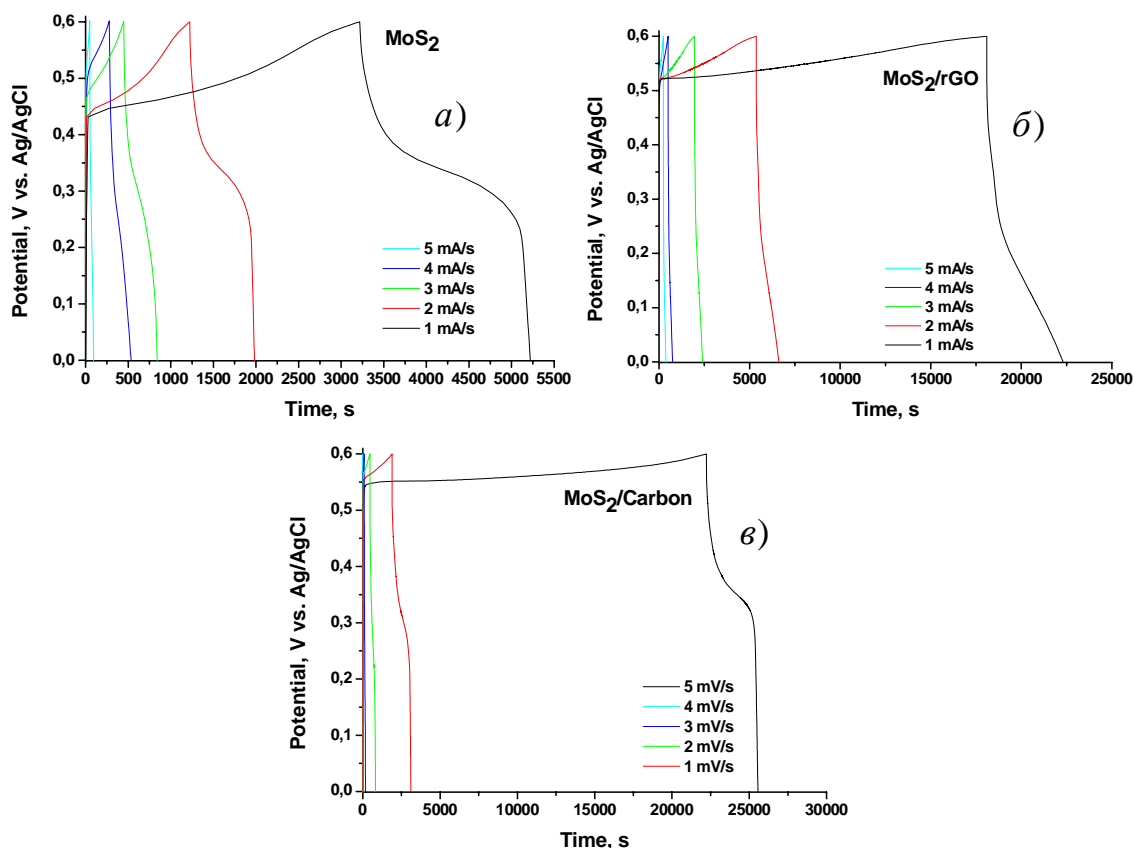


Рис. 4.47. Криві гальваностатичного циклювання для модельних електрохімічних джерел струму з електродами на основі матеріалів MoS₂, MoS₂/rGO, а також MoS₂/C

Застосування методу циклічної вольтамперометрії у діапазоні швидкостей сканування потенціалу 0,5-5,0 В/с дозволило отримати додаткову інформацію про характеристики редокс-процесів на поверхні електродного матеріалу (рис. 4.48). На анодній та катодній гілках кривих вольтамперограм для електрода на основі MoS₂ присутні окисно-відновні (рис. 4.48, а). Якщо для MoS₂ та MoS₂/rGO відносна інтегральна інтенсивність катодних та анодних піків є приблизно рівною, то для матеріалу MoS₂/C інтенсивність піків на анодній вітці є переважаючою (рис. 4.48, а-в), причому спостерігається зміщення піку в бік нижчих потенціалів (рис.4.48, г). На анодній вітці для цього матеріалу також спостерігається пік, що відповідає реакціям окиснення, проте він виражений не настільки чітко з одночасним зміщенням відносно положення відповідного піку на анодній гілці для MoS₂ без вуглецевої компоненти. Для випадку композитного матеріалу MoS₂/rGO піки, що відповідають як катодній, так і на анодній реакції є уширеними, що є свідченням протікання ряду електрохімічних реакцій при близьких потенціалах. Положення піків на анодній гілці при зміні швидкості сканування зсуваються в область нижчих потенціалів, що передбачає

наявність складової необоротних процесів (рис. 4.48, г). В той же час, для всіх тестованих матеріалів спостерігається близькі до лінійної залежності пікових значень струмів, що відповідають процесу окиснення (рис. 4.48, д). Лінеаризації цих залежностей в координатах " струму - швидкість розгортки потенціалу в степені 0,5" свідчить про квазіоборотний тип окисно-відновних реакцій, які відбуваються на межі розділу електрод / електроліт.

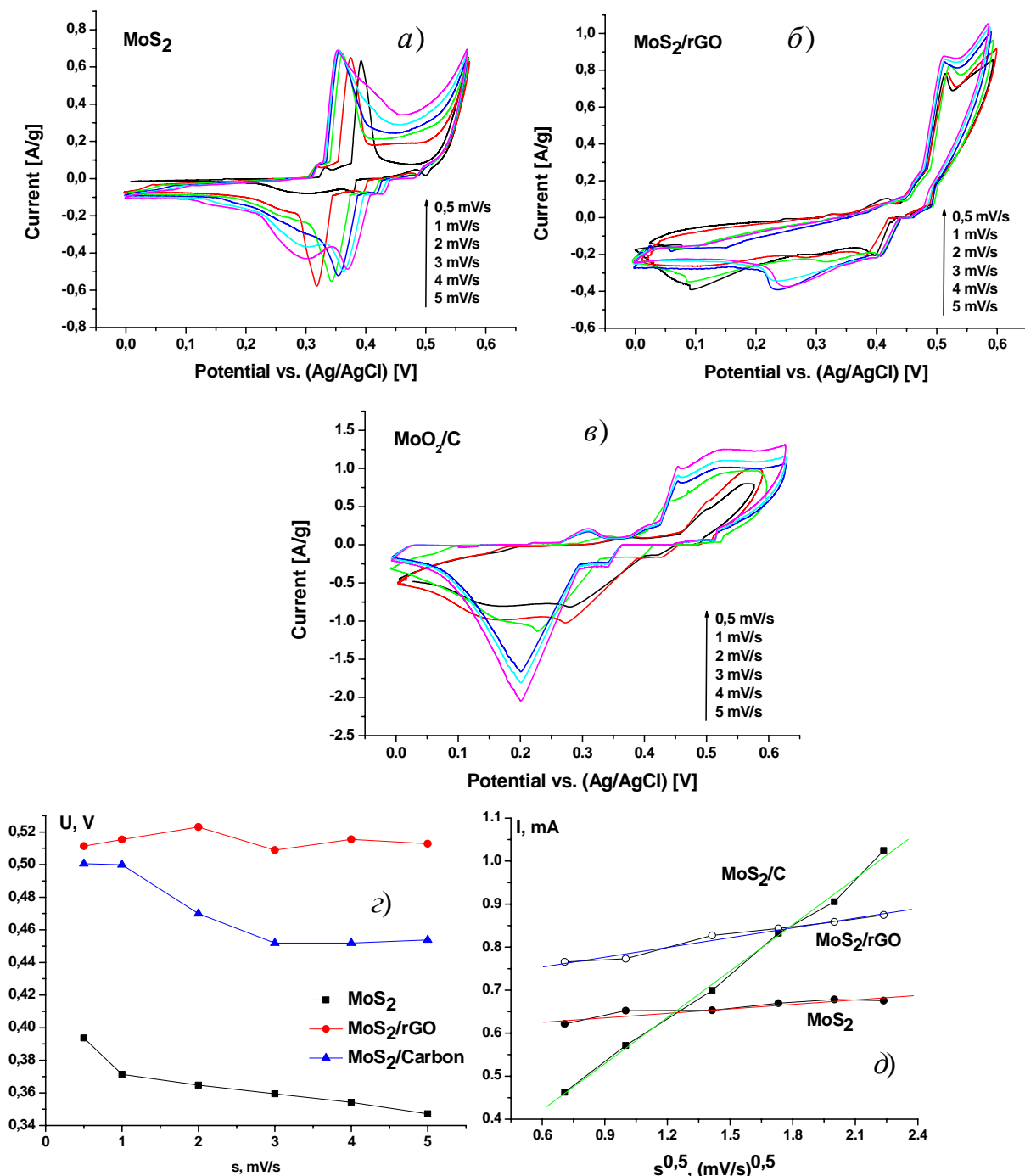


Рис. 4.48. ЦВА-криві, отримані для електродів на основі MoS₂, MoS₂/rGO, а також MoS₂/C (а, б, в), залежність потенціалів анодного піку від швидкості сканування (г) та залежність значення пікового струму на анодній вітці від швидкості сканування потенціалу в степені 0,5 (д)

Результати розрахунків величини питомої ємності систем MoS_2 , MoS_2/rGO та MoS_2/C за даними гальваностатичного та потенціодинамічного циклювань узагальнено на рис. 4.49, а та б.

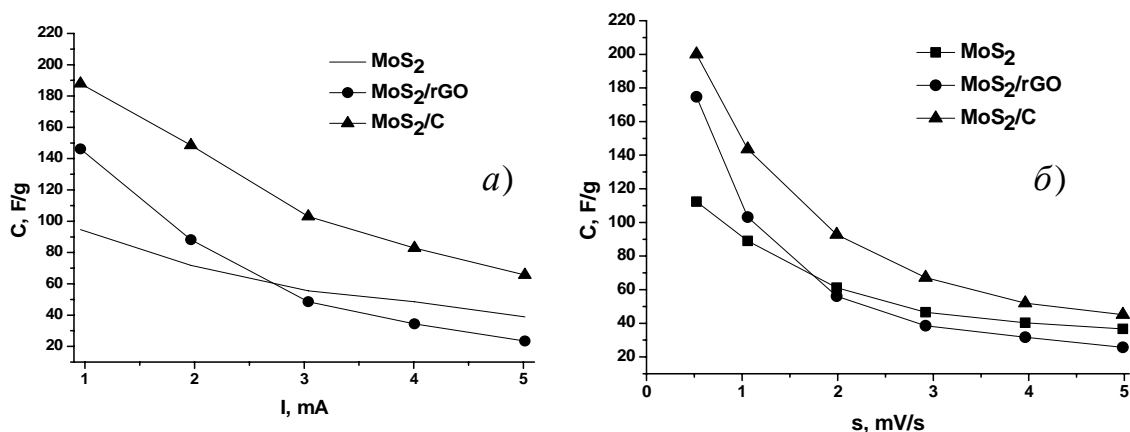


Рис. 4.49. Залежності питомої ємності електродів на основі матеріалів систем MoS_2 , MoS_2/rGO та MoS_2/C від величини струму гальваностатичного розряду (а) та швидкості зміни потенціалу (б)

Порівнюючи отримані дані для матеріалів MoS_2 , MoS_2/rGO та MoS_2/C , можна стверджувати, що незалежно від типу експериментального методу максимальними значеннями ємності (190 Ф/г при розрахунку на основі результатів гальваностатичного циклювання та в околі 200 Ф/г відповідно до даних ЦВА-аналізу) характеризується композитний матеріал MoS_2/C (рис. 4.49). Додатково можна відзначити, що для MoS_2/C зафіксовано мінімальну швидкість спаду питомої ємності зі збільшенням величини струму розряду чи зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу.

Таким чином, ще раз можна підсумувати, що сумісний гідротермальний синтез дозволив успішно отримати як ультрадисперсний MoO_2 так і при введенні в реакційне середовище пористого вуглецю чи відновленого оксиду графену, композитних матеріалів MoO_2/C та MoO_2/rGO . Для всіх зразків спостерігається присутність рентгеноаморфної складової, причому для випадку MoO_2/rGO є анізотропія форми частинок оксидної складової та зменшення розмірів кристалітів MoO_2 в кристалографічному напрямку [111] внаслідок орієнтації графенових фрагментів, які відіграють роль центрів нуклеації при гідротермальному синтезі. Також було встановлено, що середні розміри областей когерентного розсіювання для фази MoO_2 для систем MoO_2 , MoO_2/rGO та MoO_2/C рівні 5,2, 6,0 та 6,4 нм, відповідно. MoO_2 складається з сферичних агломератів, розміри яких лежать в діапазоні 14-17 нм, тоді як для композиту MoO_2/rGO розміри агломератів менші (12-

13 нм) за умови відносно одноріднішої структури матеріалу з формуванням вуглецевих оболонок навколо частинок оксидної фази.

Аналіз пористої структури виявив, що якщо для MoO_2 домінують мезопори, то для MoO_2/rGO та MoO_2/C чітко виділяється вклад графенової компоненти, що характеризується як мікро- так і мезопорами за умови звуження діапазону розподілу пор для оксидної складової у результаті заповнення міжчастинкових пор фрагментами rGO та вуглецевого матеріалу. Температурна залежність питомої провідності MoO_2 передбачає фононно-контрольований перколяційний тип електронного транспорту, залежний від характеристик зовнішнього електричного поля. Для композитів було виділено провідність по міжзеренних границях (типова на низьких частотах) та перенос електронів в об'ємі кристалітів (типова на високих частотах) з близькими енергіями активації ($0,146 \pm 0,015$) еВ. Збільшення температури вимірювання призводить до систематичних змін спектру провідності MoO_2/rGO , причому зі збільшенням частоти, провідність графенової складової зменшується, а оксидної – зростає. Для оксидної компоненти MoO_2/rGO при високих та низьких частотах значення енергій активації провідності становлять $0,10 \pm 0,01$ та $0,23 \pm 0,01$ еВ, тоді як для графенової компоненти вони складають $0,12 \pm 0,01$ та $0,23 \pm 0,01$ еВ. Було запропоновано модель, що передбачає реалізацію для композиту переносу носіїв струму по межах розділу між частинками MoO_2 та фрагментами rGO. Гідротермальний синтез сприяє формуванню графенових пакетів, які служать центрами зародкоутворення MoO_2 з утворенням тримірних сіток, утворених наночастинками MoO_2 та rGO. Застосування моделі Друде дозволило описати частотні залежності провідності MoO_2/C , причому для MoO_2/C (1:1) зафіксовано два характеристичні значення енергії активації провідності – $0,046$ та $0,019$ еВ. Вуглецеві фрагменти формують оболонки навколо кластерів MoO_2 . Перенесення носіїв заряду при температурах $\leq 75^\circ\text{C}$ відбувається по каналах, сформованих вуглецевими частинками, тоді як при вищих температурах відбуватиметься міграція електронів між частинками MoO_2 та мікропористого вуглецю.

Для випадку електродного матеріалу на основі композитної системи MoO_2/rGO , спостерігається збільшення коефіцієнта дифузії від $1,3 \cdot 10^{-12}$ до $4,1 \cdot 10^{-12}$ cm^2/s (для MoO_2 без вуглецевої компоненти $D=4,6 \cdot 10^{-13}$ cm^2/s) при збільшенні співвідношення вмістів оксидної та графенової компонент з 1:1 до 1:2, що зумовлює досягнення величини питомої ємності до 395 Ф/г.

Виявлено, що при низьких швидкостях сканування потенціалу для композитних систем домінує псевдоємнісний механізм накопичення заряду,

тоді як збільшення швидкості сканування веде до росту електростатичної ємності. Композити MoO_2/rGO і MoO_2/C очікувано характеризуються спадом редокс-активності при збільшенні вмісту вуглецевої компоненти. Максимальна питома ємність для матеріалів MoO_2/C (1:1) та (1:2) становить близько 225 і 120 Ф/г відповідно.

Показано, що застосування катіонних ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) чи неіонних (Triton-X) поверхнево-активних речовин дозволило за умови застосування гідротермального підходу, синтезувати ультрадисперсні композити на основі MoS_2 та вуглецю за можливістю контролю морфології, причому в цих системах квазі-двомірні фрагменти дисульфиду молібдену розділені шарами аморфного вуглецевого матеріалу. Використання електродного матеріалу на основі композитів MoS_2/rGO (1:1) та MoS_2/C (1:1) у водному 6 М КОН дозволяє досягнути значень питомої ємності до 200 Ф/г.

Література до розділу

[132, 150-202]

РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРНІ, МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ТА ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ

Перевагою шаруватих гідроксидів перехідних металів при їх застосуванні як електродних матеріалів для електрохімічних накопичувачів енергії, поряд з відкритою структурою та редокс-активністю, можна вважати можливість реалізації протонного механізму провідності. Апробація електродних композицій на основі гідроксиду нікелю, як матеріалу з електрофізичними властивостями, відмінними порівняно з оксидами і сульфідами молібдену, стала метою цієї частини дисертаційного дослідження.

5.1. Гідроксид нікелю: структура, властивості, отримання

Для гідроксиду нікелю типовими є дві поліморфні модифікації α - та β -форми [203]. Кристалічні ґратки для обох модифікацій володіють гексагональною симетрією з шаруватою структурою, в якій йони OH^- формують щільну гексагональну упаковку. При цьому, шари базальної площини побудовані з пакетів HO-Ni-HO , а катіони Ni^{2+} займають октаедричні порожнини, сформовані аніонами. Утворену таким способом кристалічну структуру $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ представлено на рис. 5.1. Типові параметри ґратки для $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (просторова група симетрії P3m1): $a=0,312$ нм та $c=0,461$ нм.

Поліморфна модифікація α -типу складається з просторово розупорядкованих октаедрів NiO_6 за умови дефіцит OH -груп, тобто структура може бути описана загальною формулою $[\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}]^{x+}$. Для компенсації позитивного заряду між розвернутими один відносно одного шарами розміщуються аніони OH^- та молекули води [205]. В результаті міжшарова відстань зростає з 0,46 до приблизно 0,8 нм (рис.5.2). Таким чином α -фаза описується як $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ і може бути представлена як сукупність шарів $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, орієнтованих паралельно в кристалографічній площині (ab),

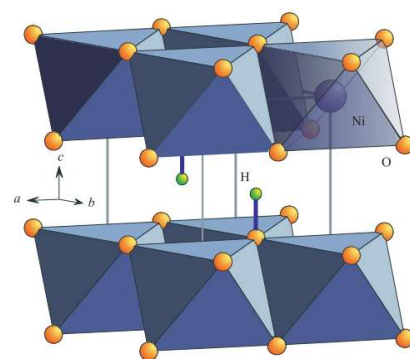


Рис. 5.1. Кристалічна структура $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. [204]

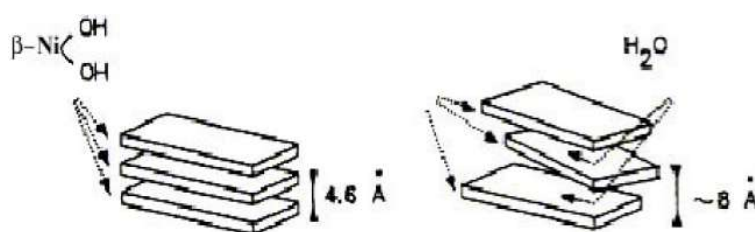
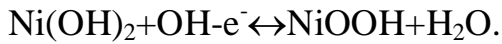


Рис. 5.2. Структура β - та α -поліморфів $\text{Ni}(\text{OH})_2$

між якими знаходяться інтеркальовані молекули води (рис.) [206] за умови варіації значень x в діапазоні $0,41 \leq x \leq 0,7$ [207]. Типова дифрактограма нанокристалічного β -Ni(OH)₂. представлена на рис.5.3.

Процеси, що відбуваються на електроді β -Ni(OH)₂ у водному електроліті можна описати рівнянням [209]:



У процесі заряду (окиснення) гідроксид нікелю перетворюється у оксогідроксид NiOOH. Структура β -Ni(OH)₂ формується октаедрами [NiO₆], з спільними ребрами, протони в складі гідроксогрупи локалізовані у міжшаровому просторі, тому катодний процес можна описати як твердофазну дифузію протонів. Окиснення β -Ni(OH)₂ до β -NiOOH веде до зміни кристалічної структури: спостерігається ріст в напрямку нормальному до базальної площини (з 0,46 до 0,48 нм) і зменшення у площині ab (з 0,31 до 0,28 нм). В процесі окиснення відбуваються переходи β -NiOOH \rightarrow γ -NiOOH, які супроводжуються ростом параметра ґратки у напрямку осі c аж до 0,7 нм. При відновленні (анодний процес) γ -NiOOH перетворюється в нестабільну у лужному середовищі фазу α -NiOOH з сталою ґратки в напрямку осі c , рівною 0,76 Å. α -NiOOH нестабільний у лужному середовищі і трансформується в β -Ni(OH)₂ [204] (рис. 5.4).

Підвищення швидкості перебігу електрохімічних процесів можна добитися при застосуванні ультрадисперсного β -Ni(OH)₂ як компоненти електродного матеріалу. Можна виділити два класи методів отримання нанорозмірних частинок гідроксиду нікелю. Перший полягає в отриманні нано-

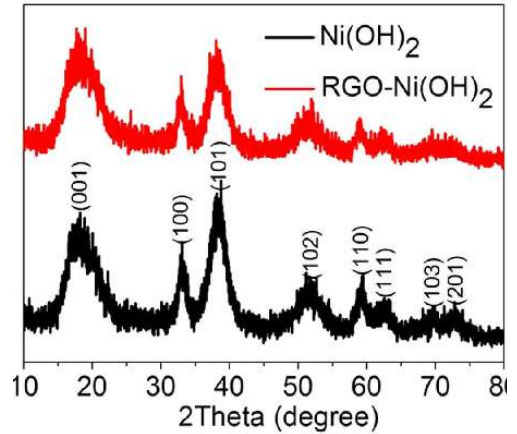


Рис. 5.3. Типова дифрактограма нанокристалічного β -Ni(OH)₂. та композиту β -Ni(OH)₂ /rGO [208].

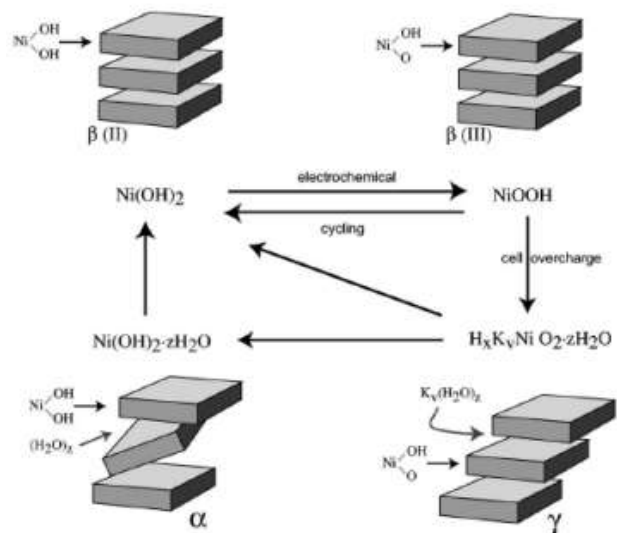


Рис.5.4. Схема електрохімічних процесів та структурних перетворень у джерелах енергії на основі гідроксиду нікелю [210]

листів шаруватої структури з кристалів гідроксиду шляхом їх механічної, хімічної чи інтеркаляційної ексfolіації. Другий – передбачає безпосереднє отримання квазідвоірних частинок β -Ni(OH)₂ рідиннофазовими методами (хімічне осадження, гідротермальний чи сольвотермальний синтез). Перевагами другого підходу можна вважати можливість впливати на характеристики отриманого матеріалу варіаціями умов синтезу та придатність процесу до масштабування.

Одним з найперспективніших методів отримання гідроксидів нікелю є гідротермальний метод, який передбачає одностадійність процесу, високий ступінь змішування компонентів та можливість контролю морфології та фазового складу синтезованих кристалів. Зокрема, авторами [211] було отримано нанотрубки Ni(OH)₂ та продемонстровано можливість його використання як матеріалу катода електрохімічних накопичувачів енергії. Авторами [212] отримали нанолісти Ni(OH)₂, а [213] – порожнисті сфери.

5.2. Синтез та структурно-морфологічні характеристики ультрадисперсного β -Ni(OH)₂ та композитів β -Ni(OH)₂/rGO (серія N1)

Ультрадисперсний β -Ni(OH)₂ серії N1 та композити на його основі та відновленого оксиду графену (β -Ni(OH)₂/rGO) отримувалися гідротермальними методом. Протокол синтезу включав розчинення 1,19 г хлориду нікелю NiCl₂·6H₂O і 0,5 г аміаку в 60 мл дистильованої води за участі 1 г поліетиленгліколю (PEG-6000) в якості поверхнево-активної речовини та гідроксиду натрію як регулятора значення рН реакційного середовища. Отриманий після перемішування впродовж 30 хв розчин синього кольору було поміщено в автоклав. Термообробка здійснювалася при 160°C впродовж 24 год.

Формування гідроксиду нікелю в процесі синтезу можна описати наступним чином. На початковій стадії відбувається гідроліз кристалогідрату хлориду нікелю у водному середовищі з формуванням октаедрично-координованих гідрокомплексів. Взаємодія з аміаком веде до утворення гексамінінікелю (II) (Ni[NH₃]₆)²⁺. Подальша взаємодія з гідроксидом натрію і зміна кольору розчину на зелений свідчить про утворення акваіонів (Ni[H₂O]₆)²⁺, які взаємодіятимуть з NaOH з нуклеацією частинок гідроксиду нікелю. Отриманий осад промивався до значення рН=7 дистильованою водою та висушувався при 60°C [214]. Колоїдний розчин оксид графену отримувався відповідно до протоколу методу Хамерса (див. розділ 3). Відновлення оксиду графену (rGO) здійснювалося гідротермальним методом за участі гідрату гідразину. Композити β -гідроксид нікелю/ відновлений оксид графену (β -Ni(OH)₂/ rGO) отримувалися за допомогою ультразвукової

диспергування. Ультразвукова обробка відбувалася у водному середовищі впродовж 45 хв за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А, діапазон робочих частот 20–25 кГц.

Серед ефектів впливу ультразвукових полів (кавітація, звуковий тиск, звукокапілярний ефект, акустичні потоки) основний вклад в диспергування має кавітація, яка виникає у колоїдному розчині в результаті локального зниження тиску при проходженні акустичної хвилі [215]. Кавітаційні бульбашки, переміщуючись в області з вищим тиском, закриваються, генеруючи вторинні ударні хвилі, що призводить до локальних неоднорідностей локального тиску і температури. Масове співвідношення β -Ni(OH)₂ та rGO компонент становило 2:1.

Хімічне відновлення оксиду графену з використанням гідразину приводить до видалення карбоксильних, епоксильних та гідроксильних груп з можливим перегрупуванням графенових листів. За цих умов зразок rGO перебуває в стані близькому до аморфного і на кривих дифракційного відбивання видно тільки дифузне гало у діапазоні $2\theta = 20$ - 60° (рис.5.5). Локальні максимуми спостерігаються при $2\theta=27$ та 42° , що відповідає структурі відновленого оксиду графену [216].

Дифрактограма для β -Ni(OH)₂ характеризується уширенням рефлексу (001) як результату наявності частинок гідроксиду нікелю з розмірами близько 30-40 сталих ґратки (15-20 нм) у напрямку кристалографічної осі *c*. Наявність плоских дефектів не впливає на товщину даного рефлексу [217]. Середній розмір кристалітів становить близько 15 нм. На дифрактограмі композиту Ni(OH)₂/rGO спостерігається зростання інтенсивності в діапазоні $2\theta=25$ - 30° . Також спостерігається розширення рефлексів (100) та (101), яке зумовлене наявністю плоских дефектів. Можна припустити, що ультразвукова дисперсія призводить до включення фрагментів в міжплосинні відстані β -Ni(OH)₂. Середній розмір кристалітів фази β -Ni(OH)₂ у композитному матеріалі становить близько 13 нм [218].

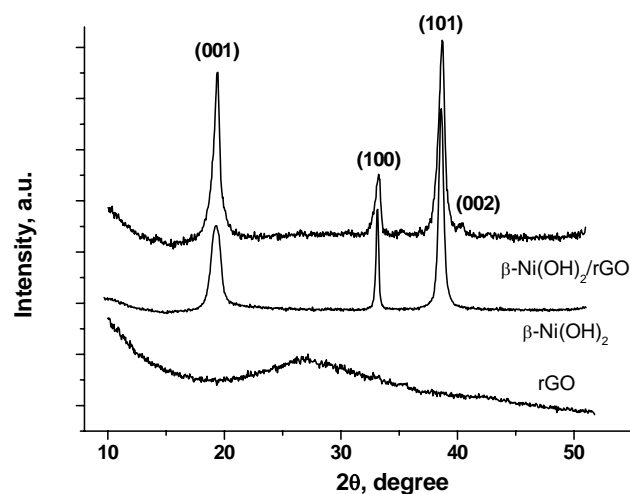


Рис. 5.5. X-променева дифрактограма для rGO, β -Ni(OH)₂, β -Ni(OH)₂/rGO

Морфологія частинок була досліджена з допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) (прилад Vega 3MLN TESCAN). Згідно з даними СЕМ, вихідний зразок rGO складається з розпорядкованих графенових пакетів (рис.5.6, а), в той час як вихідний зразок Ni(OH)₂ сформований сферичними агломератами з розмірами близько 1-2 мкм (рис.5.6, б). Між агломератами частинок Ni(OH)₂ для композитного матеріалу спостерігаються фрагменти відновленого оксиду графену (рис.5.6, в).

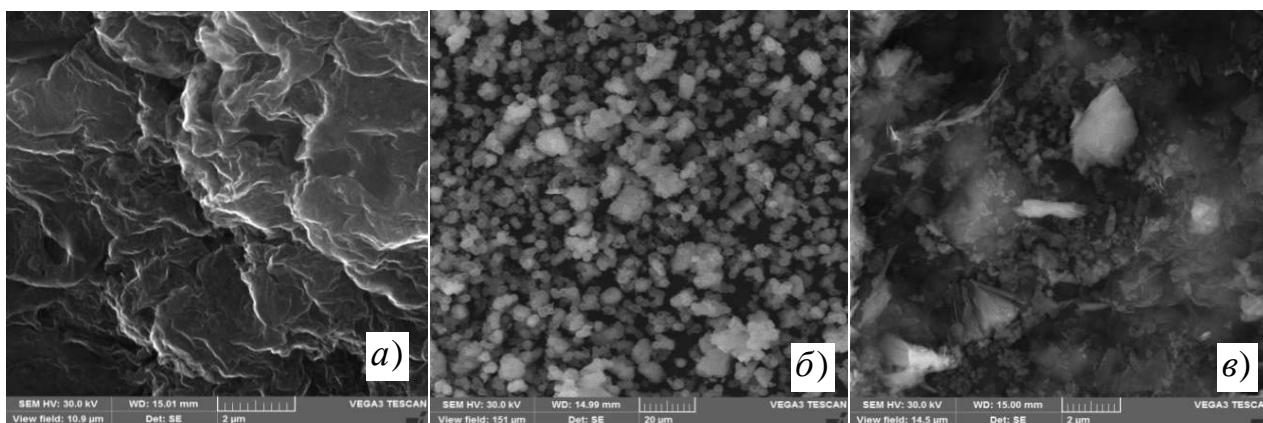


Рис.5.6. СЕМ зображення частинок rGO (а), β -Ni(OH)₂(б) та β -Ni(OH)₂/rGO(в)

Пориста структура та питома площа поверхні були досліджені за допомогою низькотемпературної абсорбції азоту (рис. 5.7, а). Встановлено, що величина питомої площі поверхні для β -Ni(OH)₂ становить близько 20 м²/г, тоді як композит β -Ni(OH)₂/rGO характеризується питомою площею поверхні на рівні 88 м²/г. Варто зауважити, що розрахована методом BET величина питомої площі поверхні для rGO, застосованого при отриманні композиту становила 402 м²/г. Розподіли пор за розмірами для β -Ni(OH)₂ та комопозиту β -Ni(OH)₂/rGO є загалом однотипні, що передбачає ключову роль в організації морфології композиту саме нікель-вмісної компоненти.

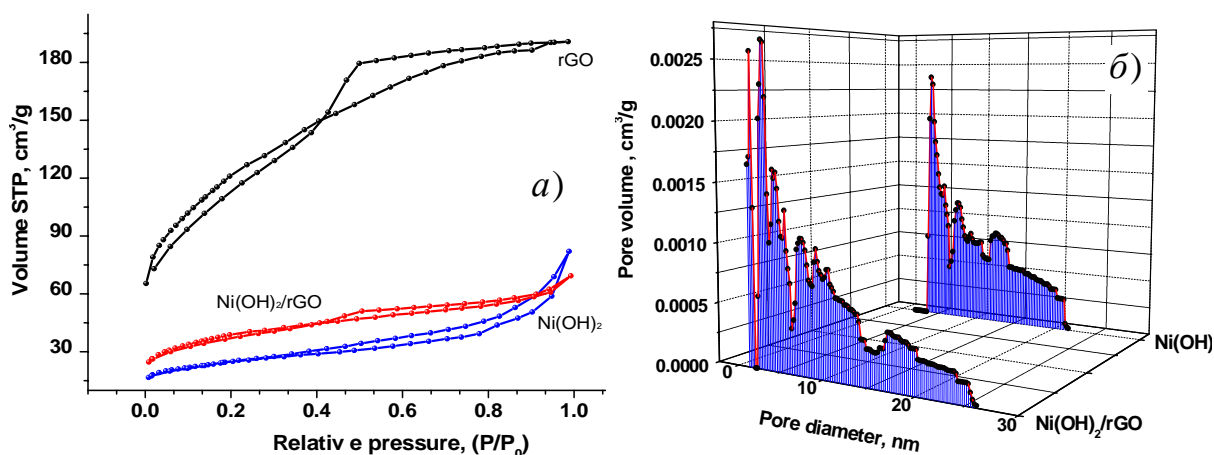


Рис. 5.7. Ізотерми низькотемпературної сорбції азоту (а) та розподіли пор за розмірами (б) для зразків rGO, β -Ni(OH)₂, β -Ni(OH)₂/rGO

5.3. Електрохімічна поведінка β -Ni(OH)₂ та композиту β -Ni(OH)₂/rGO

Як вже згадувалося, розробка гібридних систем, які б поєднували фарадеївський електрод (джерело енергії) і електрод ПЕШ (джерело живлення), дозволяє отримати високоефективну електрохімічну систему [2]. Основна проблема полягає у підтримці оборотності окислювально-відновних реакцій, що залежить від властивостей типів електродів і правильного функціонування всіх компонентів електрохімічного конденсатора як єдиної системи. Розробка нових матеріалів для електродів є надзвичайно важливою для наступного технологічного прогресу в цій галузі. Серед перспективних матеріалів для фарадеївського електрода (RuO₂, MnO₂, MoO₃) є гідроксид нікелю Ni(OH)₂, що має високу теоретичну питому ємність (близько 2358 Ф/г [219]), проте низька електропровідність обмежує його використання. Формування композитних матеріалів β -Ni(OH)₂/rGO дозволяє покращити електрохімічні властивості цього матеріалу.

Електрохімічні дослідження проводилися у триелектродній комірці з хлор-срібним електродом порівняння, платиновим протиелектродом та робочим електродом у вигляді матеріалу впресованого в нікелеву сітку. Електродна композиція складалася з 90 мас. % активного матеріалу, 5 мас. % ацетиленової сажі та 5 мас. % полівініліденфториду змішаного з N-метилпіролідом. В якості електроліту використовувався 6 М водний розчин КОН. Гальваностатичні дослідження здійснювалися при значеннях питомих струмів 0,2, 0,5 та 1 А/г. Потенціодинамічне циклювання здійснювалося при значеннях швидкостей сканування потенціалу 1, 2, 3, 4, 5, 10 мВ/с. Розрахунок питомої ємності здійснювався з використанням підходів, апробованих в попередніх розділах відповідно до методики, описаної в [220].

Встановлено, що rGO електрод при всіх швидкостях сканування характеризується вольтамперограмами, близькими до прямокутної форми, що передбачає домінування ПЕШ-механізму накопичення заряду (рис. 5.8, а). Еліптична деформація ЦВА-кривих, пов'язана з вкладками псевдоємності в результаті взаємодії оксигеновмісних функціональних груп та іонів H⁺ (див. Розділ 3) є порівняно незначною. Псевдоємнісний відгук в даному випадку зумовлюватиметься впливом карбонільних та гідроксильних поверхневих груп [221]. На відміну від електродів на основі rGO, редокс відгук яких відносно слабкий, матеріали β -Ni(OH)₂ та β -Ni(OH)₂/rGO проявляють чітко виражені псевдоємнісні властивості в діапазоні потенціалів 0,0 – 0,5 В відносно Ag/AgCl електрода в результаті фарадеївських поверхневих реакцій (рис. 5.8, б, в).

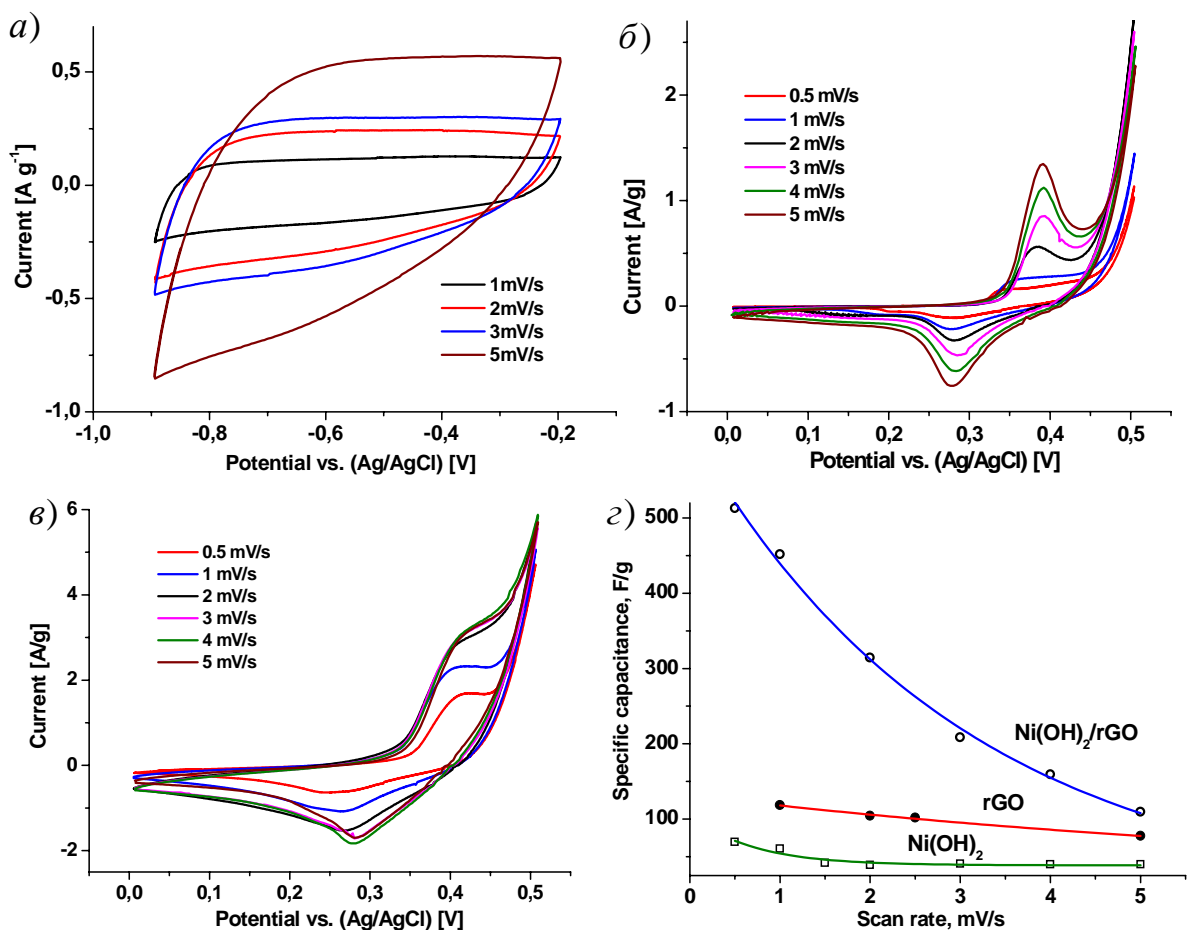


Рис. 5.8. Результати потенціодинамічного циклювання електродів на основі rGO (а), β-Ni(OH)₂ (б) і β-Ni(OH)₂/rGO(в) та залежність питомої ємності від швидкості сканування (г).

Для електроду на основі β-Ni(OH)₂/rGO окисно-відновні піки на ЦВА-залежностях спостерігаються у тому самому діапазоні потенціалів, що і для випадку застосування чистого Ni(OH)₂ (рис. 5.8, б ,в). Окисно-відновні процеси за участі гідроксиду нікелю та ОН-груп лужного електроліту в цьому випадку можуть бути описані наступним чином: $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Розвинена питома поверхня та особливості гідротермального синтезу обумовлюють наявність інтеркальованих молекул води між укладеними шарами β-Ni(OH)₂ (рис. 5.9). У випадку нанодисперсних частинок β-Ni(OH)₂ особливо при їх контакті з пакетами rGO, які характеризуються електронним типом провідності, а також за умови дефектності структури стає можливим перенос електронів за схемою $\text{Ni(OH)}_2 - \text{e}^- = \text{Ni(OH)}_2^+$ та формування центрів Ni(OH)_2^+ . Питома провідність зразка чистого rGO, що використовувався для утворення композиту при 298 К, становить близько 27 См / м, тоді як дійсна частина провідності зразків β-Ni(OH)₂ та β-Ni(OH)₂/rGO – $9,0 \cdot 10^{-7}$ та $9,7 \cdot 10^{-5}$ См / м відповідно. Поляризаційний вплив молекул води викликає

зменшення енергії депротонізації за реакцією $\text{Ni}(\text{OH})_2^+ - \text{H}^+ = \text{NiOOH}$. В цих умовах при взаємодії вільних протонів і міжкристалічних молекул води утворюватимуться йони гідроксонію H_3O^+ . Нестабільність H_3O^+ в лужних середовищах призводить до депротонізації з наступною міграцією протонів у міжшаровому просторі через посередництво молекул води H_2O і протонних дефектів. Таким чином, зарядний та розрядний процеси електродів на основі $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ передбачають твердотільну дифузію протонів [222]. Такий механізм, теоретично описаний в [223], передбачає важливість струмопровідних добавок, що дозволяють забезпечити ефективність передачі протона і мінімізувати вплив пасиваційних ефектів, що відбуваються на межі розділу електрод/електроліт. Піки, що відповідають процесам окиснення і відновлення на анодній та катодній вітках ЦВА - кривих, отриманих для електрода на основі $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ уширені і характеризуються відносно більшими значеннями питомих струмів у порівнянні з електродами на основі «чистого» $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Для випадку електрода на основі $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ спостерігається зсув потенціалу анодного піку у бік додатніх потенціалів порівняно з аналогічним піком для $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, що є свідченням внеску компоненти відновленого оксиду графену. Цей ефект може бути пояснений ростом внутрішнього опору $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ зі збільшенням швидкості сканування потенціалу [224, 225].

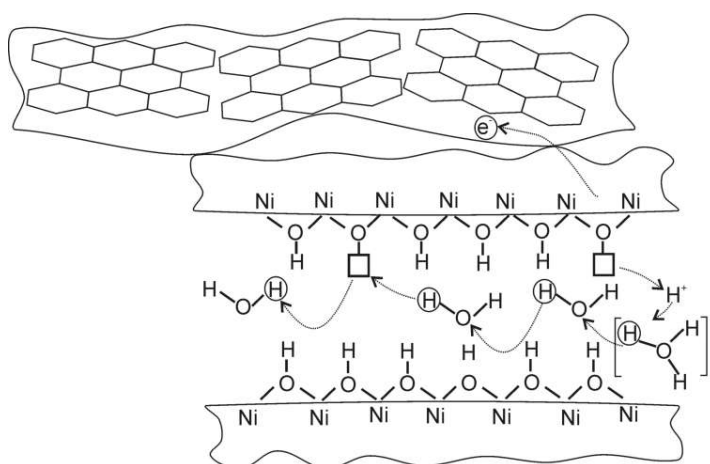


Рис. 5.9. Схематичне представлення міграції протона в $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$

Впродовж розрядного процесу протони дифундують з поверхні розділу частинок $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ / електроліт, при цьому компенсація заряду є результатом переходу електронів з нікелевого струмознамача до активного матеріалу електроду. Під час зарядного процесу відбувається перенесення протонів через поверхню розділу частинка/електроліт та їх взаємодія з гідроксильними групами з формуванням молекул води.

Композитний матеріал проявляє покращену електрохімічну активність в порівнянні з електродами на основі чистих $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ та rGO, що передбачає синергетичний ефект (рис. 5.8, г). Можливими причинами збільшення питомої ємності композитного електроду є збільшення рухливості носіїв заряду та площі контакту частинок Ni(OH)_2 з електролітом на стику з електронним провідником rGO, що відкриває можливості формування активних центрів Ni(OH)_2^+ . Ємність композитних електродів складається з електростатичної та дифузійно-контрольованої компонент. Вклади були розділені, використовуючи відмінності в залежності цих компонент від швидкості сканування потенціалу [226]: $Q = Q_{v=\infty} + av^{-1/2}$ та $Q^{-1} = Q_{v=0}^{-1} + av^{1/2}$, де Q – сумарний заряд, отриманий інтегруванням ЦВА кривих, при різних швидкостях сканування ($Q = Cm\Delta U = \frac{S}{2v}$, S – повна площа циклічних вольтамперних кривих), $Q_{v=\infty}$ – заряд подвійного шару та $Q_{v=0}$ – максимальний сумарний заряд, який може бути отриманий, a та b – константи.

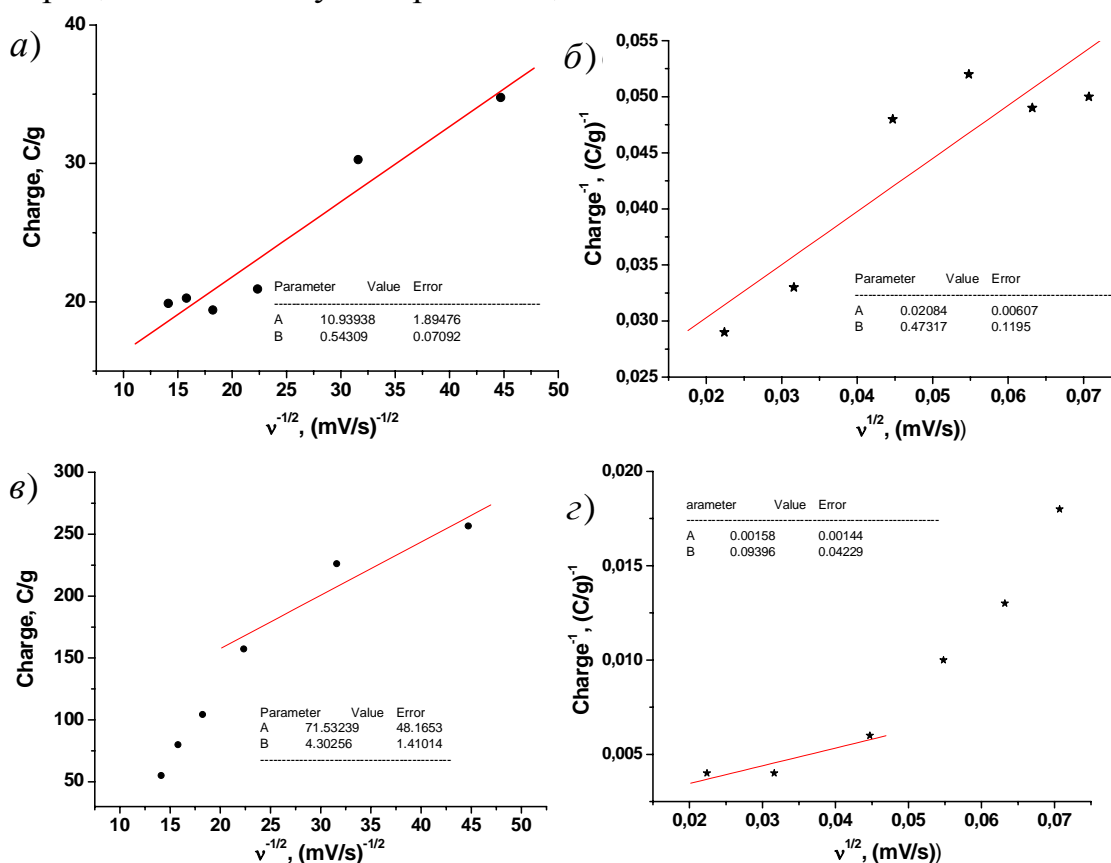


Рис. 5.10. Залежності сумарного заряду Q , накопиченого за цикл сканування від $v^{-1/2}$ (а, в) та Q^{-1} від $v^{1/2}$ (б, г) для $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (а, б) та $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ (в, г).

Експериментальні залежності Q від $v^{-1/2}$ і Q^{-1} від $v^{1/2}$ для електродів на основі $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (рис.5.10. а, б) і $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ (рис. 5.10, в, г), апроксимо-

вані лінійними залежностями дозволяють розрахувати вклад редокс-ємності. Встановлено, що частка псевдоємності як форми накопичення заряду рівна близько 77-80% для електрода на основі β -Ni(OH)₂ та 91 % для композиту β -Ni(OH)₂/rGO.

Лінійні залежності анодного та катодного пікових струмів від квадратного кореня швидкості сканування (рис. 5.11) передбачають квазіоборотний тип електрохімічної реакції [227]. Відхилення від ідеальної електрохімічної поведінки зумовлене

відносно малою швидкістю сканування та повільним заряд/розрядним процесом, контрольованим дифузією протонів. Можна запропонувати наступну модель, що базується, в тому числі, на узагальненні даних скануючої електронної мікроскопії: Матеріал Ni(OH)₂ складається з сферичних агломератів, які формуються з контактуючих між собою первинних частинок гідроксиду нікелю та об'ємною сіткою, утвореною випадково орієнтованими пакетами rGO. Середній розмір агломерату β -Ni(OH)₂ для композитного електрода в порівнянні з «чистим» β -Ni(OH)₂ зменшується до з 1 мкм до 250 нм внаслідок ультразвукової обробки, а перенесення електронів здійснюється через вуглецеві містки, сформовані між окремими первинними частинками, розмір яких відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу становить 13 нм. Довжину шляху йонного транспорту в цьому випадку можна вважати близькою до середнього розміру частинок, причому змінами концентрації електроліту нехтуємо. Редокс-процеси відбуватимуться в приповерхневих областях частинок електродного матеріалу, що контактуватимуть з електролітом, при цьому перенесення електронів відбуватиметься між частинками β -Ni(OH)₂ та rGO. За цих умов, процеси окиснення-відновлення є квазіоборотними електрохімічними реакціями і можуть бути описаними за допомогою рівняння Рендлса-Шевчика. Площу поверхні A можна оцінити використовуючи результати низькотемпературної

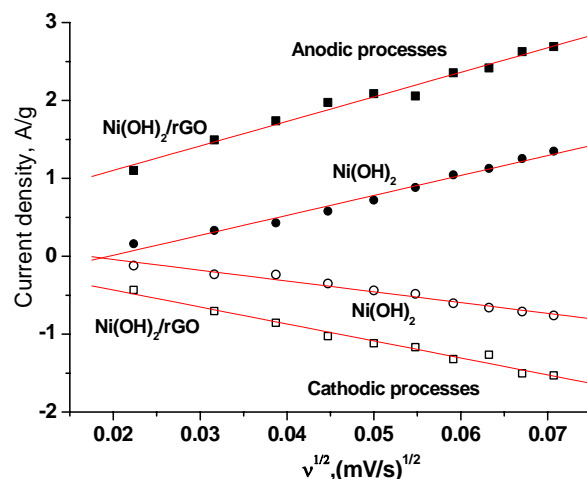


Рис. 5.11. Залежності пікових струмів, що характеризують реакції окиснення та відновлення як функції від квадратного кореня швидкості сканування потенціалу для електродів на основі β -Ni(OH)₂ та β -Ni(OH)₂/rGO.

порометрії, середня кількість частинок в електроді обчислюється з маси активного електродного матеріалу та середньої густини $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($4,10 \text{ г/см}^3$). Концентрація протонів у електроді розраховується з величини сумарного заряду, що пройшов через електрод протягом циклювання при різних швидкостях сканування потенціалу. Обчислені в рамках такої моделі інтегральні коефіцієнти дифузії для електродів $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ у випадку анодного процесу становлять $1,5 \times 10^{-11}$ та $2,6 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. У випадку катодного процесу коефіцієнти дифузії D є дещо меншими – $4,5 \times 10^{-12}$ та $2,1 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ відповідно. Отримані значення відповідають результатам авторів [228]. Коефіцієнти дифузії для протонів в ґратці мікрокристалічного гідратованого гідроксиду нікелю, що визначався за допомогою циклічного сканування потенціалу згідно з [229], виявилися дещо вищими – близько $3,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ та $4,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для процесів заряду та розряду відповідно. Варто зауважити, що спад коефіцієнта дифузії на стадії процесу відновлення для $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ приблизно в 7 разів більший в порівнянні з етапом окиснення, тоді як для електроду на основі композиту $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ це зменшення становить приблизно 1,3 рази.

Дифузія протонів у ґратці $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ може бути описана за допомогою стрибкового механізму у гідроксидному шарі з поверхні в об'єм первинних частинок, об'єднаних в агрегати [230]. Протони будуть мігрувати між ОН-групами під час анодного процесу (заряду). Зменшення розміру частинок $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ для електроду $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ веде до збільшення коефіцієнту дифузії протонів під час розрядного та зарядного процесів. Як результат, електрод на основі композиту $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ володіє ємнісними характеристиками в порівнянні з електродами, сформованими на основі компонент $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ та rGO .

Криві гальваностатичного циклювання отримувалися в потенціальному вікні 0-0,4 В при значеннях питомих струмів в діапазоні 0,08 А/г до 0,40 А/г (рис.5.12). Формування плато, яке спостерігається на розрядних залежностях в діапазоні потенціалів 0,25-0,32 В, є результатом псевдоємнісного відгуку електрода і відповідає процесу відновлення, попередньо ідентифікованого методом циклічної вольтамперографії. Розрядна ємність для електроду на основі композиту $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ є вищою порівняно з характеристиками «чистого» $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ при аналогічних струмах розряду. Зокрема ємність композиту становить приблизно 494 Ф/г при густині струму 0,08 А/г, на відміну від 121 і 133 Ф/г для rGO і $\text{Ni}(\text{OH})_2$ відповідно. Отримані значення питомої ємності є співмірними з даними, отриманими методом циклічної вольтампе-

рометрії (рис. 5.8, г), хоча, в загальному випадку можна очікувати тільки кореляції в тенденціях залежності цієї характеристики від типу електродного матеріалу. Питома ємність для всіх досліджуваних матеріалів зменшується з ростом густини струму, причому максимальною є швидкість спаду ємності для електрода $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{rGO}$. Ємність електродів rGO і $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ відносно слабше залежить від величини застосованої густини струму.

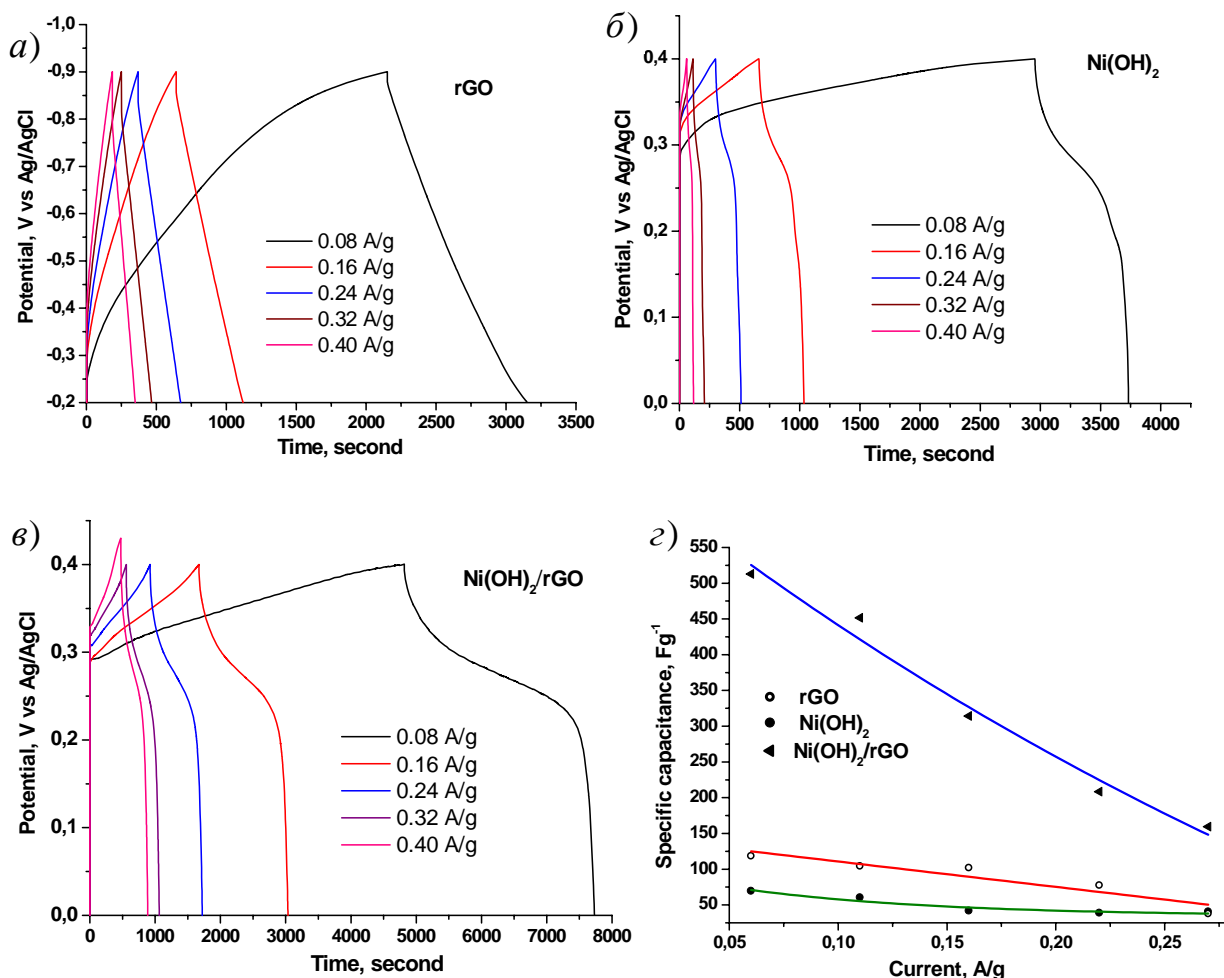


Рис. 5.12. Криві гальваностатичного циклювання, отримані для електродів на основі rGO(a), $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (б) та $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ (в), а також залежність розрахованих значень питомої ємності від густини струму (г)

Окисно-відновні реакції на міжфазній поверхні електрод/електроліт вивчалися за допомогою імпедансної спектроскопії, діаграми Найквіста для випадку різних значень прикладеного до електроду потенціалу представлено на рис.5.13.

Вимірювання імпедансного відгуку виконувалося при різних напругах зміщення, які відповідають використаним потенціальним вікнам для отримання додаткової інформації про кінетичні процеси, що відбуваються в електрохімічних системах. Діаграми Найквіста для електрода на основі rGO

складаються з широкого півкола в області високих та середніх частот (результат процесу перенесення заряду на поверхні розділу електрод/електроліт) і прямої ділянки в області низьких частот (дифузійне перенесення електричноактивних частинок). Початкова точка півкола визначає внутрішній опір електрода. Збільшення негативного потенціалу на електроді rGO під час вимірювань електрохімічного імпедансного спектру призводить до зменшення півкола в області високих частот.

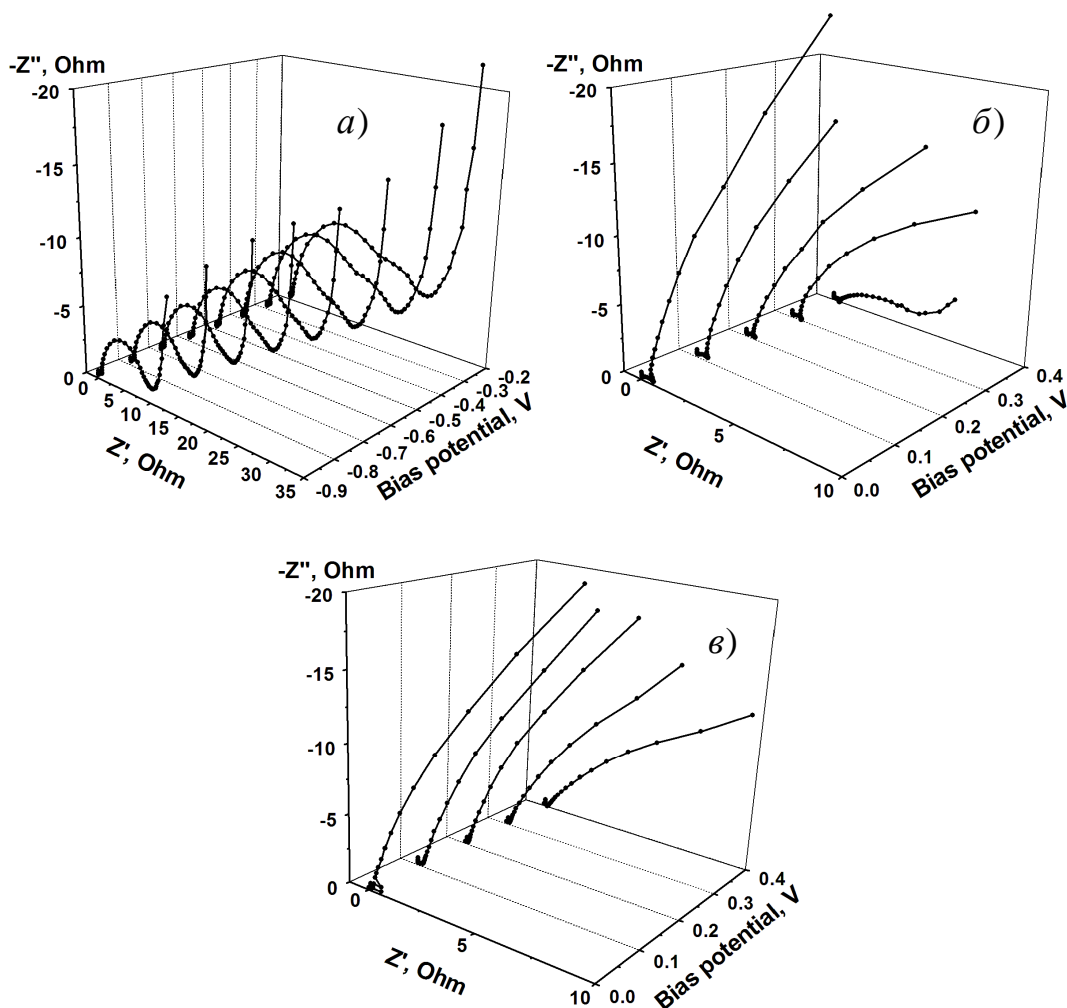


Рис. 5.13. Діаграми Найквіста отримані для електродів на основі rGO (а), β -Ni(OH)₂(б) і β -Ni(OH)₂/rGO (в) електродів при різних значеннях напруг зміщення

Діаграми Найквіста для електродів на основі β -Ni(OH)₂/rGO і β -Ni(OH)₂ складаються з малого високочастотного півкола і близько до лінійної частини в діапазоні низьких частот. Кінетика електрохімічних систем визначається швидкістю протонної дифузії. Лінійна залежність порушується для області низьких частот. Кут нахилу лінійної частини, пропорційний коефіцієнту Варбурга є більшим для електрода β -Ni(OH)₂/rGO, що вказує на те, що цей

електрод має порівняно менший опір перенесення заряду і відносно вищі значення кінетичних коефіцієнтів перенесення електрично-активних частинок. В нашому випадку внутрішній опір електродів на основі композиту β -Ni(OH)₂/rGO є меншим за 0,1 Ом. Відмінності між ділянками Найквіста в області низьких частот обумовлені нерівноважним характером електростимульованої дифузії електрично-активних частинок. При низьких частотах величина імпедансного відгуку електрода як результат перебігу окисно-відновних реакцій описується в рамках формалізму

напівнескінченної дифузії [231]: $|Z| = \frac{l}{C_1(D\omega)^{1/2}}$, де ω - частота струму, l -

середня довжина перенесення заряду при електростимульованій дифузії (приймається близькою до розміру частинок), C_1 - гранична ємність, D - коефіцієнт дифузії перенесення заряду. Гранична ємність C_1 визначається як:

$\frac{1}{C_1} = \frac{-dZ_i}{d(\omega^{-1})}$, де Z_i - уявна частина імпедансу. Загалом збільшення потенціалу

зміщення в діапазоні 0,0-0,4 В веде до близького до експоненціального росту граничної ємності як для електродів на основі β -Ni(OH)₂/rGO, так і для β -Ni(OH)₂ (рис. 5.14). Розраховані таким чином значення коефіцієнтів електростимульованої протонної дифузії (міграції) при потенціалі нульового зміщення для Ni(OH)₂ і β -Ni(OH)₂/rGO є близькими - $1,54 \times 10^{-12}$ і $1,69 \times 10^{-12}$ см²/с відповідно. Отриманий результат вказує на домінування вкладу псевдоємності для обох матеріалів, причому для електродів на основі композиту β -Ni(OH)₂/rGO, завдяки збільшенню площі контакту електрод/електроліт росте ймовірність формування редокс-активних центрів для поверхневих і об'ємних окислювально-відновних реакцій близьких характеристик кінетики протонної міграції.

Побудови Мотта-Шоткі та їх аналіз були здійснені за методикою, що була застосована для аналізу властивостей вуглецевих матеріалів (Розділ 2). Отримані результати (рис.5.15) чітко свідчать про те, що як для β -Ni(OH)₂, так і композиту β -Ni(OH)₂/rGO домінуючими в формуванні провідності є позитивні носії

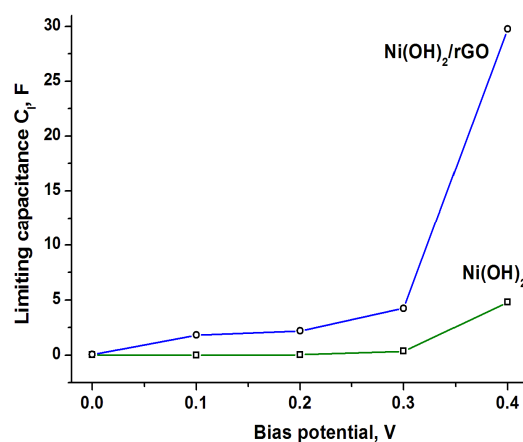


Рис. 5.14. Графік залежності граничної ємності від потенціалу зміщення β -Ni(OH)₂ і β -Ni(OH)₂/rGO електродів.

заряду. Водночас, можна зауважити, що для випадку композиту спостерігається зсув величини потенціалу плоских зон в додатню область (з 2,8-2,9 В для електроду на основі $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ до чітко 0,36 В для випадку застосування системи $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{rGO}$). Концентрація носіїв заряду для $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ і $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ електродів становить $1,38 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $2,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ відповідно. Значення концентрації носіїв струму загалом корелюють з даними роботи [232].

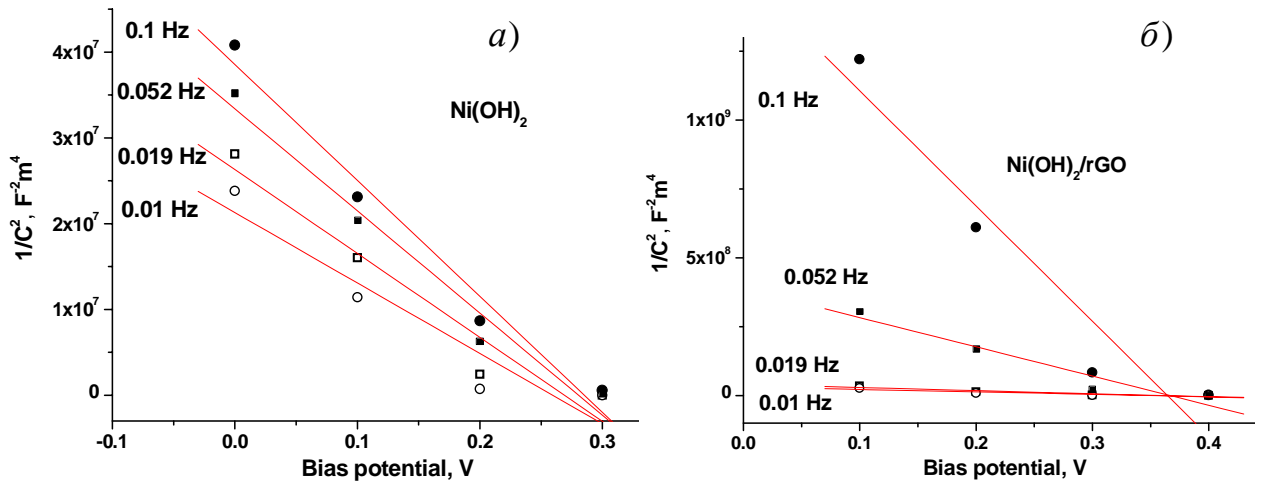


Рис. 5.15. Побудови Мотта-Шоткі, отримані для електродів на основі матеріалів $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ і $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ електродів.

Питомі енергія та потужність є ключовими характеристиками, що визначають можливість практичного використання суперконденсаторів. Взаємозв'язок між питомою енергією та середньою питомою потужністю за даними циклічних вольтамперограм та розрахунку із заряд/розрядних кривих розраховуються як $E_{\text{spec}} = C_{\text{spec}} U^2 / 2$ і $W_{\text{spec}} = E_{\text{spec}} / t$, де C - ємність, розрахована за результатами гальваностатичного циклювання, U – робочий діапазон потенціалів, t - час розряду. Максимальна питома енергія близько 17 Вт/кг при питомій потужності близько 20 Вт / кг

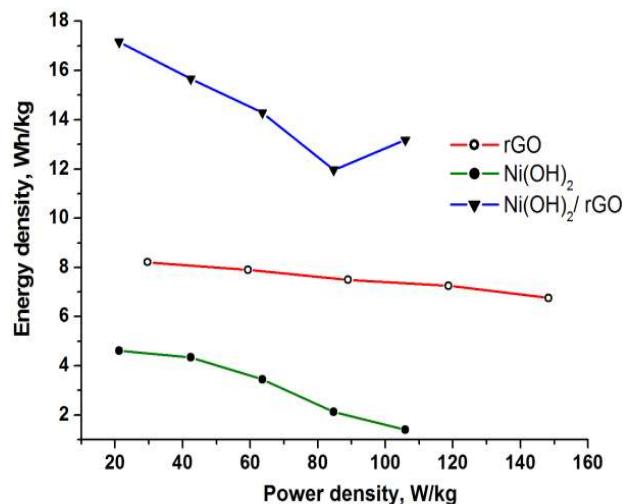


Рис. 5.16. Діаграма Рагоне для rGO, $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ і $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ електродів

досягається для електрода $\beta\text{-Ni(OH)}_2 / \text{rGO}$ (рис. 5.16). Внесок псевдоємності домінує для $\beta\text{-Ni(OH)}_2 / \text{rGO}$ з одночасною високою питомою потужністю, завдяки добрій електропровідності 3D-мережі rGO, що забезпечує оптимальні шляхи електронного переносу. Електрод rGO володіє питомою потужністю до 150 Вт/кг у залежності від питомої енергії. Чистий $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ характеризується мінімальною електрохімічною активністю.

5.4. Синтез, структурно-морфологічні, електричні та електрохімічні властивості Ni(OH)_2 та композитного матеріалу $\text{Ni(OH)}_2/\text{відновлений оксид графену}$ (серія N2)

Ультрадисперсний $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ серії N2 отримували гідротермальним методом. Золь, отриманий внаслідок взаємодії $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і розчину аміаку з присутності ПЕГ-6000 як поверхнево-активної речовини, поміщали в автоклав з тефлоновим покриттям, проте застосована при синтезі температура була відносно нижчою і становила 120°C в порівнянні з температурою синтезу 160°C протягом 8 год для серії N1. Отриманий зелений осад промивали до нейтральності середовища $\text{pH} = 7$ і сушили до втрати маси при 60°C . Оксид графену (GO) синтезовано модифікованим методом Тоура з використанням протоколу, описаного в [114]. Графітовий порошок (5 г) і нітрат натрію (2,5 г) змішували з концентрованою сірчаною кислотою (110 мл, 98%) на крижаній бані при температурі близько 0°C . Перманганат калію (15г) повільно додавали до суміші при температурі близько $15\text{-}20^\circ\text{C}$. Очищення GO від іонів Mn здійснювали шляхом додавання гідроксиду натрію до $\text{pH} = 10$ з видаленням сформованого осаду. Отриману колоїдну суміш нагрівали до 35°C і перемішувалася впродовж 3 год. До отриманого реакційного середовища покрупельно додавали деіонізовану воду (230мл) з подальшим нагріванням середовища до 95°C і безперервним перемішуванням протягом 1 год. До суміші додавали деіонізовану воду (360мл) і перекис водню (40мл, 30%). Після охолодження до кімнатної температури отриманий колоїд піддавали ультразвуковій обробці впродовж 4 год і центрифугували для видалення нерозшарованих частинок графіту, фільтрували, промивали розчином HCl та сумішшю дистильована вода / етанол для видалення сульфатів. Отриманий темно-жовтий осад сушили у вакуумі при 60°C . Відновлення GO здійснювалося в гідротермальних умовах з присутністю гідрату гідразину.

Композит $\beta\text{-Ni(OH)}_2 / \text{rGO}$ отримувався ультразвуковим диспергуванням $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ і rGO при масовому співвідношенні компонент 2:1, 1:1 та 1:2 у дистильованій воді з наступним висушуванням при 80°C [233].

Фазовий склад та структура синтезованих матеріалів аналізувалися рентгеноструктурним методом (дифрактометр ДРОН -3М, Cu K α -випромінювання). Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) розраховувався за формулою Шерера в сферичному наближенні. Рентгенівські дифрактограми компонентів rGO та β -Ni(OH) $_2$, а також композиту β -Ni(OH) $_2$ /rGO наведено на рис.5.17. На дифрактограмах всіх нікель-вмісних матеріалів чітко спостерігаються рефлекси, що відповідають гексагональній фазі β -Ni(OH) $_2$ (JCPDS 38-0715) з шарами HO-Ni-OH, розташованими вздовж кристалографічного напрямку *c* та октаедричною координацією іонів Ni $^{2+}$. Уширення дифракційного піка (001) є свідченням домінування росту частинок (середній розмір близько 15 нм) вздовж напрямків [100] і [110], що передбачає їх ламелярну морфологію. Цей висновок підтверджується прямими спостереженнями морфології матеріалу методом скануючої електронної спектроскопії (рис. 5.18). Про переважаючу кристалографічну орієнтацію кристалітів β -Ni(OH) $_2$ свідчать результати аналізу співвідношення інтенсивності рефлексів (001) і (101) для композитних матеріалів з різним вмістом rGO. Спостерігалось збільшення відношення інтенсивності рефлексів (001) і (101) зі збільшенням вмісту rGO, що відповідає збільшенню ймовірності переважаючої орієнтації частинок в кристалографічній площині (*ab*).

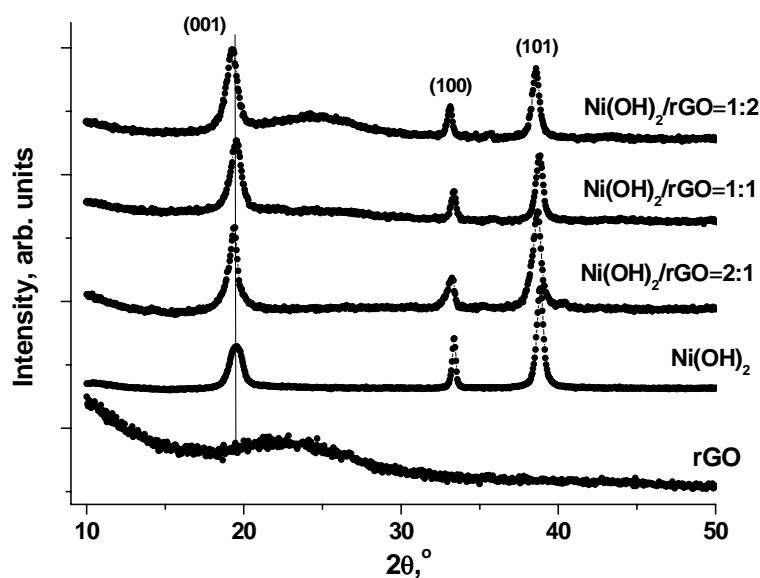


Рис. 5.17. Рентгенівські дифрактограми композитних матеріалів $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ при різних значеннях співвідношення компонент, а також дифрактограми «чистих» rGO та Ni(OH)_2

Можна стверджувати, що ультразвукове диспергування призводить до зменшення середніх розмірів частинок матеріалів з можливістю впровадження вуглецю у міжплощинну відстань β -Ni(OH)₂, що узгоджується з даними СЕМ.

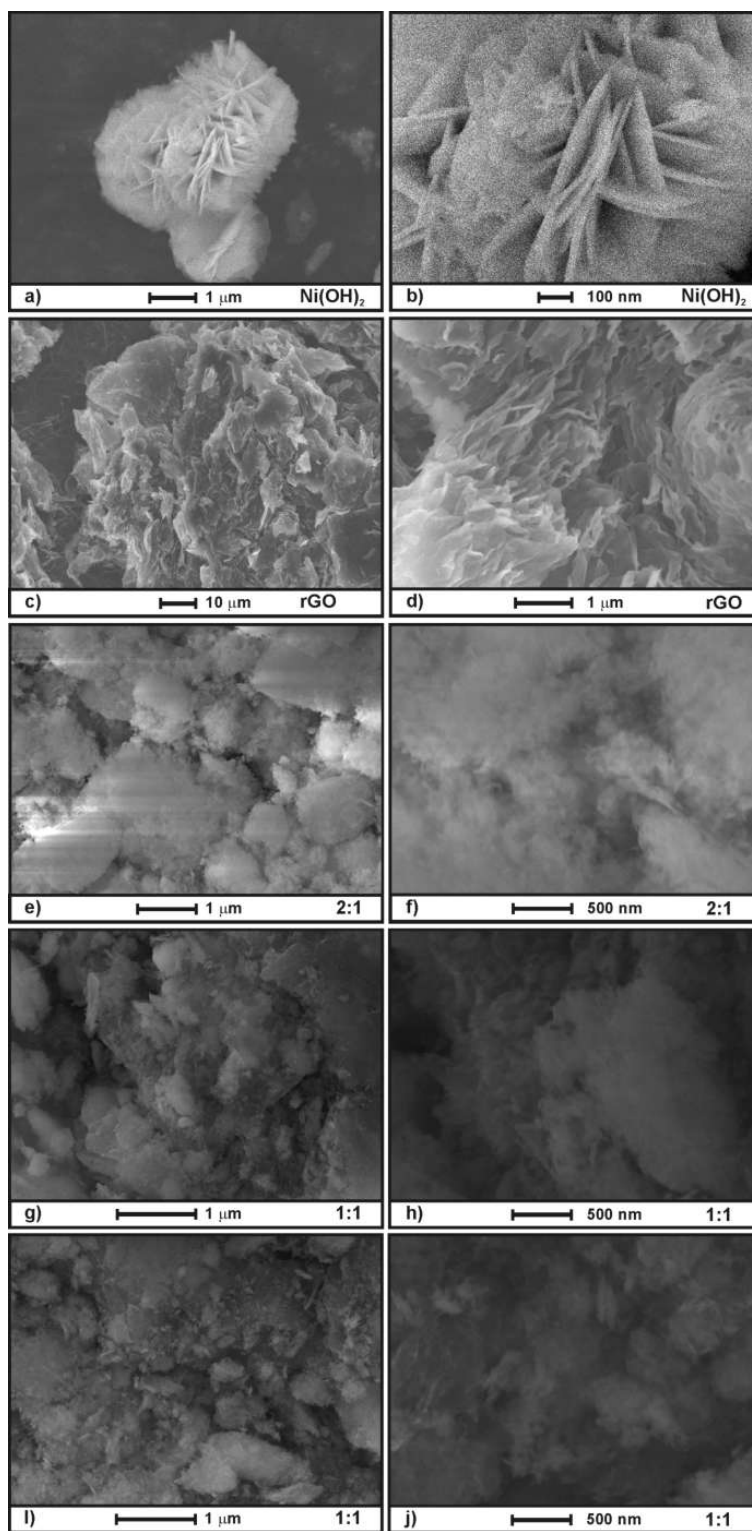


Рис. 5.18. СЕМ зображення зразків Ni(OH)_2 , rGO і композитного матеріалу Ni(OH)_2 / rGO для різних співвідношень компонент

Механізми електропровідності для чистих матеріалів $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ і rGO, та композиту $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ при різних співвідношеннях компонентів аналізували методом імпедансної спектроскопії в температурному діапазоні 25–200°C (рис.5.19).

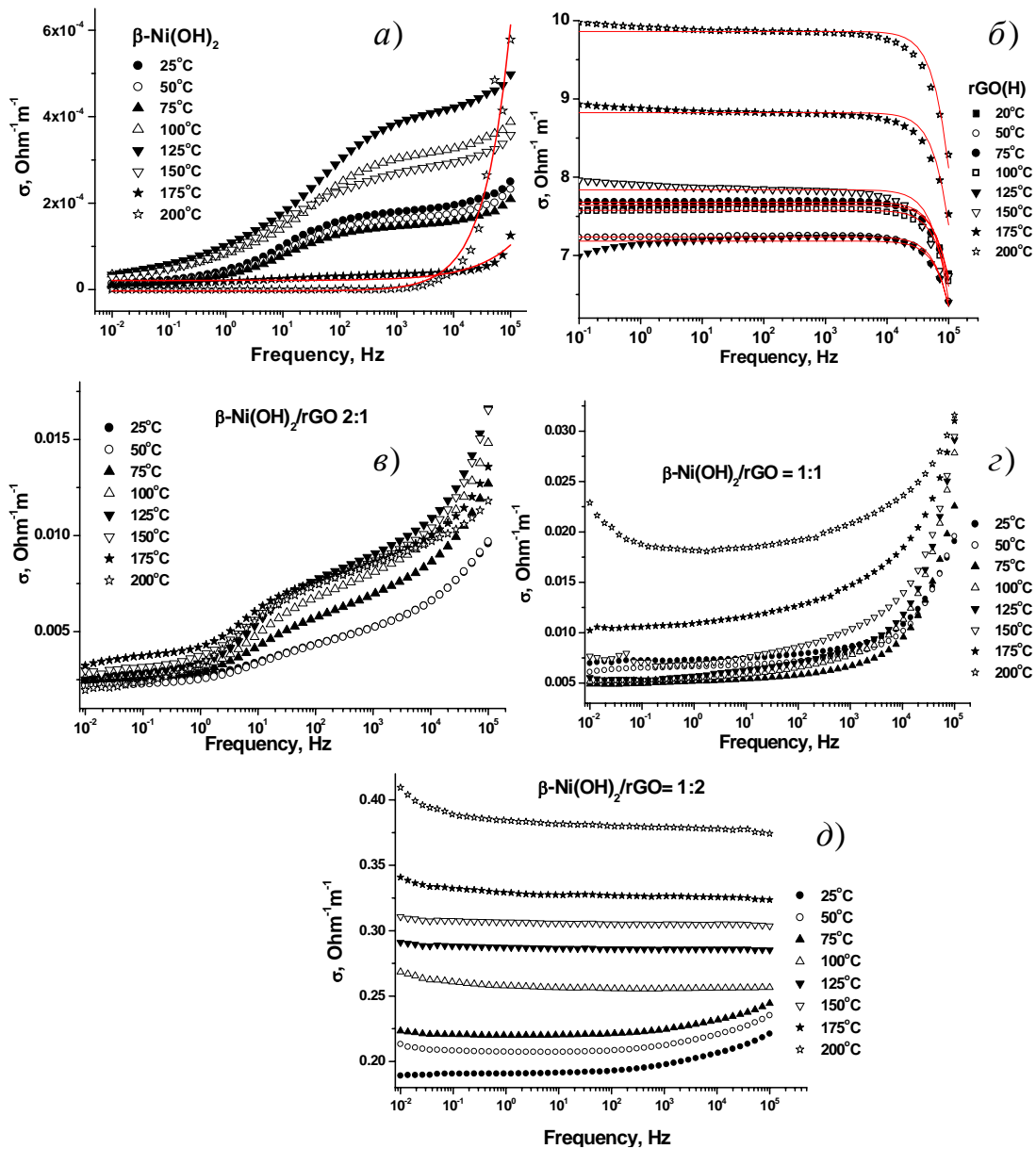


Рис. 5.19. Залежності електричної провідності Ni(OH)_2 , rGO та композитного матеріалу $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ при різних температурах від частоти (лінією зображено апроксимацію згідно рівняння Джоншера)

Нелінійні температурні залежності електропровідності $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ на вибраних частотах демонструють наявність максимуму при 125°C з подальшим зменшенням провідності (рис.5.20, а). Спостережувані явища обумовлені переважанням протонної провідності в $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ із стрибковим механізмом переносу носіїв заряду [223]. Підвищення температури спричиняє

видалення молекул води з міжплощинного простору і змінює механізм електропровідності. Невеликі зміни в провідності при низьких частотах і її зростання з підвищенням частоти спостерігалися для даного зразка при температурах 175 і 200°C, що характерно для невпорядкованих напівпровідників.

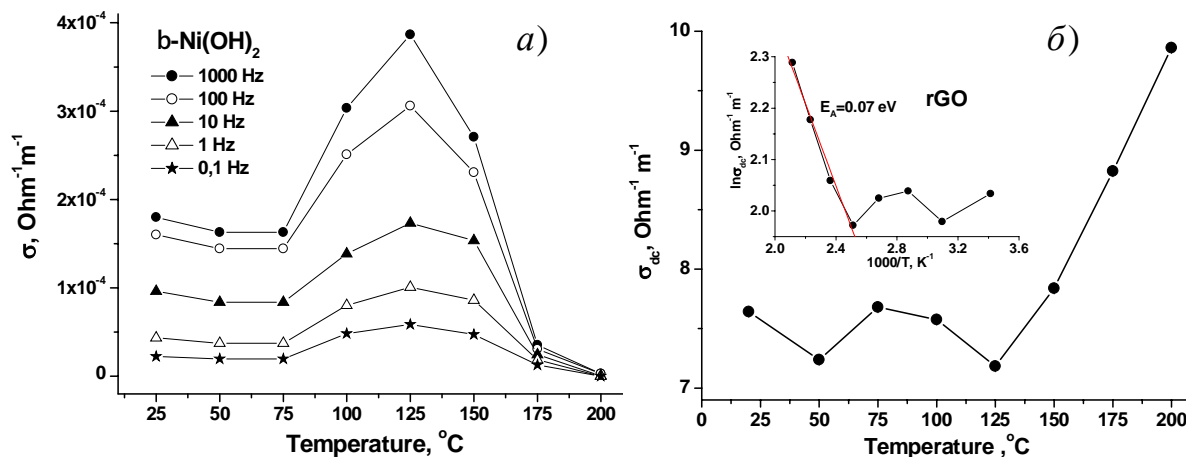


Рис. 5.20. Температурні залежності питомої провідності для чистого матеріалу Ni(OH)_2 для певних вибраних частот (а) і температурна залежність провідності на постійному струмі σ_{dc} для зразка rGO при різних температурах з побудовою Ареніуса (б)

Для інтерпретації спектральної залежності релаксації електропровідності використовувався формалізм Джоншера: $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, де σ_{dc} – провідність при постійному струмі, A - коефіцієнт та n - показниковий частотний параметр ($0 < n < 1$), який характеризує відхилення від дебаївської поведінки і є мірою сили міжйонної взаємодії. Результати апроксимації представлено суцільними лініями на рис. 5.19. Обчислені значення n становлять $0,41 \pm 0,06$ та $0,95 \pm 0,05$ для кривих, отриманих при 175 і 200°C відповідно. Значення n в інтервалі $0 < n < 0,4$ свідчить про перенесення заряду через систему провідних зерен, розділених менш провідними бар'єрами, що поведуть себе як макроскопічні сильно взаємодіючі між собою диполі [234]. Значення показника n в діапазоні $0,4 < n < 0,6$ свідчить про ймовірність переходів носіїв заряду через межі розділу зерен [235]. Отриманий результат вказує на перехід від дифузійно обмеженого стрибкоподібного характеру перенесення носіїв заряду між квазірівноважними положеннями у кристалічній ґратці, розділеними потенціальним бар'єром та механізмом перескокової провідності між локалізованими станами, розділеними потенціальними бар'єрами.

Зменшення питомої електричної провідності, що спостерігається для чистого rGO на частотах >1000 Гц, відповідає розподілу електричного струму поблизу поверхні провідних графенових пакетів (скін-ефект) [139]. У цьому випадку криві $\sigma(\omega, T)$ можна наблизити моделлю Друде $\sigma(T) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + \omega^2 \tau^2(T)}$, де σ_{dc} – провідність при постійному струмі. Для відновленого оксиду графену спостерігалися незначні зміни $\sigma_{dc}(T)$ в інтервалі температур 25-100°C з подальшим її лінійним ростом. σ_{dc} залежить від температури за законом Ареніуса: $\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$, де E_a – енергія активації. Розраховане з побудови Ареніуса значення енергії активації провідності рівне для rGO складає 0,07 еВ, що відповідає попередньо отриманим результатам про електрофізичні властивості відновленого оксиду графену на основі оксиду графену, синтезованого за протоколом Туора (рис.5.20, б).

Збільшення відносного вмісту компоненти rGO у композитних матеріалах β -Ni(OH)₂/rGO призводить до системної еволюції спектрів електричної провідності (рис.5.21, а-в). Характерні зміни також спостерігаються при збільшенні температури експерименту.

Вплив компоненти rGO для композитного матеріалу β -Ni(OH)₂/rGO (2:1) відповідає додатковому зростанню провідності у діапазоні частот близько 10^0 - 10^2 Гц (рис.5.21, а). Для цього зразка спостерігається температурно-чутлива поведінка залежностей електропровідності від частоти. Такий вплив є наслідком присутності в матеріалі двох компонент з різними механізмами провідності, що домінують при різних температурах і частотних діапазонах. Можна припустити, що підвищення температури або частоти сигналу провокує збільшення впливу вуглецевої компоненти. Це припущення підтверджене температурними залежностями електричної провідності для зразка β -Ni(OH)₂ / rGO (1:1) (рис.5.21, б). При температурах, нижчих 200°C спостерігається плавне зростання електричної провідності у діапазоні низьких частот з її поступовим зростанням і стрибком у височастотному діапазоні. Для цієї температури спостерігалось зростання електропровідності при низьких частотах. Такий же ефект відображається для композитного матеріалу з найвищим вмістом rGO (β -Ni(OH)₂ / rGO (1: 2)) при температурах, більших за 100°C (рис.5.21, в). Температурні залежності електропровідності для даного матеріалу не залежать від частоти, при цьому енергія активації дорівнює 0,06 еВ, що відповідає кращій електричній провідності композитного матеріалу (рис.5.21, г).

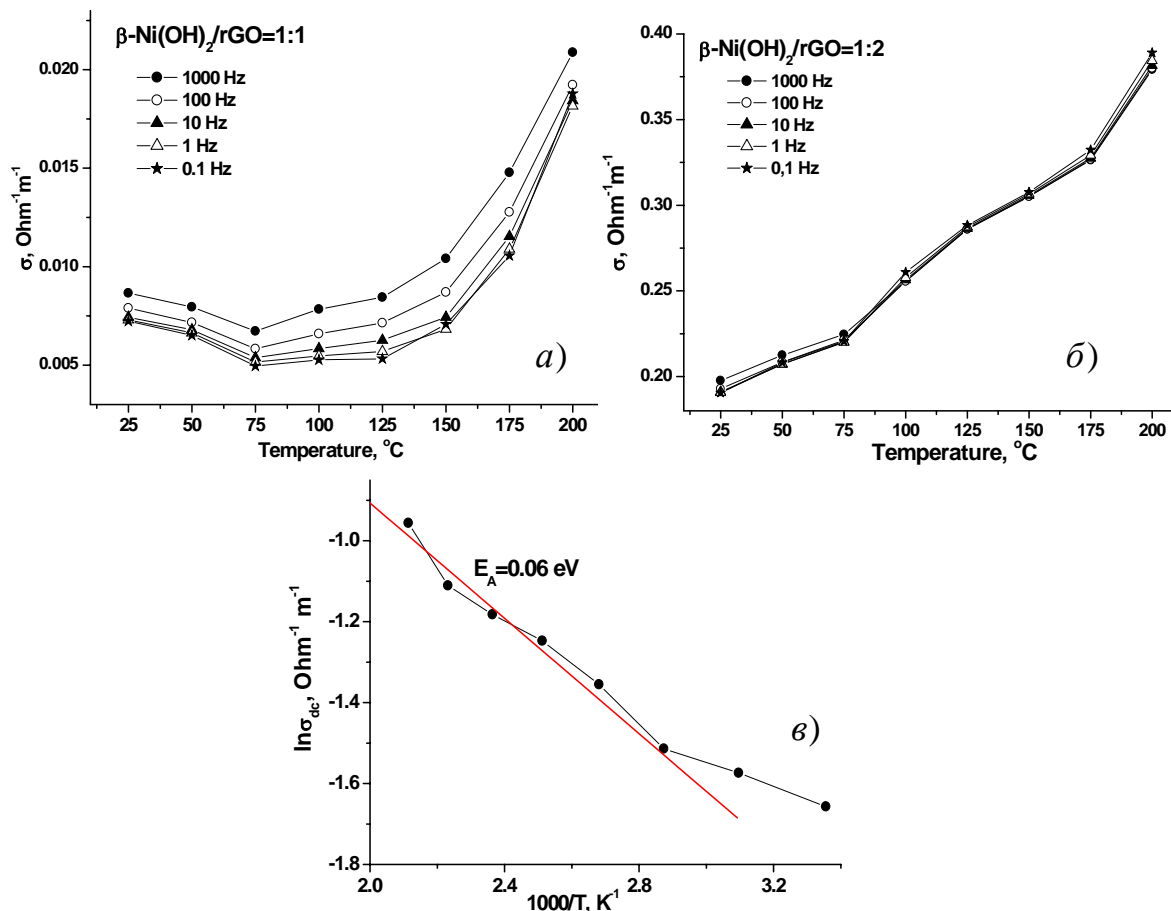


Рис. 5.21. Температурні залежності електричної провідності для композиту $\text{Ni(OH)}_2 / \text{rGO}$ при різних частотах (а, б) та залежність енергії активації (в)

Аналіз електрохімічних властивостей синтезованих матеріалів проводився з застосуванням триелектродної комірки. Робочий електрод представляв собою електродну композицію, впресовану в очищену нікелеву сітку. Електродна композиція складалась із 90% активного матеріалу, 5% ацетиленової сажі і 5% полівініліденфториду, змішаного з ацетоном і висушеного при 80°C протягом 3 год. В якості електроліту використовувався 6М водний розчин КОН. Процеси заряд/розряду здійснювалися при питомих струмах 0,2, 0,5 і 1 А/г. Потенціодинамічне циклювання здійснювалося при швидкостях сканування потенціалу 1, 2, 3, 4, 5, 10 мВ/с. Отримані ЦВА криві, виміряні для електродів rGO, демонструють близькі до прямокутної форми діаграми у діапазоні від 0 В до 0,5 В, що свідчить про оборотну ємнісну поведінку накопичення заряду (рис. 5.22, а).

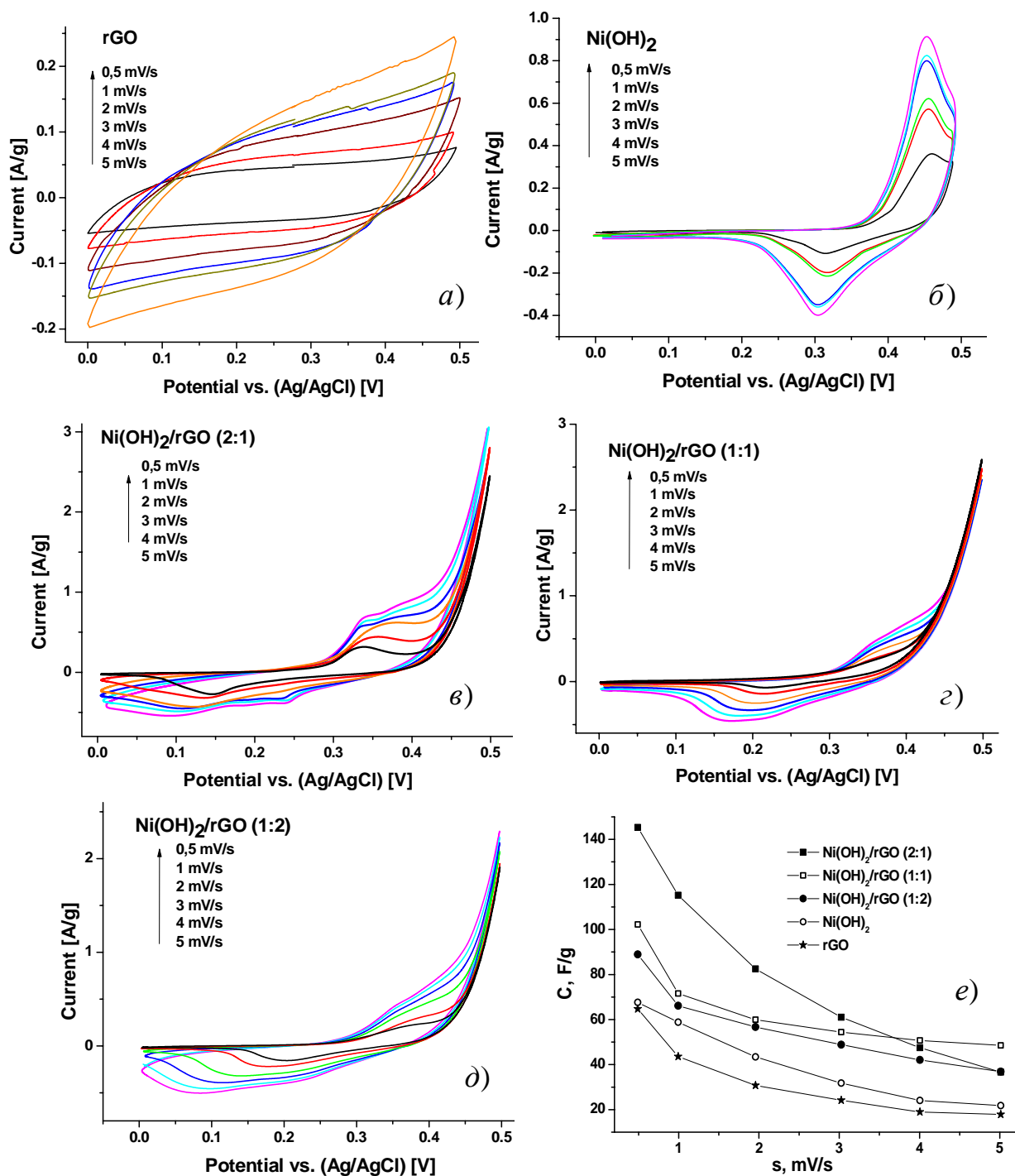
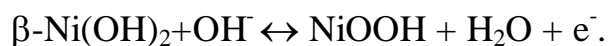


Рис. 5.22. Циклічні вольтамперограми, отримані при різних швидкостях сканування для електродів на основі (а) rGO, (б) β -Ni(OH)₂ і композитного матеріалу при різному співвідношенні складових (в,г,д) β -Ni(OH)₂/rGO і (е) залежності ємності композиту від швидкості сканування.

Перетворення кривих ЦВА зі збільшенням швидкості сканування є характерною для типу ПЕШ накопичення заряду [237]. Пара чітко виражених окисно-відновних піків спостерігається на ділянках ЦВА електродів на основі β -Ni(OH)₂ (рис. 5.22, б), що відповідає фарадеївським реакціям [238]:



Симетрія анодних і катодних піків є наслідком оборотного процесу і накопичення заряду обумовленого псевдоємнісним механізмом. Окисно-відновні процеси спостерігаються на ЦВА-відгуку, вимірюваному для композитних електродів (рис. 5.22, в, г, д), але в цьому випадку піки розширюються і зміни форми кривих ЦВА зі збільшенням швидкості сканування є незначними.

Можна константувати складний характер ємності електрода і кращого проходження носіїв заряду крізь електродний матеріал. Значення питомої ємності (С), обчислені з площ під кривими ЦВА, як функції швидкості сканування потенціалу обчислені авторами [239]. Значення питомої ємності для електродів на основі rGO та $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ змінюється від 65 до 18 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ зі збільшенням швидкості сканування в діапазоні 0,5-5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (рис. (е)). Композит $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ / rGO з максимальним вмістом $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ демонструє найкращий ємнісний результат (145 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ при $s = 0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) з максимальним зменшенням значень питомої ємності при збільшенні швидкості сканування. Збільшення вмісту вуглецевої компоненти призводить до погіршення ємнісних властивостей. Максимальні значення питомої ємності для композитів $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ / rGO становлять 102 та 89 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ при відношенні компонент 1:1 та 1:2 відповідно.

Підсумовуючи, можна зазначити, що для випадку гідротермально синтезованого гідроксиду нікелю з частинками пластинчастої форми з розмірами в базальній площині 15 нм, які утворюють агломерати 1-2 мкм, домінує протонний тип електропровідності при значення енергії активації $0,49 \pm 0,03 \text{ eV}$. Сумісна ультразвукова диспергація гідротермально синтезованого $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ та відновленого оксиду графену дозволяє отримати композитні матеріали з контрольованими морфологічними та електрофізичними властивостями, при цьому спостерігається зменшення розміру частинок фази $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до 13 нм при їх орієнтації в кристалографічній площині (001). Для композиту $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ /відновлений оксид графену при температурах менших за 100°C та низьких частотах домінуватиме протонна провідність, в той час як ріст температури та частоти веде до підвищення ролі графенової складової з електронним типом провідності при значеннях енергії активації для цих складових 0,10 та 0,06 eV, відповідно. Для випадку аналізу електрохімічного відгуку електродів на основі композитного матеріалу $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /відновлений оксид графену методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що при швидкості сканування потенціалу 0,5 мВ/с значення питомої ємності

матеріалу становлять близько 510 Ф/г. Виявлено, що ріст відносного вмісту графенової компоненти веде до збільшення дисперсності матеріалу з одночасним ростом для кристалічної структури β -Ni(OH)₂ міжплощинної відстані в напрямку кристалографічної осі *c*.

Оптимізація характеристик йонного та електронного транспорту носіїв заряду в електродних матеріалах на основі композиту Ni(OH)₂/ відновлений оксид графену супроводжується ростом величин коефіцієнтів дифузії йонів K⁺ з $2,1 \cdot 10^{-12}$ до близько $4,5 \cdot 10^{-12}$ см²/с (розрахунок на основі рівняння Рендлса-Шевчика), що поряд зі збільшенням величини питомої площі поверхні призводить до росту питомої ємності електрохімічних накопичувачів заряду. Ріст ємності пояснюється синергетичними ефектами rGO і β -Ni(OH)₂: покращується омичний контакт між окремими частинками β -Ni(OH)₂ та графеновим каркасом за умови збільшення площі границі розділу Ni(OH)₂/електроліт та підвищенням ефективності перебігу редокс-реакцій за участі йонів Ni²⁺.

Література до розділу

[2,114, 203-239]

РОЗДІЛ 6

НИКЕЛЬ-ЗАЛІЗНІ ШПІНЕЛІ ЯК ЕЛЕКТРОДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ НАКОПИЧУВАЧІВ ЕНЕРГІЇ

Ультрадисперсні оксиди заліза з структурою шпінелі, зокрема магнетит (Fe_3O_4) знаходять сьогодні широке застосування в різноманітних галузях. Зокрема, відбувається вдосконалення існуючих систем магнітної пам'яті [240] та магнітного охолодження [241] і на основі таких матеріалів розробляються ефективні каталізатори для очистки навколишнього середовища від органічних забруднювачів, зокрема фенолу та формальдегіду [242], а також магнітні, резистивні та електрохімічні сенсори газів чи органічних речовин [243], й фотокаталітичні пристрої генерації водню [244]. На основі наночастинок магнетиків розробляються магнітні рідини [245] та спеціальні матеріали, що використовуються, при формуванні радіопоглинальних покриттів [246]. Широкими перспективами володіють біомедичні застосування таких матеріалів, зокрема в якості контрастних агентів для магнітно-резонансної томографії [247], агентів для гіпертермічної терапії [248]. Значні успіхи досягнуті при створенні електродів для літєвих джерел струму [249] та гібридних електрохімічних конденсаторів [250] на основі нанодисперсних сполук заліза. У більшості випадків ефективно застосування таких матеріалів в конкретній галузі передбачає чіткий контроль їх морфологічних та структурно-фазових особливостей, які визначатимуть магнітні характеристики матеріалу. Для випадку ультрадисперсних феримагнітних матеріалів їх намагніченість і параметри магнітної анізотропії різко залежать від розміру частинок, особливостей їх взаємодії між собою, станом поверхні та типом ближнього кластерного оточення, що відкриває широкі можливості цілеспрямованої модифікації фізичних властивостей магнітного матеріалу.

6.1. Кристалічна структура шпінелей

Феритами–шпінелями прийнято вважати матеріали, склад яких в ідеалізованому випадку описується загальною формулою $(\text{Me}_m^{2+}\text{O}_k^{2-})_{m/2}(\text{Fe}_n^{3+}\text{O}_3^{2-})$, де $\text{Me} - \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{2+}$, m і n - цілі числа [251]. У спрощеному варіанті шпінель можна записати як MeFe_2O_4 . Кристалічна структура шпінелей описується, з позицій теорії щільної упаковки, аніони O^{2-} утворюють щільну кубічну гранецентровану гратку, а катіони Me^{2+} і Fe^{3+} розміщуються в утворених тетраедричних та октаедричних порожнинах

(рис.6.1). Особливим випадком є будова магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, структурне впорядкування для якого описується наступним чином: $(\square_{\frac{1}{3}}\text{Fe}_{\frac{2}{3}}^{3+})\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, де \square – катіонна вакансія.

Елементарна комірка кристалічної структури шпінелі характеризується 64 тетраедричними та 32 октаедричними порожнинами, з яких катіонами металів заповнено 8 тетраедричних (позначаються як А-позиції) та 16 октаедричних (позначаються як В-позиції). Шпінелі відносяться до просторової групи $Fd\bar{3}m$, (кубічна гранецентрована ґратка). При цьому на комірку припадає вісім формульних одиниць MeFe_2O_4 .

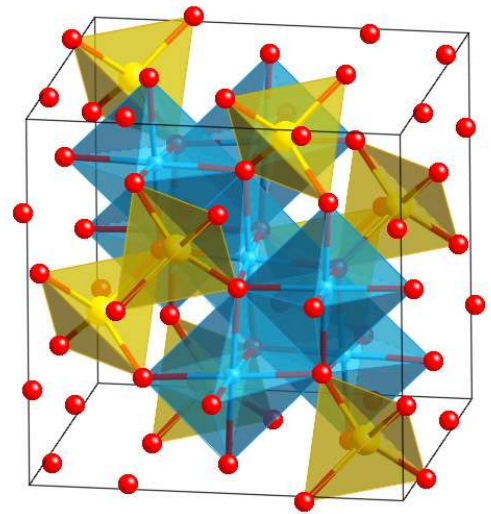


Рис. 6.1. Кристалічна структура шпінелі.

Невідповідність йонних радіусів катіонів в тетракоординації та розміру порожнин, призводить до просторового зміщення чотирьох аніонів кисню, які формують першу координаційну сферу та спотворення кубічної ґратки шпінелі. Ступінь спотворення описується кисневим параметром u , який розраховується (в частинах параметра кристалічної ґратки) як відстань між йонами кисню і гранню кубічного октанту, в просторовому центрі якого мав би знаходитися катіон за умови відсутності спотворень (рис.6.2)

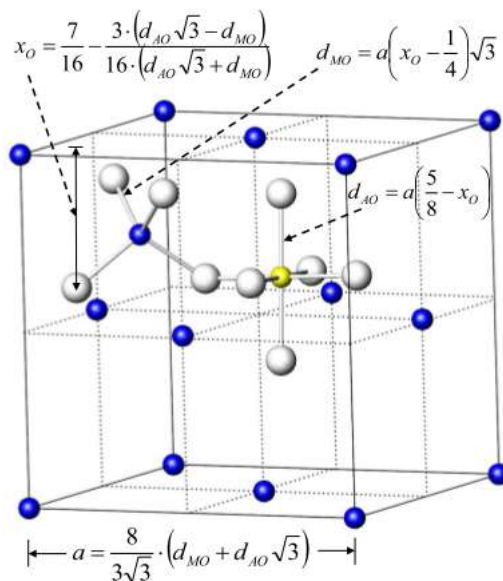


Рис. 6.2. Перша координаційна сфера ближнього оточення тетраедрично- та октаедрично координуваних катіонів у кристалічній ґратці шпінелі

Для ідеального випадку без спотворень симетрії $u=3/8$, для більшості феритів $u > 3/8$. Використовується також параметр (поправка) δ , яка визначається співвідношенням $\delta = u - \frac{3}{8}$, що характеризує відхилення реальної структури від ідеальної. За змістом максимально можливе значення параметру δ еквівалентне відстані, на яку можуть зміститися шари кисневих аніонів без порушення щільної їх упаковки: $\delta = 2r_{o_{2-}} \left(1 - \sqrt{\frac{2}{3}}\right)$, де $r_{o_{2-}} = 140$ пм – радіус кисневого аніона. Таким чином, верхня межа значень параметра кристалічної ґратки розраховується як $a_{\max} = a_{\min} \left(1 + \frac{\delta}{2r_{o_{2-}}}\right) = 0,935$ нм, де $a_{\min} = 4\sqrt{2}r_{o_{2-}} = 0,792$ нм. Використовуючи поняття кисневого параметру радіус тетра- (r_A) та октакоординованих (r_B) порожнин розраховуються, відповідно, як $r_A = \sqrt{3}a\left(u - \frac{1}{4}\right) - r_{o_{2-}}$ та $r_B = a\left(\frac{5}{8} - u\right) - r_{o_{2-}}$, де $r_{o_{2-}} = 140$ пм [252].

У залежності від типу розподілу катіонів за підґратками розрізняють наступні типи структурного впорядкування шпінелей: нормальна шпінель (всі іони Me^{2+} локалізовані в A -позиціях, структурна формула $(Me^{2+})_2[Fe^{3+}]_2O_4^{2-}$); обернена шпінель (всі іони Me^{2+} локалізовані у B -позиціях, іони Fe^{3+} порівну розподілені між A - та B -позиціями, структурна формула $(Fe^{3+})_2[Me^{2+}Fe^{3+}]_2O_4^{2-}$; змішана шпінель (катіони Me^{2+} і Fe^{3+} можуть одночасно займати A - та B -позиції, структурна формула, $(Me_\gamma Fe_{1-\gamma}^{3+})_2[Me_{1-\gamma}^{2+} Fe_{1+\gamma}^{3+}]_2O_4^{2-}$ де $0 \leq \gamma \leq 1$. Параметр γ , що дорівнює частці вмісту тетракоординованих катіонів Me^{2+} , є мірою (ступенем) оберненості шпінелі. Його величина визначається хімічним складом фериту, способом його приготування, режимом термічної обробки, перевагою (спорідненістю) катіонів до певного типу ближнього оточення [251].

Розподіл катіонів за тетра- (A) та октаедричними [B] позиціями можна отримати на основі аналізу даних рентгенівської чи нейтронної дифракції, месбауерівської спектроскопії і вимірювання намагніченості насичення. Ймовірність входження в певну позицію визначається, зокрема, іонним радіусом – розмір тетраедричних (A) порожнин є меншим порівняно з октаедричними, тому порівняно великі катіони, такі як Co^{2+} та Ni^{2+} , як правило, займають октакоординовані позиції (рис.6.3). Відносно менші катіони переважно займають тетракоординовані позиції. Йони з ступенем окиснення (-3) мають порівняно менший іонний радіус, що є додатковим фактором впливу на стабільність оберненого типу структурного впорядкування.

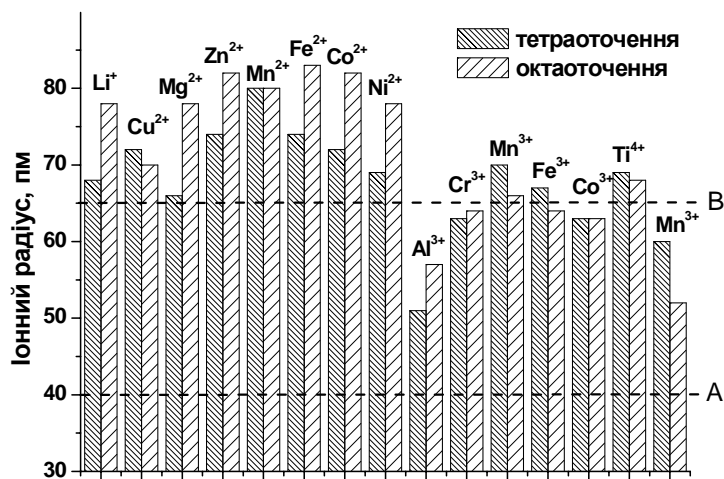


Рис.6.3. Йонні радіуси деяких катіонів у структурі шпінелі (штриховими лініями обмежено розмір порожнин)

Важливу роль відіграє електронна конфігурація катіонів: йони з заповненою d-оболонкою, що мають тенденцію утворювати sp^3 - гібридизовані орбіталі займають переважно тетраедричні (А) порожнини в ґратці шпінелі (наприклад, Zn^{2+} , Ge^{4+})[251], тоді як йони, що утворюють d^3sp^3 - гібридизовані орбіталі й займають октаедрично координовані порожнини в ґратці шпінелі (наприклад, Cr^{3+} та Ni^{2+}). Окремий вплив має необхідність мінімізації енергії кристалічної ґратки, яка визначається електростатичною енергією взаємодії аніонів і катіонів в кристалі. Ця вимога передбачає збільшення ймовірності розподілу катіонів, при якому катіони з меншим зарядом розташовуються в тетраедричних положеннях, а катіони з більшим позитивним зарядом в октаедричних. Переважаючий розподіл катіонів повинен відповідати умові росту кисневого параметра $u > 0,375$. Для шпінелей, які містять дво- і тривалентні катіони, обернена структура має мінімальну енергію решітки при $u < 0,379$, а нормальна структура при $u > 0,379$. Катіонний розподіл у феритах залежить від температури та умов отримання, атмосфери і умов нагріву та охолодження. В феритах шпінельного типу зі змішаною структурою ця залежність описується як $\frac{\gamma(1+\gamma)}{\gamma^2} = e^{-\frac{E}{kT}}$, де k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; E – енергія, яка затрачається на перерозподіл катіонів між октаедричними і тетраедричними порожнинами, найбільші значення γ , типові для феритів, отриманих високотемпературними методами за умови швидкого зменшення

температури. При зменшенні швидкості охолодження, дифузійні процеси дозволяють встановитися енергетично рівноважнішому стану.

Варто відзначити, що розглянуті вище фактори не дозволяють зробити достовірний прогноз перерозподілу катіонів в ґратці шпінелі, який можна встановити лише експериментальним шляхом, особливо для систем, отриманих в нерівноважних умовах. Значний теоретичний та практичний інтерес викликають нестехіометричні шпінелі з оберненою структурою, зокрема NiFe_2O_4 . Йони Оксигену створюють порівняно слабе кристалічне поле, і тому $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ і $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$ залишаються у високоспіновому стані. Для йона $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$ енергія стабілізації кристалічним полем рівна нулю як при тетраедричному, так і при октаедричному оточенні. Йони $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ мають енергію стабілізації октаедричного оточення, рівну $8,44 \text{ Dq}$ або $\approx 96 \text{ кДж/моль}$ [253]. Прикладами оберненої шпінелі для якої можливими стають спостереження проявів ефекту Яна-Телера є магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ та магеміт (структурна формула магеміту з вакансіями). Йони $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$ не мають енергії стабілізації кристалічним полем ні в тетраедричному, ні в октаедричному слабких полях, а $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$ октаедрично стабілізовані в слабкому полі, причому енергія стабілізації октаедричного оточення є достатнім для формування оберненої структури. Вивчення нестехіометричних фаз зі структурою шпінелі та вплив умов синтезу на їх структурні та магнітні властивості стало одним з завдань дисертаційної роботи. При цьому значна увага приділяється експериментальному вивченню взаємозв'язків кристалохімічних параметрів твердих розчинів феритів-шпінелей та їх електричних і магнітних властивостей.

В кристалічній ґратці шпінелі кожен аніон оточений одним тетраедрично координуваними і трьома октаедричнокоординуваними катіонами. Зміщення одного з аніонів визначатиме зміну координат інших атомів. Зміна довжини зв'язків викликає появу внутрішньоґраткових напруг і результуюча енергія пружної деформації визначає рівноважне значення параметра елементарної комірки шпінелі. Очевидно, що існує взаємозв'язок між йонними радіусами складових елементарної комірки шпінелі та міжкатомними відстанями. В простих моделях пропонується принцип інваріантів, згідно з яким існує набір аніон-катіонних відстаней, які залежать від типу, координаційного числа та ступеня окислення йонів для катіонів типу k , які знаходяться у позиції з координаційним числом j – міжкатомна відстань a_j розраховується як $a_j = \sum_{s=1}^k x_{ij} (M_i - O)_j$, де x_{ij} – частка катіонів M_i в вузлі з координацією j відносно загального числа катіонів у цьому вузлі; $(M_i - O)_j$ – міжйонна відстань для випадку j -ої координації.

Використовуючи значення характеристичних відстаней для тетраедричної (α) і октаедричної (β) координації йонів O^{2-} , можна знайти розрахункову залежність параметра ґратки a від зміни кількості іонів в А-положеннях:

$$a = 2,0995\alpha + (5,8182\beta^2 - 1,4107\alpha^2)^{1/2}.$$

В даній роботі було застосовано підхід, описаний в [254], який можна вважати розвитком ідей [255]. Розподіли катіонів за позиціями у структурі шпінелі структури описуються конфігураційною матрицею $\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}$, де матричні елементи S_{11} та S_{12} – концентрації атомів А і В в тетрапозиціях, S_{21} та S_{22} в октапозиціях. Пружна енергія ґратки з урахуванням такого розподілу катіонів записується як :

$$U = S_{11}K_A^T \left(\frac{a\sqrt{3}}{8} - l_A^T + X \right)^2 + S_{12}K_B^T \left(\frac{a\sqrt{3}}{8} - l_B^T + X \right)^2 + S_{21}K_A^O \left(\frac{a}{4} - l_A^O - \frac{\sqrt{3}}{3}X \right)^2 + S_{22}K_B^O \left(\frac{a}{4} - l_B^O - \frac{\sqrt{3}}{3}X \right)^2,$$

де $K_{AB}^{T,O}$ – «жорсткість» зв'язків Me(A)-O та Me(B)-X для катіонів металу в тетра-(Т) і октаедричних (О) положення, $l_{A,B}^{T,O}$ – відповідні катіон-аніонні відстані, $X = \sqrt{3}a\delta$. Підставивши ці значення у вираз для пружної енергії ґратки та розв'язавши рівняння $\frac{\partial U}{\partial a} = 0$, отримується загальне рівняння для параметра кристалічної ґратки шпінелі:

$$a = \frac{8}{9} \left(\sqrt{3} \frac{S_{11}Z_A l_A^T + S_{12}Z_B l_B^T}{S_{11}Z_A + S_{12}Z_B} + 3 \frac{S_{21}Z_A l_A^O + S_{22}Z_B l_B^O}{S_{21}Z_A + S_{22}Z_B} \right),$$

Було використано наближення для «жорсткості» зв'язку, $K_{AB}^{T,O}$ вважалися пропорційними заряду катіона Z і обернено пропорційними його координаційному числу.

Для нормальної шпінелі $(A^{2+})[B_2^{3+}]O_4$ конфігураційна матриця має вигляд $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$. Цьому випадку рівняння для сталої ґратки має вигляд:

$$a = \frac{8}{9} \left(\sqrt{3}l_A^T + 3l_B^O \right). \text{ Для випадку оберненої шпінелі } (B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4 \text{ (матриця } \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \text{) вираз дещо ускладнюється } a = \frac{8}{9} \left(\sqrt{3}l_A^T + 3 \frac{Z_A l_A^O + Z_B l_B^O}{Z_A + Z_B} \right).$$

Для шпінелі в якій йони A^{2+} можуть перебувати як в тетра- так і октапозиціях –

$(A_{\lambda}^{2+} B_{1-\lambda}^{3+}) [A_{1-\lambda}^{2+} B_{1+\lambda}^{3+}] O_4$ конфігураційна матриця має вигляд $\begin{pmatrix} \lambda & 1-\lambda \\ 1-\lambda & 1+\lambda \end{pmatrix}$. Стала

гратки в при цьому розраховується як:

$$a = \frac{8}{9} \left(\sqrt{3} \frac{\lambda Z_A l_A^T + (1-\lambda) Z_B l_B^T}{\lambda Z_A + (1-\lambda) Z_B} + 3 \frac{(1-\lambda) Z_A l_A^O + (1+\lambda) Z_B l_B^O}{(1-\lambda) Z_A + (1+\lambda) Z_B} \right),$$

$$\text{або } a = \frac{8}{9} \left(\sqrt{3} \frac{2\lambda l_A^T + 3(1-\lambda) l_B^T}{2\lambda + 3(1-\lambda)} + 3 \frac{2(1-\lambda) l_A^O + 3(1+\lambda) l_B^O}{2(1-\lambda) + 3(1+\lambda)} \right).$$

За умови перерозподілу катіонів феруму у октапозиції з ступенем окиснення 2 та 3, конфігураційна матриця буде мати вигляд: $\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \end{pmatrix}$, де матричні елементи S_{11} , S_{12} та S_{13} – концентрації атомів А, В(B^{2+}), С(B^{3+}) в тетрапозиціях, S_{21} , S_{22} та S_{23} в октапозиціях. З умови $\frac{\partial U}{\partial a} = 0$ для цієї матриці отримуємо рівняння для визначення параметра кристалічної гратки:

$$a = \frac{8}{9} \left(\sqrt{3} \frac{S_{11} Z_A l_A^T + S_{12} Z_B l_B^T + S_{13} Z_C l_C^T}{S_{11} Z_A + S_{12} Z_B + S_{13} Z_C} + 3 \frac{S_{21} Z_A l_A^O + S_{22} Z_B l_B^O + S_{23} Z_C l_C^O}{S_{21} Z_A + S_{22} Z_B + S_{23} Z_C} \right).$$

Обчислимо сталу гратки, використовуючи кристалоквазіхімічні формули утворення шпінелей. У таблиці 4 вписано всі конфігураційні коефіцієнти складових шпінелі (α -мольна доля легуючого кластера, β -частка заліза у ступені окиснення 2+):

Таблиця 4

Конфігураційні коефіцієнти для різних механізмів утворення шпінелей

Механізм утворення шпінелі	октапозиції	тетрапозиції		
	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
коефіцієнти	S ₂₁	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃
стехіометрична шпінель	1	1	0	1
нестехіометрична шпінель (надлишок нікелю, стехіометрія по металу)	1	1+2 α	0	1-2 α
нестехіометрична шпінель (надлишок нікелю, стехіометрія по оксигену)	1	1+2 α	0	1-2 α
нестехіометрична шпінель (надлишок заліза, стехіометрія по металу)	1	1- α	0	1+ α
нестехіометрична шпінель (надлишок заліза, стехіометрія по металу)	1	1- α	0	1+ $\frac{2}{3}\alpha$
нестехіометрична шпінель (надлишок заліза, стехіометрія по металу, перерозподіл ступеня окиснення феруму)	1	1- α	β	1+ α - β
нестехіометрична шпінель (надлишок заліза, стехіометрія по оксигену, перерозподіл ступеня окиснення феруму)	1	1- α	β	1+ $\frac{2}{3}\alpha$ - β

Значення йонних радіусів та міжйонних відстаней, які визначаються рівновагою сил притягання та відштовхування у кристалах і дорівнюють сумі радіусів катіона і аніона у певному оточенні було взято з роботи [255] (Таблиця 5). Додатково, відповідно до співвідношення [254]

$$u = \frac{5}{8} - \left(\frac{9l_A^O}{8(\sqrt{3}l_B^T + 3\frac{Z_A l_A^O + Z_B l_B^O}{Z_A + Z_B})} \right) \text{ розраховувався кисневий параметр ґратки.}$$

Таблиця 5.

Радіуси катіонів та міжйонні відстані

	Октаоточення		Тетраоточення	
	г, нм	l, нм	г, нм	l, нм
Fe ³⁺	0,0645	0,2025	0,0485	0,1865
Fe ²⁺	–	–	0,0615	0,1995
Ni ²⁺	–	–	0,0565	0,1945

Відповідно до [255] катіон-аніонні відстані для тетракоординуваних йонів Ni²⁺ та Fe³⁺ становлять 0,1945 нм та 0,1865 нм. Для октакоординуваних Ni²⁺ та Fe²⁺ ці відстані дорівнюють 0,2070 нм та 0,2025 нм відповідно. Розрахункова залежність сталої ґратки нікель-залізної шпінелі як функції вмісту йонів Ni²⁺ в структурі зображено на рис.6.4, а. Для порівняння на цьому ж рисунку наведено експериментальні залежності сталої ґратки шпінелі Ni_xFe_{3-x}O₄, отриманої авторами роботи [256] методом співсаджень з розчину, який містив гідролізовані йони Ni²⁺, Fe²⁺ та Fe³⁺ при температурі 60°C з використанням NaOH в якості регулятора рН середовища з наступним старінням та відпалом при 300°C.

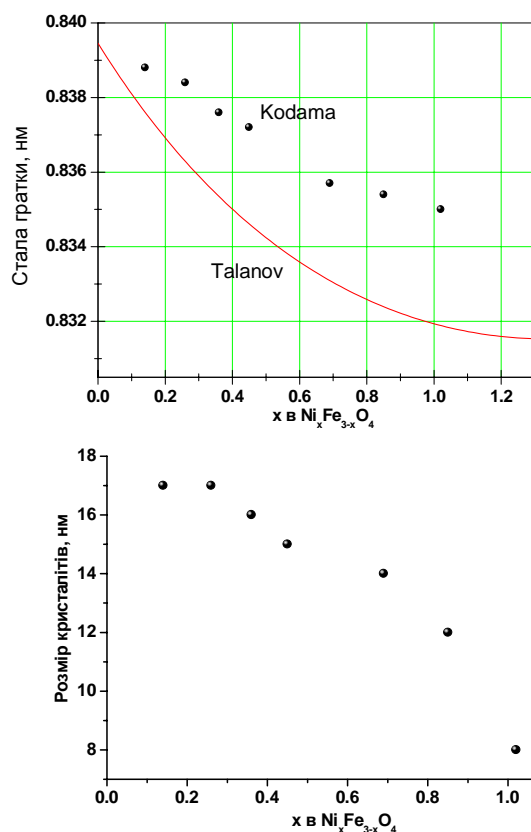


Рис. 6.4. Теоретична залежність сталої ґратки Ni_xFe_{3-x}O₄ від вмісту йонів Ni²⁺ та експериментальні значення сталої ґратки і розмірів кристалітів ([256])

Порівнюючи отримані результати, нами було встановлено, що реальний вміст іонів Ni^{2+} в матеріалі типово є меншим, за значення передбачене на основі відносного вмісту катіонів в прекурсорах. Авторами встановлено, що збільшення відносного вмісту іонів нікелю викликає близьке до лінійного зменшення сталої ґратки матеріалу з швидкістю $(0,0046 \pm 0,0004)$ нм/форм.од.

З точки зору магінтного впорядкування ферити-шпінелі є антиферромагнетиками. Формування спонтанної намагніченості феритів зумовлюється непрямою обмінною взаємодією між катіонами через іони O^{2-} . Величина і знак непрямої обмінної взаємодії, залежать від кута зв'язку в ланцюгу $Me(A)-O-Me(B)$, причому зі збільшенням відстаней $O-Me(A)$ і $O-Me(B)$ інтенсивність обмінної взаємодії різко зменшується. Криві намагнічування та залежність намагніченості насичення від вмісту йонів нікелю для шпінелей $Ni_xFe_{3-x}O_4$ при варіації вмісту іонів Ni^{2+} в діапазоні $0 \leq x \leq 1,03$ наведено на рис. 6.5 [257]. Спостерігається близьке до лінійного зменшення величини намагніченості насичення з ростом ступеня заміщення йонами нікелю.

Водночас, така залежність не зберігається для випадку матеріалів в метастабільних станах. Зокрема, відповідно до результатів авторів [258], які отримували нестехіометричну нікелеву шпінель $Ni_xFe_{3-x}O_4$ при $x=0,49; 0,85; 1; 1,25$ та $1,68$ методом надшвидкого заморожування водних розчинів $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ та $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ в присутності етиленгліколю з наступним сублімаційним висушуванням у вакуумі при $250^\circ C$ та наступним прожарюванням на

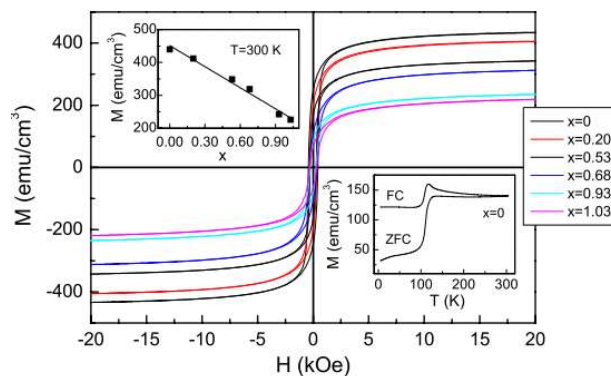


Рис. 6.5. Криві намагнічення та залежність намагніченості насичення від вмісту йонів нікелю для твердого розчину $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1,03$) [257]

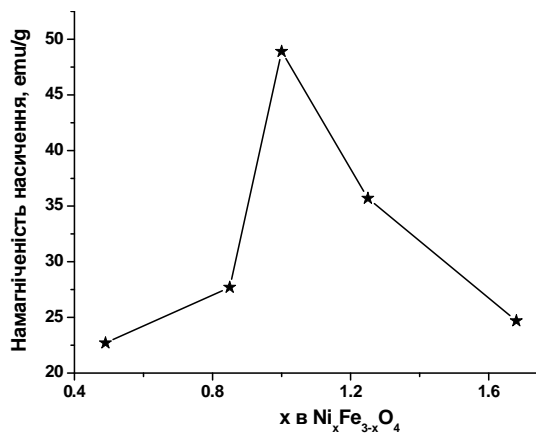


Рис. 6.6. Зміна намагніченості насичення твердого розчину $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($0,49 \leq x \leq 1,68$) [258]

повітрі при 350°C, намагніченість насичення нелінійно змінюється з ростом вмісту Ni^{2+} (рис.6.6)

При переході фериту в нанорозмірний стан у матеріалі змінюються його оптичні, електричні, магнітні, хімічні та механічні властивості. Для магнітних наночастинок такі властивості, як магнітокристалічна анізотропія, магнітний момент в перерахунку на атом, значення обмінних інтегралів, а також температури Кюрі T_C чи Неєля T_N та значення питомої намагніченості насичення є розмірочувливими величинами [259]. Ймовірним стає перехід в однодомений стан та коливання сумарного вектора магнітного моменту відносно осей легкого намагнічування (стан суперпарамагнетизму) [260]. Крім того, магнітні наночастинок поводять себе як суперпарамагнетики. При цьому орієнтація магнітних моментів частинки коливається навколо осі легкого намагнічення.

Відповідно до результатів роботи [261] спостерігається близький до лінійного ріст температури суперпарамагнітного блокування (T_B) зі збільшенням розміру частинок для ультрадисперсного NiFe_2O_4 (рис.6.7).

Для випадку наночастинок NiFe_2O_4 , отриманих методом співосадження з солей заліза і нікелю з застосування олеїнової кислоти в якості поверхнево-активної речовини встановлено, що коерцетивна сила нелінійно змінюється досягаючи максимуму при розмірі частинок 11 нм, причому розмір частинок лінійно збільшується з температурою відпалу [261] (рис. 6.8.). Для такої системи прояви ефектів суперпарамагнетизму спостерігалися нижче 225 К, причому температура (T_B) зростає із збіль-

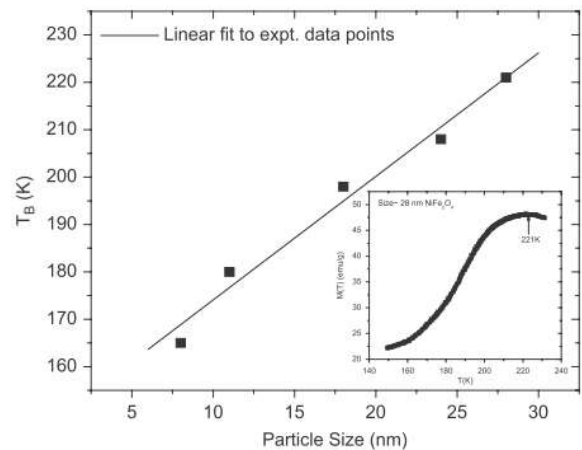


Рис. 6.7. Залежність температури суперпарамагнітного блокування (T_B) від розміру частинок для ультрадисперсного NiFe_2O_4 . На вставці -температурна залежність намагніченості [261]

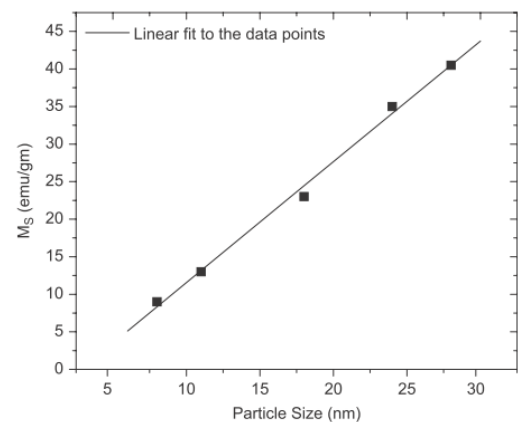


Рис. 6.8. Намагніченість насичення (M_S) як функція розміру частинок NiFe_2O_4 [261]

шенням розміру частинок, що пояснюється ростом ефективної енергії анізотропії частинок. Значення намагніченості насичення для таких матеріалів були відносно нижчими в порівнянні з об'ємними зразками нікелевого фериту, що пояснюється невпорядкованістю спінових магнітних моментів атомів в приповерхневій області чи наявністю магнітоінертних шарів.

Важливою характеристикою переходу матеріалу в нанорозмірний стан є відносна частка атомів, що належать приповерхневому шару товщиною близько 1 нм. Для випадку наночастинок відносна кількість атомів в приповерхневому шарі становить 10% -60%. В об'ємі наночастинки магнітні моменти будуть орієнтовані відносно однієї з осей легкого намагнічування, проте приповерхневий шар внаслідок присутності дефектів різного типу, спотворень симетрії та наявності обірваних обмінних зв'язків характеризуватиметься іншою магнітною мікроструктурою, вплине на магнітні властивості всієї частинки. Поверхневі ефекти можуть як збільшити, так і зменшити сумарну намагніченість наночастинок в залежності від їх складу та структури, зокрема для оксидних феримагнетиків намагніченість при переході в нанорозмірний стан зменшується [262], а для металів збільшується [263].

Сумарну намагніченість наночастинки магнетика можна розглядати як суму намагніченостей поверхневого шару та внутрішнього об'єму частинки. Загалом розроблено декілька моделей будови магнітних наночастинок. Модель Кодами - Берковица передбачає присутність феромагнітного внутрішнього ядра та приповерхневого шару в парамагнітному стані [264]. Основним недоліком моделі є відсутність врахування впливу розмірних ефектів на характеристики багатопідграткових феритів. Модель Іглесіаса-Лобарто [265] описує наночастинку як систему феромагнітне ядро / феромагнітний приповерхневий дефектний шар. Загалом подібною є модель Кабота- Алівісатоса [266], в якій не враховується наявність перехідного шару поверхня - об'єм. Модель Адебайо- Саусерна [267] при описі магнітних властивостей наночастинок магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ враховує одновісну анізотропію і вплив зовнішніх магнітних полів, проте не бере до уваги присутність перехідного шару.

Всі моделі оперують гамільтоніанами, що включають вклади енергії магнітокристалічної анізотропії, поверхневого шару, та внутрішнього об'єму, вплив зовнішнього магнітного поля, проте не враховують вклад теплової енергії у загальну енергію частинки. Загалом, можна підсумувати, що розрахункові значення обмінних інтегралів та констант магнітокристалічної анізотропії розраховані в рамках даних моделей не відповідають реальним експериментальним значенням, тобто питання розробки достовірної моделі наночастинки фериту залишається відкритим. Значний вплив має метод отримання частинок, серед них можна поряд з рідкофазними, можна виділити метод золь-гель автогоріння. Зокрема, авторами [268] наночастинки NiFe_2O_4 отримували методом золь-гель автоспалювання з розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в етиленгліколі при 60°C з наступним самозайманням гелю при сушінні і додатковим відпалом при 300 , 600 і 900°C . Було отримано високодисперсні (величина питомої площі поверхні 60 - $180 \text{ м}^2/\text{г}$) матеріали з розмірами частинок меншими 20 нм (рис.6.9).

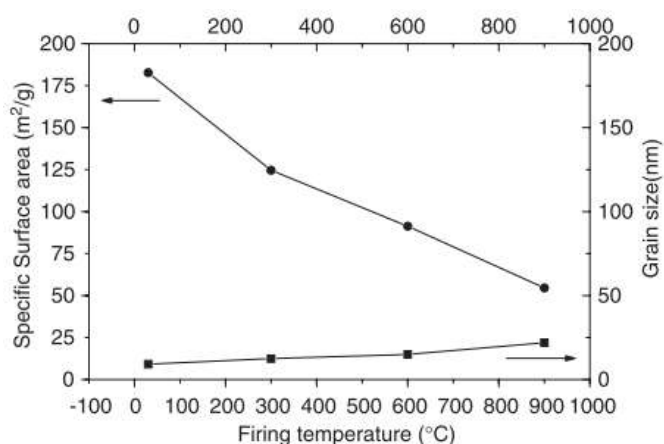


Рис. 6.9. Залежність розміру частинок та величини питомої площі поверхні від температури відпалу для NiFe_2O_4 , синтезованого золь-гель методом

В ряді робіт, зокрема [269] відзначалося, що залежність намагніченості насичення M_s від середнього розміру частинок D нікелевого фериту може бути описана як $M_s = M_{s0} (D - 2t)^3 / D^3$, де M_{s0} – намагніченість насичення об'ємного NiFe_2O_4 ($M_{s0} = 46.7 \text{ emu/g}$), t – товщина магнітонеактивного шару. Узагальнюючи ці дані було розраховано залежності намагніченості насичення наночастинок різного розміру від товщини магнітонеактивного шару (рис.6.10, а), а також від розміру частинок при певних товщинах цього шару (рис.6.10, б).

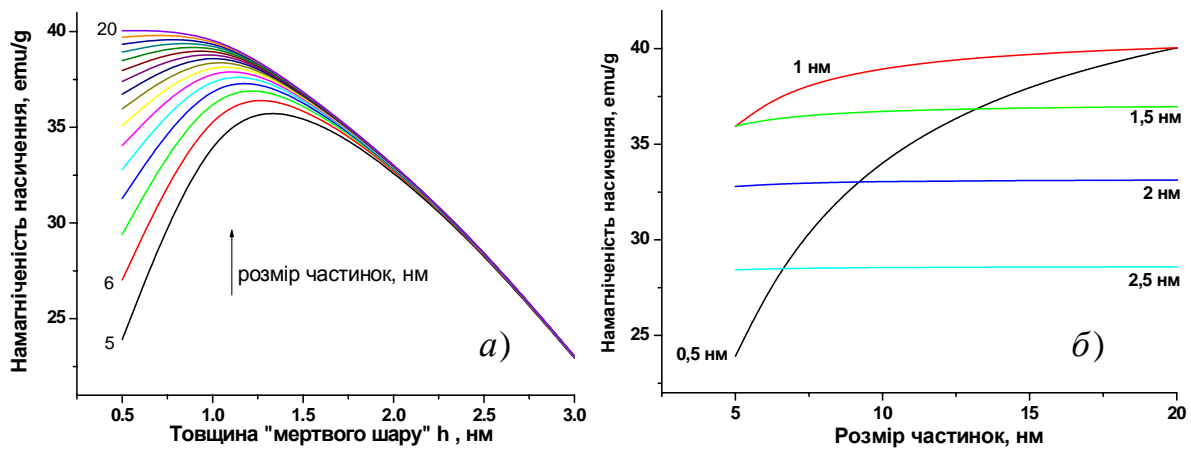


Рис. 6.10. Розрахункові залежності намагнічення насичення як функція товщини «мертвого шару» для частинок різного розміру та як функція розміру частинок при різних товщинах «мертвого шару»

Встановлено, що при розмірах частинок <20 нм крива залежності намагніченості насичення від товщини мертвого шару є немонотонною, з локальним максимумом, який зсувається в бік більших товщин при зменшенні розміру частинок фериту. Підсумовуючи результати роботи [261] та власні дослідження, можемо зробити висновок, що товщина магнітонеактивного шару на поверхні наночастинок фериту нікелю розмірами 15-20 нм лежить в межах 2,0-2,5 нм.

6.2. Нуклеація фази фериту нікелю при рідинно-фазовому синтезі

На формування структури шпінелі будуть впливати наступні фактори: склад та особливості просторового перерозподілу йонів, що формують структуру матеріалу з мінімізацією вільної енергії кристалічної ґратки, наявність домішок та дефектів, які визначатимуть характеристики дифузійних процесів, а також механічні властивості матеріалу. У випадку твердофазного синтезу з суміші оксидних компонент ключовим механізмом структуроутворення є міжвакансійна дифузія катіонів [270]. При цьому рухливість катіона обернено пропорційна до його заряду та радіусу, а початок реакції відповідає температурі перколяційного взаємного заміщення атомів кристалічних ґраток реагентів. У рамках моделі переважаючої дифузії катіонів з меншим радіусом слід очікувати, що у системі $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$ максимальною ймовірністю володітиме формування структури шпінелі при входженні катіонів Ni^{2+} у ґратку оксиду заліза. Початок процесу дифузії залежить від температури плавлення оксидів, зокрема відповідно [271] початок температури спікання близький до $0,8t_{\text{пл}}$, хоча через можливі фазові переходи реагентів або при

застосуванні ультрадисперсних оксидних компонент температура твердофазного спікання має тенденцію до зменшення. Структура оксиду NiO внаслідок ефекту Яна-Тейлора спотворюється до ромбоєдричної, а при підвищенні температури спостерігається перехід у кубічну фазу [272], причому це відбувається при відносно низькій температурі. Таким чином, наявність фазових переходів II роду, призводить до формування фази шпінелі при відносно нижчих температурах, порівняно з температурами плавлення оксидів. Цей факт підтверджує фазова діаграма системи Fe₂O₃-NiO (рис. 6.11). Утворення шпінелі знаходиться у діапазоні температур 800°C – 1700°C, що близьке до величини 0,8 t_{пл} для оксиду нікелю.

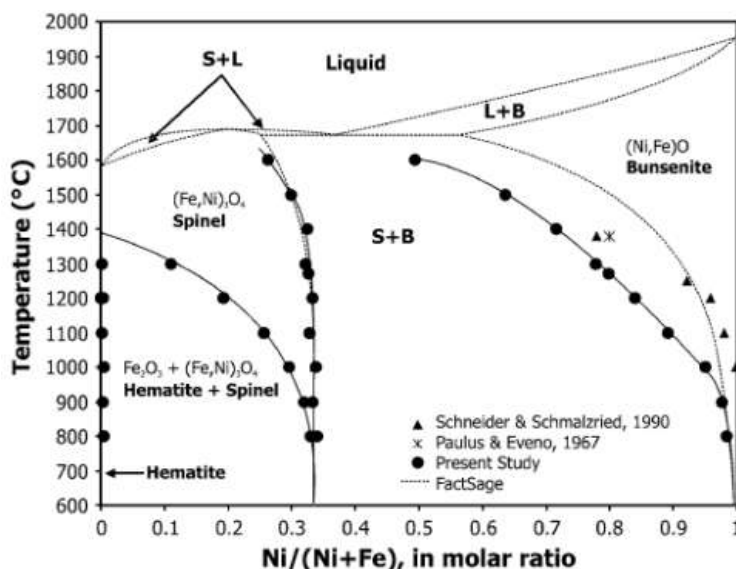


Рис. 6.11. Діаграма фазового стану бінарної сполуки Fe₂O₃-NiO [273]

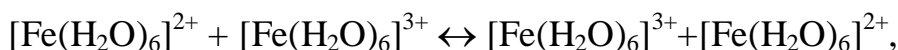
З точки зору

хімічної кінетики нуклеація конденсованої фази з розчину солей металу M має в своїй основі реакції гідролізу та конденсації гідрокомплексів металів. Цей процес можна описати в термінах нуклеофільного заміщення як (R-радикал): $-M-OR + XOH \rightarrow -M-OX + ROH$, де X=N у випадку гідролізації та X=M у випадку конденсації.

Теорія часткового заряду (Partial Charge Model, PCM), розроблена Henry, Jolivet та Livage [274] дозволяє встановити чисельні співвідношення між характеристиками гідролізованих йонів металів та виявити закономірності їх оляційно-оксоляційних взаємодій, характер яких і визначатиме тип структурного впорядкування зародка нової фази. В основі теорії лежить принцип Сандерсона про вирівнювання електронегативностей. Гідролізація йонів металів у водному середовищі передбачає формування комплексів $[M(OH_2)_N]^{z+}$, де N- координаційне число (для перехідних металів N=6, тобто типовим є формування октакоординованих йонних комплексів), z-ступінь окиснення.

У кислому середовищі ймовірним є формування хлорвмісних комплексів $[\text{Fe}^{(\text{III})}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ та $[\text{Fe}^{(\text{III})}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, проте при подальшому розбавленні абсолютно домінуючим будуть моноядерні комплекси $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ та $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Мономерні гідрокомплекси йонів $\text{Fe}^{(\text{III})}$ та $\text{Fe}^{(\text{II})}$ експериментально досліджувалися в роботі [275] методом EXAFS-спектроскопії. Авторами було доведено можливість прямого електронного обміну за схемою:



що передбачає формування перехідного стану, в якому ліганди в першій координаційній сфері для гідрокомплексів обох типів матимуть ідентичну конфігурацію.

Було проаналізовано вплив різниці міжатомних відстаней Fe-O для випадку йонів заліза в складі гідрокомплексів та в кристалі – для Fe^{3+} ці значення рівні 0,1990 та 0,199 нм, тоді як для Fe^{2+} – 0,2095 та 0,213 нм, відповідно. При цьому перерозподіл зарядів між катіоном та лігандами відбувається через формування σ -зв'язків M-OH₂, що веде до перерозподілу електронної густини зі зв'язуючої $3a_1$ молекулярної орбіталі координованих молекул води на незаповнені орбіталі катіона. В результаті цього зв'язок O-H в координованих молекулах води ослаблюється. Ймовірно стає депротонізація комплексу за схемою:

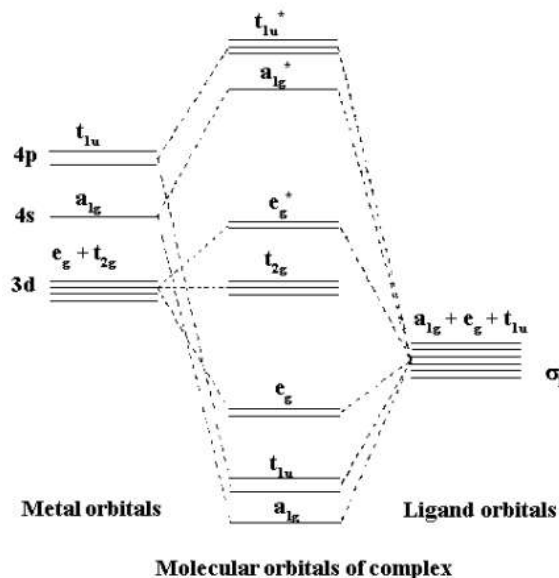


Рис. 6.12. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей октаедрічно-координованого моноядерного гідрокомплексу [275]

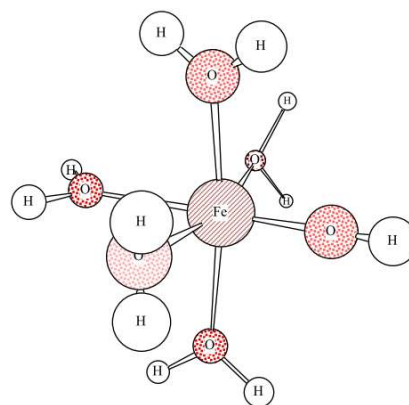


Рис. 6.13. Схема мономеру $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ [277]

Цілий ряд досліджень, зокрема [276] свідчать про формування у випадку гідролізу солей перехідних металів (Fe, Ni) октаедрично координованих гідрокомплексів. Розрахунки здійснені авторами [277] на основі теорії функціоналу електронної густини показують, що для випадку гідролізу іонів заліза та формування гідрокомплексу $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (рис.6.13) значення вільної енергії Гібса становить -1020 ккал/моль. Рушійною силою депротонізації є зменшення вільної енергії Гібса – для перший етапу з утворенням $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ енергетичний вигреш становить 2-3 ккал/моль, для другого – з утворенням $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$ – 2-3 ккал /моль.

Електронегативність χ_p утвореного гідрокомплексу $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ визначається типом та ступенем окислення катіона (+z) та параметром h . Теорія часткового заряду дозволяє розрахувати електронегативність комплексу, що в свою чергу дозволяє визначити ступінь гідролізації, від величини якого залежатимуть умови нуклеації певної конденсованої фази [278]. Одним з факторів, що визначає параметр h є величина рН реакційного середовища, яку легко можна контролювати в процесі синтезу. Як результат, відкриваються можливості науково-обґрунтованого контрольованого отримання конденсованих фаз передбачуваного типу. Електронегативність молекул води при температурі 25°C є функцією рН відповідно до рівняння: $\chi_w = 2,732 - 0,035 \cdot \text{pH}$, тобто при зміні рН від 0 до 14: χ_w лінійно зменшується від 2,732 до 2,242. Параметр h для $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$ при певному рН можна визначити з умови рівності загального заряду $+(z-h)$ і суми зарядів усіх складових компонент комплексу. В цьому випадку справедливий вираз:

$$h = \frac{z - n\delta_o - 2N\delta_H - \delta_M}{1 - \delta_H}, \text{ де } z - \text{ ступінь окислення катіона, } n - \text{ ступінь окислення}$$

кисневого аніона, N – координаційне число ($N=6$). Значення часткових зарядів

$$\delta_i \quad (i = O, H, M) \text{ визначаються виразом } \delta_i = \frac{(\chi_w - \chi_i^0)}{1.36\sqrt{\chi_i^0}}. \text{ Величини}$$

електронегативностей χ^0 в позначеннях Allred-Rochow для оксигену, гідрогену та катіонів заліза та нікелю було взято з роботи [274] (Таблиця 6):

Таблиця 6.

Електронегативності χ^0 оксигену, гідрогену та заліза та нікелю

Елемент	O	H	Fe	Ni
χ^0	3.50	2.10	1.72	1.80

Теоретично розраховані залежності $h(\text{pH})$ для випадку гідролізації катіонів Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} за умови формування октакоординованих гідрокомплексів наведено на рис.6.14.

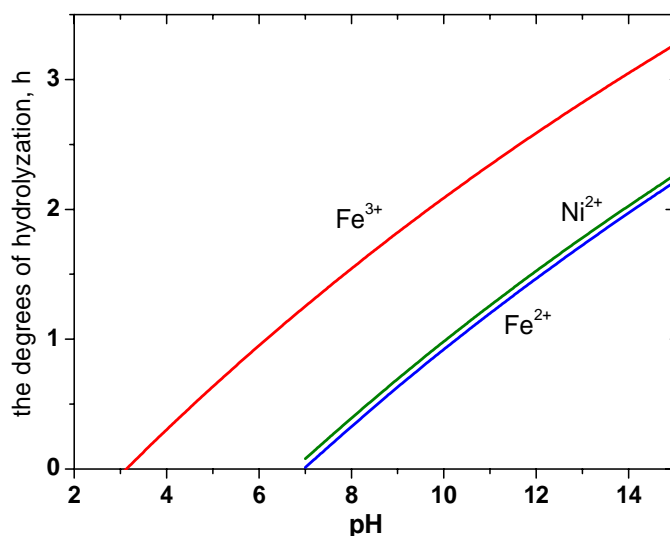


Рис. 6.14. Залежність параметру h для мономерів $[M(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$ ($M=\text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+} , Ni^{2+}) від величини pH реакційного середовища

Для експериментальної перевірки отриманих залежностей було проаналізовано трансформації спектрів пропускання 0,0001М розчину нітрату заліза в залежності від величини його pH , який задавався розчином аміаку (рис.6.15, а).

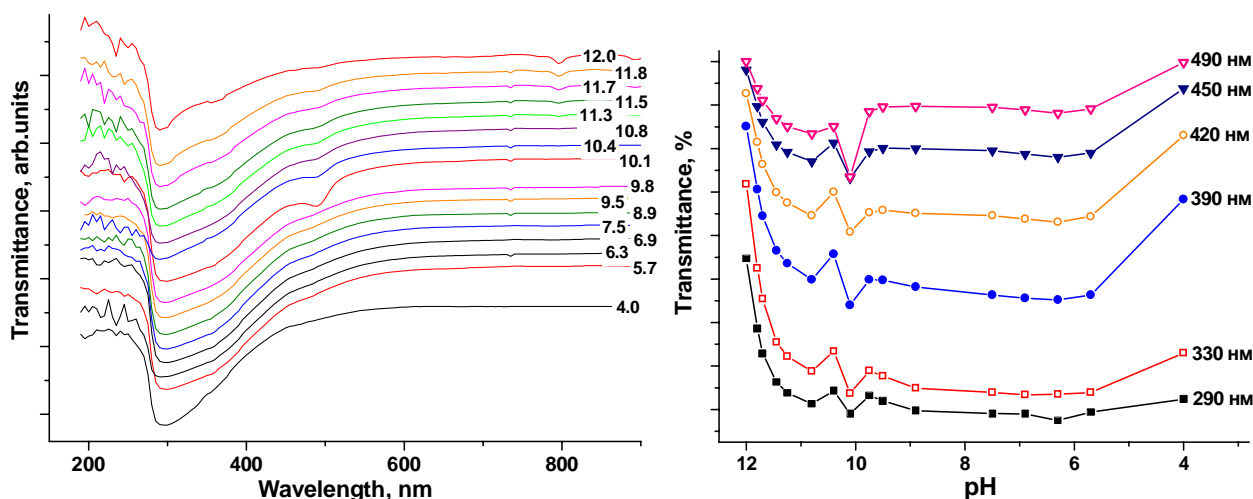


Рис. 6.15. Спектри пропускання 0,0001М розчину нітрату заліза при зміні величини pH при введенні розчину аміаку (а) та залежності коефіцієнта пропускання як функції pH середовища, отримані для різних значень довжин ХВИЛЬ

Встановлено, що саме в областях значень рН близько 6,3 та 10,1 спостерігаються локальні мінімуми пропускання, що відповідає теоретично-передбаченим умовам формування комплексів $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ та $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^+$ – 6,1 та 9,7, відповідно (рис.6.15, б). Прикметно, що залежності коефіцієнта пропускання як функції рН середовища, отримані для різних значень довжин хвиль володіють аналогічними закономірностями, що є підтвердженням адекватності та інформативності обраних експериментальних методів дослідження.

Таким чином, параметр h для мономерів, центральним йоном в яких є Fe^{3+} , може набувати значень від 1 при рН=5 до 3 при рН=13,5-14,0. Водночас, для мономерів з центральним йоном Fe^{2+} , а також Ni^{2+} , параметр h рівний 1 при рН=10-11 і не може перевищувати значення $h=2$ при рН=13-14. Величина рН реакційного середовища в процесі синтезу магнетиту утримувалася на рівні близько 11, таким чином можна сподіватися, що на етапі гідролізу в середовищі домінуватимуть однозарядні мономерні $[Fe^{(III)}(OH)_2(OH_2)_4]^+$ та $[Fe^{(III)}(OH)(OH_2)_5]^+$. В такому мономері групи OH^- матимуть термодинамічні переваги до локалізації в екваторіальній площині координаційного октаедра, а молекули води в першу чергу займатимуть аксіальні позиції, що підтверджується авторами [274] (рис.6.16).

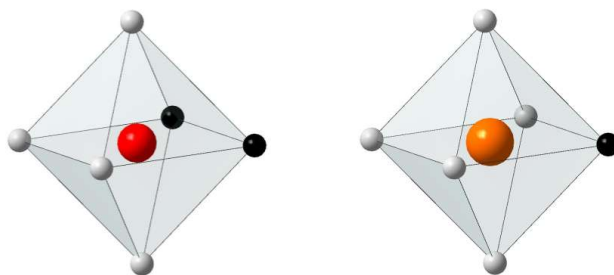
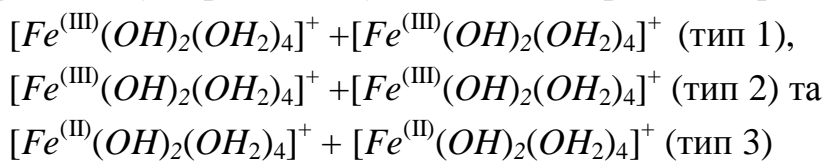


Рис. 6.16. Схематичне зображення просторової організації мономерів $[Fe^{(III)}(OH)_2(OH_2)_4]^+$ та $[Fe^{(III)}(OH)(OH_2)_5]^+$; чорні кульки – групи OH^- , світлі кульки – молекули води.

При цьому протікатимуть оляційні реакції трьох типів (рис. 6.17):



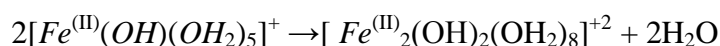
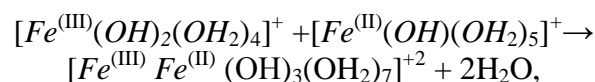
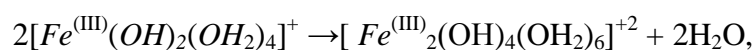
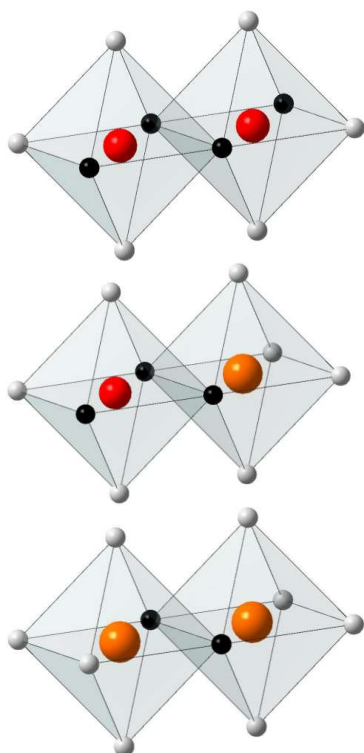


Рис. 6.17. Варіанти перебігу оляційних реакції формування димерів при взаємодії гідрокомплексів $[Fe^{(III)}(OH)_2(OH_2)_4]^+$ та $[Fe^{(II)}(OH)(OH_2)_5]^+$.

В усіх трьох випадках формуватимуться димери з зарядом +2 з кількісним домінуванням частинок першого та другого типів. Додаткова асиметрія комплексу другого типу в якому присутні йони заліза $Fe^{(III)}$ та $Fe^{(II)}$, ймовірно, може стимулювати процес оляційного об'єднання реакцій двох димерів $[Fe^{(III)}Fe^{(II)}(OH)_3(OH_2)_7]^{+2}$ з термодинамічно-стабільного формуванням щільноупакованого тетракомплексу. Така система є агрегативно стійкою при кімнатних температурах (рис.6.18).

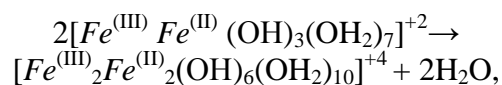
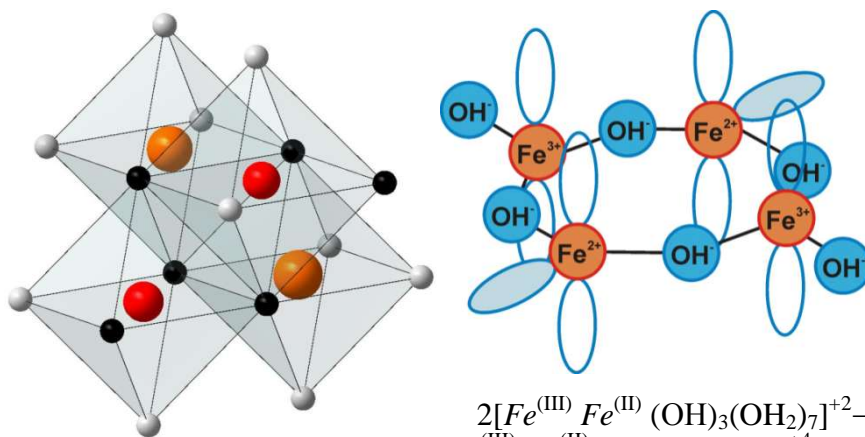


Рис. 6.18. Модельні представлення тетрамерного комплексу $[Fe^{(III)}_2Fe^{(II)}_2(OH)_6(OH_2)_{10}]^{+4}$

Спектроскопічні дослідження демонструють зміни коефіцієнта пропускання розчину нітрату заліза при перевищенні величини рН рівному 11,3, що відповідає початку оляційно-оксоляційних взаємодій між тетрамерами $[Fe^{(III)}_2Fe^{(II)}_2(OH)_6(OH_2)_{10}]^{+4}$ (рис.6.19).

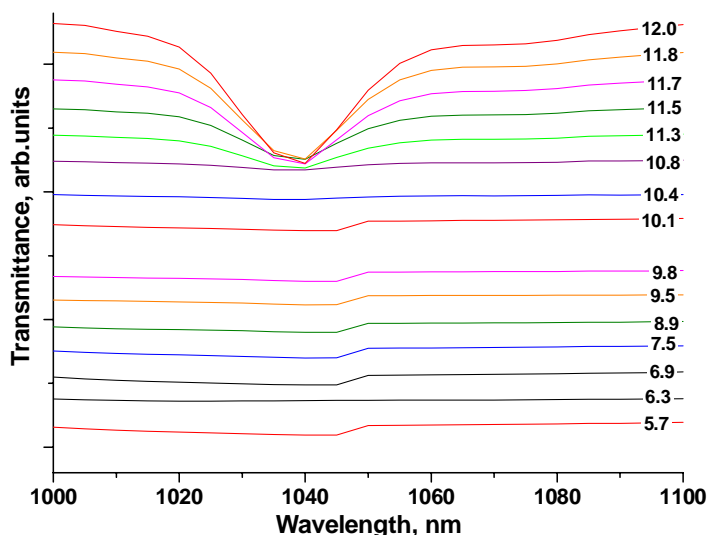


Рис. 6.19. Спектри пропускання 0,0001М розчину нітрату заліза, отримані при різних величинах рН в діапазоні 1000-1100 нм

Наступний етап передбачає оксоляційні реакції з вивільненням двох молекул води на комплекс з формуванням структури $[Fe^{(III)}_2Fe^{(II)}_2O^{2-}(OH)_2(OH_2)_{10}]^{+4}$ (рис.6.20).

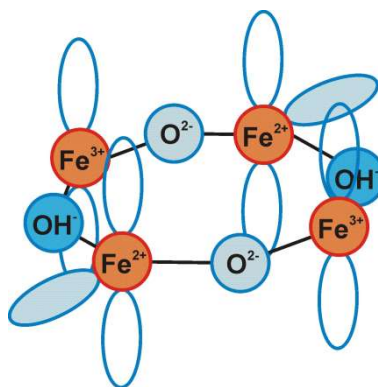


Рис. 6.20. Модельні представлення тетрамерного комплексу $[Fe^{(III)}_2Fe^{(II)}_2(OH)_6(OH_2)_{10}]^{+4}$

Водночас відбуватимуться реакції оляційного об'єднання окремих комплексів $[Fe^{(III)}_2Fe^{(II)}_2(OH)_6(OH_2)_{10}]^{+4}$ з формуванням спочатку олових, а потім місткових кисневих зв'язків з нуклеацією зародка оксидної фази (рис.6.21).

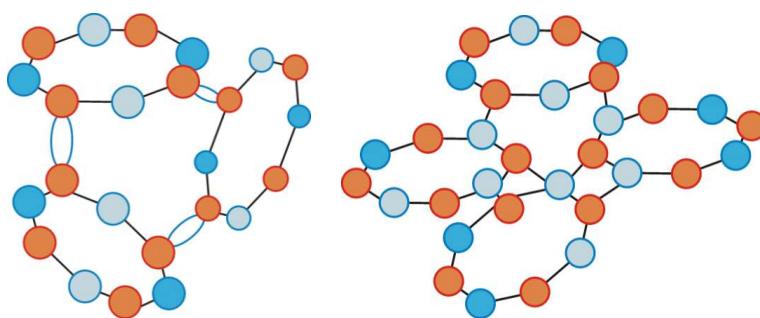
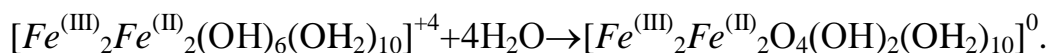


Рис. 6.21. Ймовірний механізм оляційно-оксоляційних взаємодій результатом яких є формування зародка фази оксигідроксиду заліза

Ймовірним варіантом енергетичної оптимізації комплексу $[Fe^{(III)}_2Fe^{(II)}_2(OH)_6(OH_2)_{10}]^{+4}$ може стати оксоляційна перебудова центральної зони кластеру з формуванням обмінних зв'язків $Fe^{(III)}-O-Fe^{(II)}$, що супроводжуватиметься депротонізацією:



Важливо, що утворений в результаті такого перетворення комплекс є електрично-нейтральним, що передбачає втрату агрегативної стійкості золю і можливість швидкого перебігу коагуляційних процесів. Важливу роль в процесах організації таких кластерів ще на етапі нуклеації відіграє магнітне впорядкування. Структури такого типу були передбачені теоретично в [279].

Аналогічні дослідження були здійснені для випадку формування гідрокомплексів нікелю. Було проаналізовано зміни спектрів пропускання 0,0001М розчину нітрату нікелю в залежності від величини рН, який, як і у випадку нітрату заліза, задавався введенням розчину аміаку (рис.6.22).

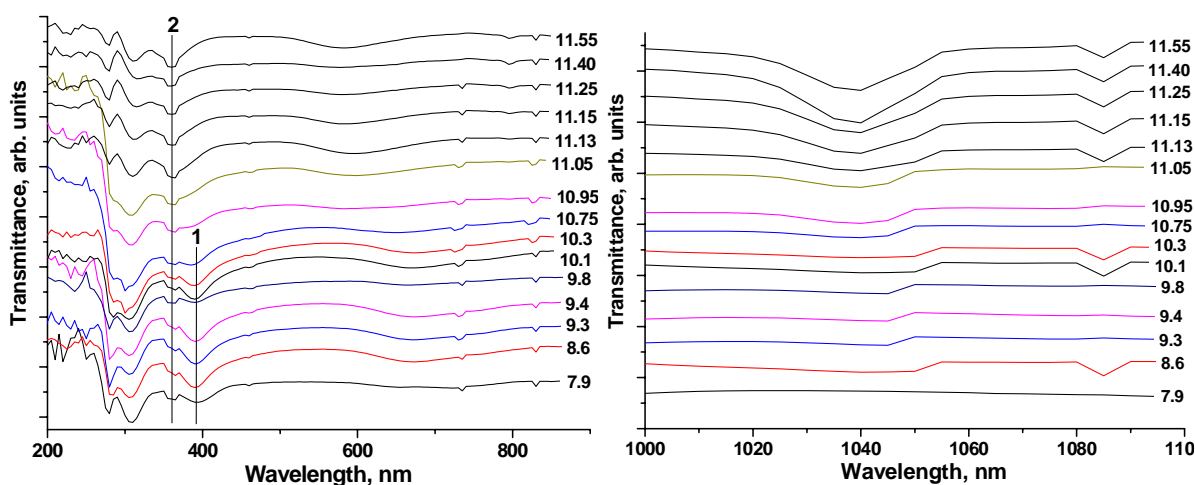


Рис. 6.22. Спектри пропускання 0,0001М розчину нітрату нікелю при зміні величини рН внаслідок введення аміаку: діапазони 200-900 (а) та 1000-1100 (б) нм.

Було виявлено перерозподіл коефіцієнту поглинання між спектральними областями в околі 390 нм та 360 нм при переході через значення рН реакційного середовища 10,75-10,95 (рис.6.22, а). Як вже згадувалося вище, розрахунки на основі теорії часткового заряду Генрі показують, що для випадку йонів Ni^{2+} у водному середовищі формування гідрокмплесів $[Ni^{(II)}(OH)(OH_2)_5]^+$ (рис.6.23, а) відбувається при значеннях рН=10-10,5 (рис.6.14). Водночас спостерігається ріст коефіцієнта поглинання в околі 1040 нм (рис.6.23, б), що можна пов'язати з формуванням низькорозмірних полімерних утворень (рис.6.23, б).

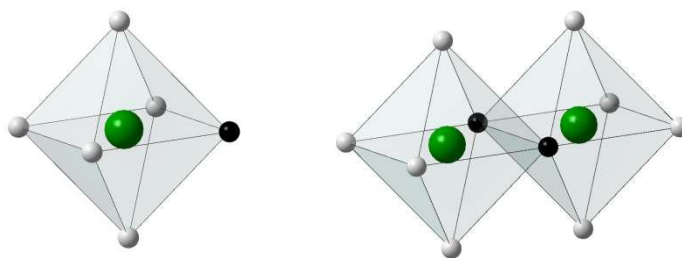


Рис. 6.23. Схематичне зображення просторової організації мономерів $[Fe^{(II)}(OH)(OH_2)_5]^+$ та димерів $[Ni_2(OH)_2(OH_2)_8]^0$; чорні кульки – групи OH, світлі кульки – молекули води.

Нуклеація зародків фази нікелевого фериту відбувається за схемою, аналогічною до формування магнетиту за тою різницею, що замість Fe^{2+} -прекурсора в розчині присутні комплекси на основі Ni^{2+} . Спектрофотометричні дослідження суміші 0,0001М розчинів нітрату заліза та нікелю, приготованих за умови молярного співвідношення Fe:Ni рівного 2:1 при різних величинах рН реакційного середовища виявили трансформацію спектрів при зняеннях рН вищих 10,28 (рис.6.24, а,б).

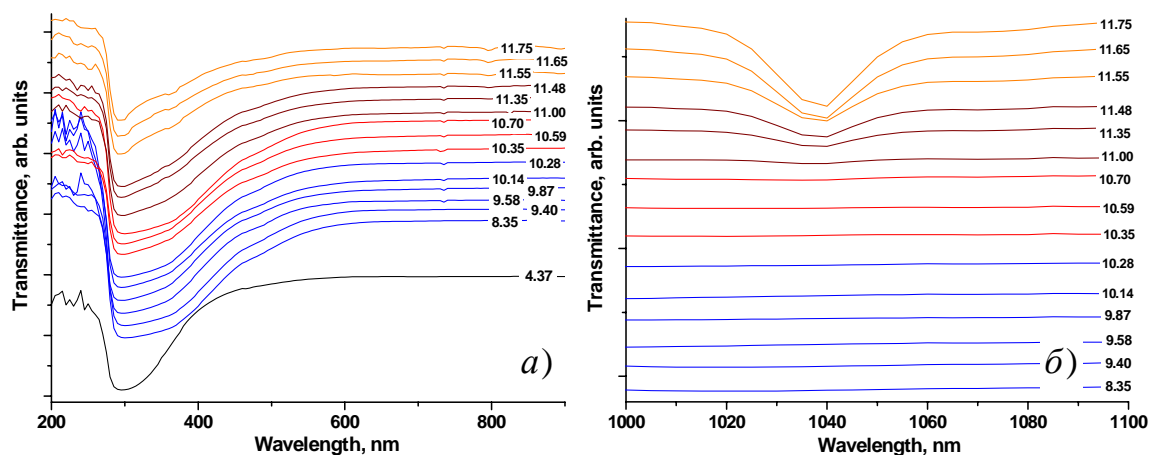


Рис. 6.24. Спектри пропускання суміші 0,0001М розчинів нітратів заліза та нікелю (молярне співвідношення вмісту катіонів Fe:Ni= 2:1): діапазони довжин хвиль 200-900 (а) та 1000-1100 (б) нм.

За цих умов відбуватимуться процеси формування димерів $[Fe^{(III)}_2(OH)_4(OH_2)_6]^{+2}$, $[Fe^{(III)}Fe^{(II)}(OH)_3(OH_2)_7]^{+2}$, $[Fe^{(III)}_2(OH)_2(OH_2)_8]^{+2}$, а також $[Fe^{(III)}Ni^{(II)}(OH)_3(OH_2)_7]^{+2}$ та $[Ni^{(II)}_2(OH)_2(OH_2)_8]^{+2}$. При значеннях рН приблизно 11,35 розпочинається формуванням структур типу $[Fe^{(III)}_2Fe^{(II)}Ni^{(II)}O^{2-}(OH)_2(OH_2)_{10}]^{+4}$ з наступним утворення олових та місткових кисневих зв'язків з нуклеацією зародка нікелевої шпінелі.

6.3. Кристалоквазіхімія шпінелей

Кристалоквазіхімічний метод як розвиток та доповнення кристалохімічного підходу для опису недосконалих кристалів [280] дозволяє отримати нову інформацію про дефектний стан матеріалів, встановити в ряді випадків тип та концентрацію дефектів як функцію параметрів стехіометрії умов формування структури [281]. Метод дозволяє сформулювати вимоги до експериментальних умов отримання систем з наперед заданими властивостями [282], спрогнозувати тенденції зміни концентрації дефектів при хімічних взаємодіях [283]. Метод передбачає використання для опису дефектних станів символіки Вінка – Крегера. В основі методологічного підходу, що застосовувався, лежить ідея «накладання» досліджуваних сполук та модельного кластера, який ідеально відображає дефектну структуру, аналогічну до досліджуваної [284, 285].

В цілому ряді попередніх робіт, зокрема в статтях [286, 287, 288, 289] та патенті [290] кристалоквазіхімічний підхід був застосований нами для опису дефектного стану напівпровідникових матеріалів різного складу. Методичні підходи розроблені та апробовані нами для систем Pb-Te, Zn-Se, легованих домішками різного типу, були застосовані для нестехіометричної шпінелі. Отримані результати викладені в роботі [291].

Зокрема, для випадку структури шпінелі кристалоквазіхімічний кластер запишеться у вигляді $V_A''[V_2'']_B(V_4^{\bullet\bullet})_O$. Тут і в подальшому знак (×) означатиме нульовий ефективний заряд, знаки (•) і (') – одиний позитивний та негативний заряди, відповідно; кристалохімічна вакансія позначається як (□), або літерою V. Зрозуміло, що такий запис є умовним. Негативні заряди на катіонних вакансіях А і В інтрепретуються як результат росту електронної густини на кисневих поліедрах, позитивні заряди на кисневих вакансіях – результат зменшення електронної густини на катіонних підгратках.

Твердофазне утворення феритів зі структурою шпінелі, зокрема фериту

нікелю, відбувається на межі контакту двох оксидів, що можна записати як $\text{NiO} | \text{NiFe}_2\text{O}_4 | \text{Fe}_2\text{O}_3$. При цьому формальний запис хімічної реакції синтезу нікелевого фериту має наступний вигляд: $\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4$. Для запису кристалоквазіхімічних рівнянь проходження цієї реакції, запишемо основні кластери реагентів. Антиструктурна матриця оксиду нікелю запишеться як $\text{NiO} \rightarrow V''_{\text{Ni}} V''_{\text{O}}$, де V''_{Ni} – катіонна вакансія нікелю, V''_{O} – аніонна вакансія. Аналогічно, антиструктурна матриця для оксиду Fe_2O_3 запишеться наступним чином: $\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_3^{-2} \rightarrow (V''_{\text{Fe}}) (V''_{\text{O}})$, де (V''_{Fe}) – катіонна вакансія феруму. Твердофазні реакції на поверхні NiO будуть проходити через дифузію іонів Fe^{3+} з Fe_2O_3 як домішки і в результаті цього утворюватиметься дефектна фаза нікель оксиду. Коли ж розглядати процеси на поверхні Fe_2O_3 , тоді Ni^{2+} буде виступати в якості домішки і формуватиметься дефектна фаза гематиту. Взаємодія цих дефектних фаз призводить до утворення нікелевого фериту. Розглянемо ці процеси з позицій кристалоквазіхімії.

Реакції, які відбуваються на поверхні NiO

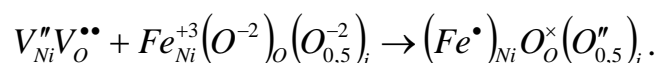
Оксид феруму (III) записуємо у вигляді стехіометричної формули по металу і по оксигену.

а) *Стехіометрія по оксигену*: $1/3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}^{+3}_{2/3} \square_{1/3} \text{O}^{-2}_{\text{O}}$. В результаті суперпозиції антиструктури матриці із стехіометричним по оксигену оксидом феруму (III), отримуємо $\text{Fe}^{+3}_{2/3} \square_{1/3} \text{O}^{-2}_{\text{O}} + V''_{\text{Ni}} V''_{\text{O}} \rightarrow (\text{Fe}^{\bullet}_{2/3} V''_{1/3})_{\text{Ni}} \text{O}^{\times}_{\text{O}}$, причому для результуючого кристалоквазіхімічного кластеру основним типом дефектів будуть катіонні вакансії. Для отримання 1 моля дефектного оксиду взаємодіють α моль кластеру і $(1-\alpha)$ моль оксиду нікелю:



В цьому випадку основним типом дефектів виступають катіонні вакансії за умови некомпенсованого негативного заряду ґратки.

б) *Стехіометрія по металу*. $\frac{1}{2} \text{Fe}_2^{+3} \text{O}_3^{-2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} \text{O}_{1,5}^{-2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} (\text{O}^{-2})_{\text{O}} (\text{O}^{-2})_{0,5,i}$, де $(\text{O}^{-2})_{0,5,i}$ – вкорінений оксиген. В результаті суперпозиції отримуємо:



Отримання 1 моля оксиду нікелю передбачає взаємодію β молей кластеру і $1-\beta$ молей матриці: $(1-\beta) \text{Ni}^{\times}_{\text{Ni}} \text{O}^{\times}_{\text{O}} + \beta (\text{Fe}^{\bullet})_{\text{Ni}} \text{O}^{\times}_{\text{O}} (\text{O}^{\prime\prime}_{0,5})_i \rightarrow (\text{Ni}^{\times}_{1-\beta} \text{Fe}^{\bullet}_{\beta})_{\text{Ni}} (\text{O}^{\times})_{\text{O}} (\text{O}^{\prime\prime}_{0,5\beta})_i$.

Утворюється оксид нікелю із дефектами вкоріненого оксигену $\text{O}^{\prime\prime}_i$ та

електронними дефектами у підгратці нікелю.

Реакції, які відбуваються на поверхні Fe₂O₃

В даному випадку матрицею буде оксид феруму (III) з антиструктурою

$(V_2^m)_{Fe} (V_3^{**})_O$. При стехіометрії по металу кристалохімічна формула NiO

матиме вигляд: $2NiO \rightarrow Ni_2O_2 \rightarrow Ni_2^{+2}O_2^{-2} \square_O$. Для отримання кластеру

накладемо дану структуру нікель оксиду з антиструктурою Fe₂O₃:

$(V_2^m)_{Fe} (V_3^{**})_O + Ni_2^{+2}O_2^{-2} \square_O \rightarrow (Ni_2)_{Fe} (O_2^x V^{**})_O$. Отриманий кластер характеризу-

ватиметься дефектною підсистемою з аніонними вакансіями. При сполученні

γ моль кластеру з 1- γ моль матриці, отримаємо 1 моль оксиду з даним типом

дефектів: $(1-\gamma)(Fe_2^x)_{Fe} (O_3^x)_O + \gamma \cdot (Ni'_{2})_{Fe} (O_2^x V^{**})_O \rightarrow (Fe_{2-2\gamma}^x Ni'_{2\gamma})_{Fe} (O_{3-\gamma}^x V_{\gamma}^{**})_O$.

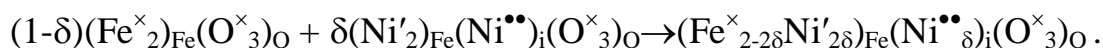
Стехіометрія по кисню. Кристалохімічна формула NiO матиме вигляд:

$3NiO \rightarrow Ni^{+2}_3O^{-2}_3 \rightarrow Ni^{+2}_2 (Ni)_i O^{-2}_3$, де (Ni)_i - вкорінений нікель. При

суперпозиції отримуємо: $(V'''_2)_{Fe} (V''_3)_{O} + Ni^{+2}_2 (Ni)_i O^{-2}_3 \rightarrow (Ni'_{2})_{Fe} (Ni^{**})_i (O^x_3)_O$

Для отримання 1 моля оксиду з природою дефекту типу вкорінений метал,

беремо δ моль кластеру і (1-δ) моль матриці:



Таким чином на поверхні розділу NiO / Fe₂O₃ утворюватимуться дефектні

підсистеми нікель оксиду та гематиту: на поверхні NiO - катіонні вакансії та

вкорінений кисень, а на поверхні Fe₂O₃ - аніонні вакансії та вкорінений

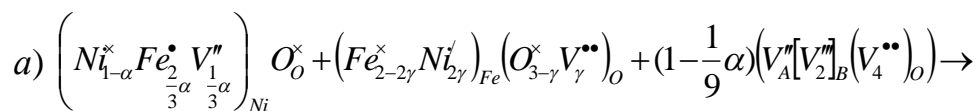
нікель. Взаємодія дефектних фаз призводитиме до утворення нікелевого

фериту. Слід враховувати, що йони Ni²⁺ володіють високою спорідненістю до

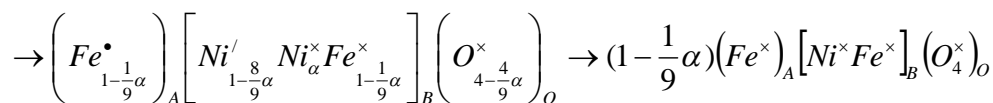
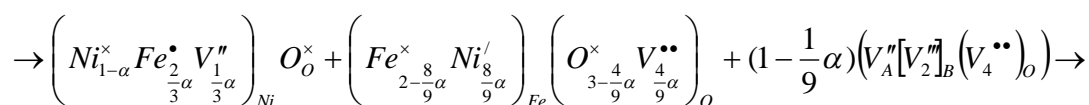
октаедричних позицій, а йони Fe³⁺ розміщуються як в окта- так і в

тетрапозиціях. Розглянемо квазіструктурні механізми утворення нікелевого

фериту:



$$\left| 2(1-\alpha+2\gamma) = \left(\frac{2}{3}\alpha + 2 - 2\gamma \right); \quad \gamma = \frac{4}{9}\alpha \right|$$



$$\begin{aligned}
\text{б)} & \left(Ni_{1-\alpha}^{\times} Fe_{\frac{2}{3}\alpha}^{\bullet} V_{\frac{1}{3}\alpha}'' \right)_{Ni} O_O^{\times} + (Fe_{2-2\delta}^{\times} Ni_{2\sigma}^{\prime})_{Fe} (Ni_{\delta}^{\bullet})_i (O_3^{\times})_O + V_A'' [V_{2B}^{\bullet}] (V_4^{\bullet})_O \rightarrow \left| \delta = \frac{1}{3}\alpha \right| \\
& \rightarrow \left(Ni_{1-\alpha}^{\times} Fe_{\frac{2}{3}\alpha}^{\bullet} V_{\frac{1}{3}\alpha}'' \right)_{Ni} O_O^{\times} + \left(Fe_{2-\frac{2}{3}\alpha}^{\times} Ni_{\frac{2}{3}\alpha}^{\prime} \right)_{Fe} \left(Ni_{\frac{1}{3}\alpha}^{\bullet} \right)_i (O_4^{\times})_O + V_A'' [V_{2B}^{\bullet}] (V_4^{\bullet})_O \rightarrow \\
& \rightarrow (Fe^{\bullet})_A \left(Ni_{1-\alpha}^{\prime} Ni_{\frac{2}{3}\alpha}'' Fe_{\frac{1-2}{3}\alpha}^{\times} Fe_{\frac{2}{3}\alpha}^{\bullet} V_{\frac{1}{3}\alpha}'' \right) \left(Ni_{\frac{1}{3}\alpha}^{\bullet} \right)_i (O_4^{\times})_O
\end{aligned}$$

Малоімовірним є наявність дефекту вкорінений нікель за наявності вакансій у октаедричних позиціях, тому він буде розміщуватися у октаедричні порожнини. Тоді, рівняння приймає вигляд:

$$\begin{aligned}
& (Fe^{\bullet})_A \left(Ni_{1-\alpha}^{\prime} Ni_{\frac{2}{3}\alpha}'' Fe_{\frac{1-2}{3}\alpha}^{\times} Fe_{\frac{2}{3}\alpha}^{\bullet} V_{\frac{1}{3}\alpha}'' \right) \left(Ni_{\frac{1}{3}\alpha}^{\bullet} \right)_i (O_4^{\times})_O \rightarrow (Fe^{\bullet})_A \left[Ni_{1-\alpha+\frac{1}{3}\alpha}^{\prime} Ni_{\frac{2}{3}\alpha}'' Fe_{\frac{1-2}{3}\alpha}^{\times} Fe_{\frac{2}{3}\alpha}^{\bullet} \right]_B (O_4^{\times})_O \rightarrow \\
& \rightarrow (Fe^{\times})_A [Ni^{\times} Fe^{\times}]_B (O_4^{\times})_O
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{в)} & \left((Ni_{1-\beta}^{\times})_A [Fe_{\beta}^{\bullet}] (O^{\times})_O (O_{0,5\beta}^{\prime})_i \right) + (Fe_{2-2\gamma}^{\times} Ni_{2\gamma}^{\prime})_{Fe} (O_{3-\gamma}^{\times} V_{\gamma}^{\bullet})_O + V_A'' [V_{2B}^{\bullet}] (V_4^{\bullet})_O \rightarrow \left| \gamma = \frac{1}{2}\beta \right| \\
& \left((Ni_{1-\beta}^{\times})_A [Fe_{\beta}^{\bullet}] (O^{\times})_O (O_{0,5\beta}^{\prime})_i \right) + (Fe_{2-\beta}^{\times} Ni_{\beta}^{\prime})_{Fe} \left(O_{3-\frac{1}{2}\beta}^{\times} V_{\frac{1}{2}\beta}^{\bullet} \right)_O + V_A'' [V_{2B}^{\bullet}] (V_4^{\bullet})_O \rightarrow \\
& \rightarrow (Fe^{\bullet})_A [Ni_{1-\beta}^{\prime} Ni_{\beta}'' Fe_{\beta}^{\bullet} Fe_{1-\beta}^{\times}]_B \left(O_{\frac{4-1}{2}\beta}^{\times} V_{\frac{1}{2}\beta}^{\bullet} \right)_O (O_{0,5\beta}^{\prime})_i
\end{aligned}$$

Зрозуміло, що вкорінений кисень за наявності вакансій буде добудовувати аніонну ґратку, тоді отримуємо:

$$\begin{aligned}
& (Fe^{\bullet})_A [Ni_{1-\beta}^{\prime} Ni_{\beta}'' Fe_{\beta}^{\bullet} Fe_{1-\beta}^{\times}]_B \left(O_{\frac{4-1}{2}\beta}^{\times} V_{\frac{1}{2}\beta}^{\bullet} \right)_O (O_{0,5\beta}^{\prime})_i \rightarrow (Fe^{\bullet})_A [Ni_{1-\beta}^{\prime} Ni_{\beta}'' Fe_{\beta}^{\bullet} Fe_{1-\beta}^{\times}]_B (O_4^{\times})_O \rightarrow \\
& \rightarrow (Fe^{\times})_A [Ni^{\times} Fe^{\times}]_B (O_4^{\times})_O
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{г)} & \left((Ni_{1-\beta}^{\times} Fe_{\beta}^{\bullet})_{Ni} (O^{\times})_O (O_{0,5\beta}^{\prime})_i \right) + (Fe_{2-2\delta}^{\times} Ni_{2\sigma}^{\prime})_{Fe} (Ni_{\delta}^{\bullet})_i (O_3^{\times})_O + (1 + \frac{1}{8}\beta) V_A'' [V_{2B}^{\bullet}] (V_4^{\bullet})_O \rightarrow \\
& \left| 1-\beta+2\delta+\delta=\frac{1}{2}\beta+1-\delta; \quad \delta=\frac{3}{8}\beta \right|
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \rightarrow \left((Ni_{1-\beta}^{\times} Fe_{\beta}^{\bullet})_{Ni} (O^{\times})_O (O_{0,5\beta}^{\prime})_i \right) + \left(Fe_{\frac{2-3}{4}\beta}^{\times} Ni_{\frac{3}{4}\beta}^{\prime} \right)_{Fe} \left(Ni_{\frac{3}{8}\beta}^{\bullet} \right)_i (O_3^{\times})_O + (1 + \frac{1}{8}\beta) V_A'' [V_{2B}^{\bullet}] (V_4^{\bullet})_O \rightarrow \\
& \rightarrow (Fe^{\bullet})_{\frac{1+\beta}{8}A} [Ni_{\frac{1}{8}\beta}^{\prime} Fe_{\frac{1}{8}\beta}^{\times}]_B \left(O_{\frac{4+\beta}{8}}^{\times} \right)_O \rightarrow (1 + \frac{1}{8}\beta) (Fe^{\bullet})_A [Ni^{\times} Fe^{\times}]_B (O_4^{\times})_O
\end{aligned}$$

Всі ці механізми передбачають формування стехіометричної бездефектної шпінелі при твердофазних реакціях за участі дифузії катіонів. Механізми

відрізняються між собою процесами формування шпінелі, оскільки утворюються проміжні фази, що характеризуються дефектністю різного типу: катіонні та аніонні вакансії, вкорінений нікель та кисень, наявність некомпенсованих зарядів на металах відносно підґраток.

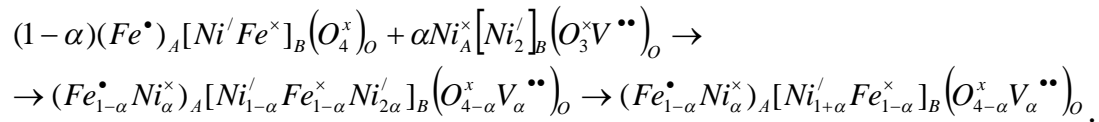
Дефектна підсистема шпінелей

Розглянемо процеси формування нестехіометричних шпінелей. Відхилення від стехіометрії можливе як в сторону оксиду нікелю, так і в сторону оксиду феруму. Формування дефектної шпінелі буде описуватися резонансом стехіометричної шпінелі та легуючого кластера на основі антиструктури фериту та оксиду.

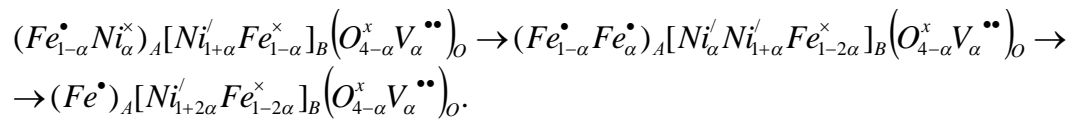
Для надстехіометрії нікелю

За умови стехіометрії по металу $V_A^m[V_2]_B(V_4^{\bullet\bullet})_O + 3Ni^{2+}O^{2-} \rightarrow Ni_A^x[Ni_2]_B(O_3^xV^{\bullet\bullet})_O$.

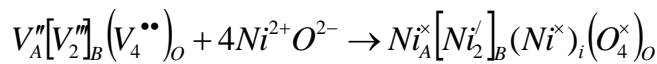
Оскільки, нікелевий ферит є оберненою шпінеллю, то можна записати



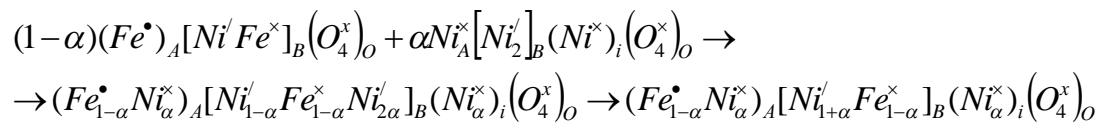
Йони нікелю володіють порівняно вищою спорідненістю до октапозицій, тому відбуватиметься перегрупування катіонів:



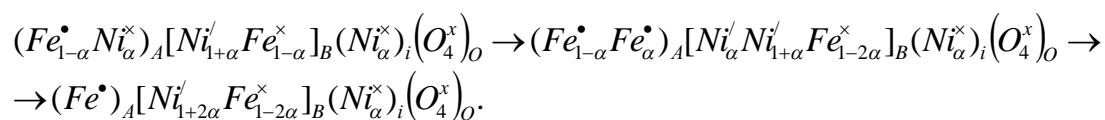
за умови стехіометрії по кисню, отримаємо:



При накладанні матриці і легуючого кластера:

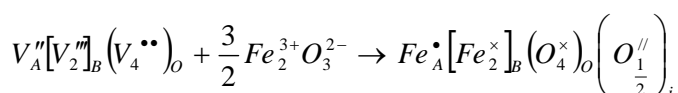


Оскільки нікель переважно займає октапозиції, то після перегрупування катіонів:

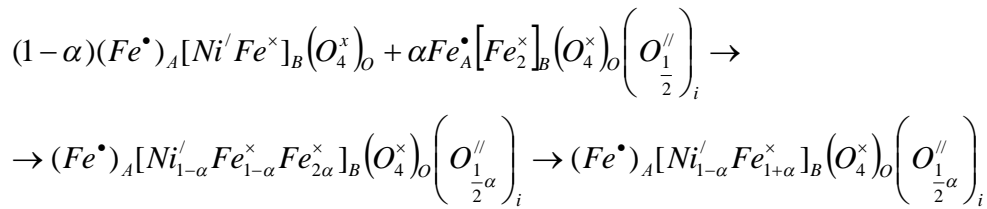


Наявність вкоріненого нікелю буде призводити до порушень форми ґратки та зміни кисневого параметра.

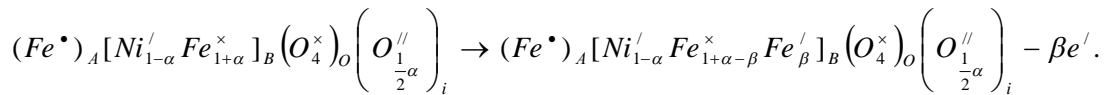
Для надстехіометрії заліза за умови стехіометрії по металу, отримаємо



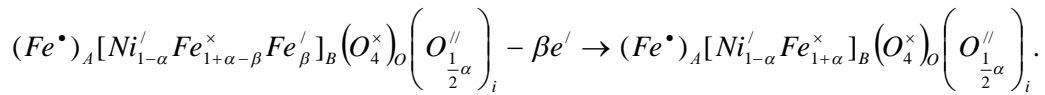
Оскільки, нікелевий ферит є оберненою шпінеллю:



В октапозиціях може відбуватися перерозподіл зарядів між ферумом, а саме процес механізму перколяційної провідності. Нехай β - кількість заліза, яка змінить свою валентність з 3+ до 2+ згідно реакції: $[Fe^\times]_B + e' \rightarrow [Fe']_B$

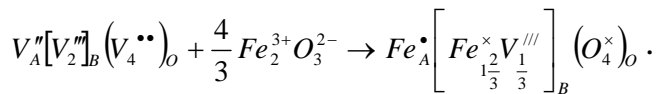


З великою ймовірністю залізо може змінити ступінь окиснення з +2 до +3: $[Fe']_B - e' \rightarrow [Fe^\times]_B$, і тоді

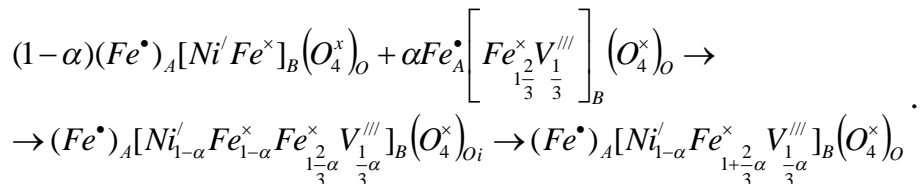


Через перколяцію електронів між йонами заліза з різним ступенем окиснення реалізується механізм електропровідності Вервея.

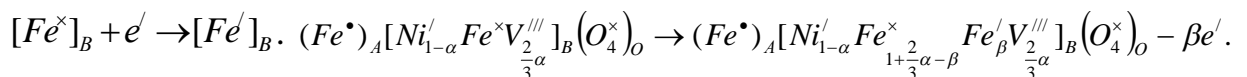
За умови стехіометрії по оксигену, отримаємо:



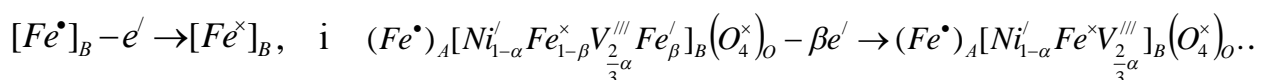
Накладання матриці і легуючого кластера передбачає наступні процеси:



В октапозиціях може відбуватися зміна ступеня окиснення заліза, в результаті чого кількість заліза β , яка змінює ступінь окиснення з +3 до +2 отримає відносно своєї підґратки некомпенсований негативний заряд:



Водночас залізо може змінити ступінь окиснення з +2 до +3:

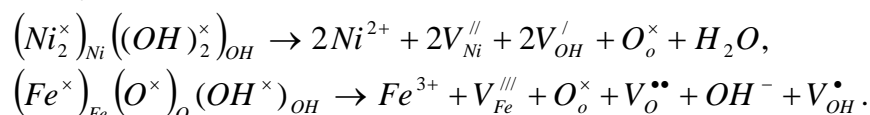


Таким чином, електропровідність реалізується через октаедричні катіонні вакансії, оскільки відстань катіон-вакансія-катіон буде меншою, ніж октаедрична відстань обміну електроном, тобто передбачається непрямий електронний обмін.

Кристалоквазіхімічний опис синтезу нікелевого фериту рідкофазним методом

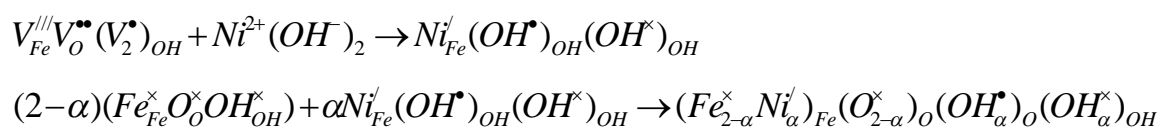
Для запису кристалоквазіхімічних формул реагентів антиструктура гідроксидів нікелю чи заліза буде накладатися на відповідні структурні формули речовин з утворенням легуючого кластера.

Дисоціація гідроксидів феруму (III) та нікелю (II) відповідно можна описати наступним чином:

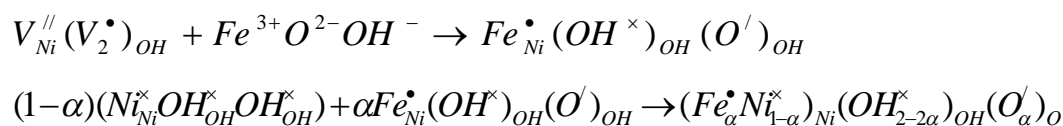


У цих молекули кисню залишатимуть реакційне середовище, а гідроксогрупи зновубудуть брати участь в утворенні гідроксидів металів солей.

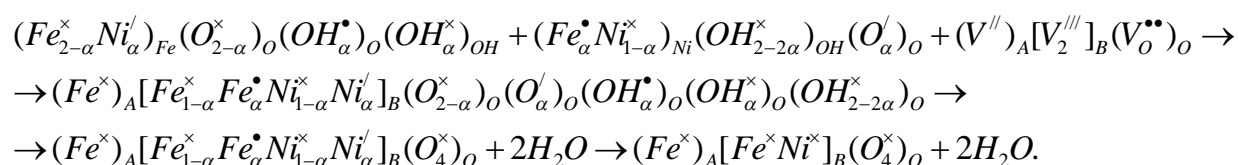
Антиструктурними матрицями гідроксидів нікелю та феруму будуть $V_{Ni}^{//}(V_2^\bullet)_{OH}$ та $V_{Fe}^{///}V_O^{**}(V_2^\bullet)_{OH}$. Розрахунки передбачають взаємодію однакової кількості молей (α) реагуючих речовин з відповідними матрицями з формуванням $(2-\alpha)$ молей $FeOOH$ та $(1-\alpha)$ молей $Ni(OH)_2$. Утворення дефектної фази $FeOOH$ буде описуватися рівнянням:



Формування дефектної фази гідроксиду нікелю можна представити як :



Утворені дефектні фази – гідроксид феруму із частково некомпенсованим негативним зарядом у підгратці заліза та гідроксид нікелю із частково некомпенсованим позитивним зарядом у підгратці нікелю. Ці фази метастабільні, їх взаємодія дефектних фаз призводить до утворення фериту нікелю: $2FeOOH + Ni(OH)_2 \xrightarrow{180^\circ C} NiFe_2O_4 + 2H_2O$. Кристалоквазіхімічний опис процесу наступний:

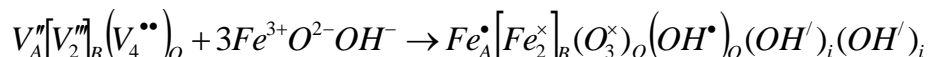


За умови надстехіометрії компонентів отримаємо ферит-нікелеву шпінель з дефектною структурою. Механізми утворення шпінелі у цих випадках,

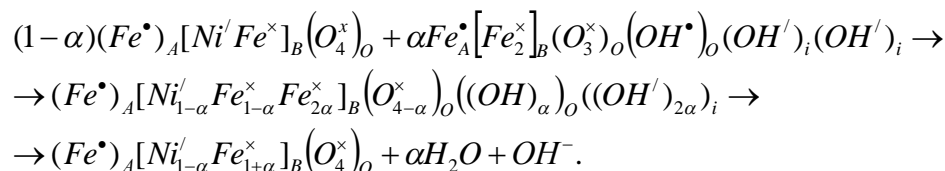
будуть описуватися наступними кристалоквазіхімічними рівняннями.

Для надстехіометрії заліза:

за умови стехіометрії по металу, отримаємо

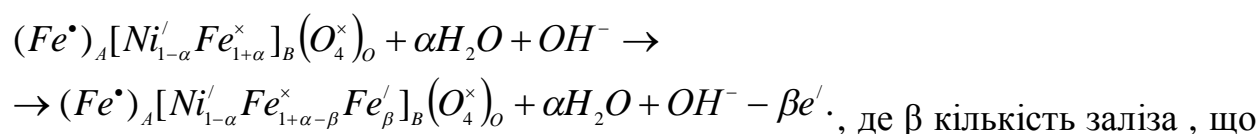


Оскільки, нікелевий ферит є оберненою шпінеллю:



В октапозиціях може відбуватися зміна ступеня окиснення заліза з +3 до +2

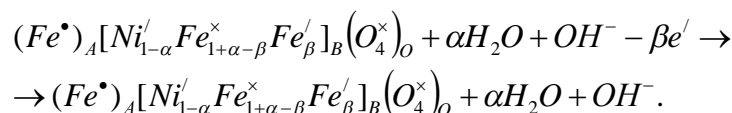
згідно реакції: $[Fe^x]_B + e' \rightarrow [Fe']_B$, тому



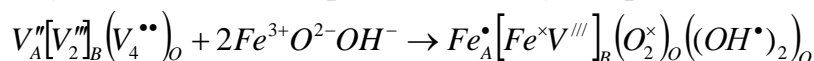
, де β кількість заліза, що

змінює ступінь окиснення. Перколяція електронів передбачає зміну ступеня

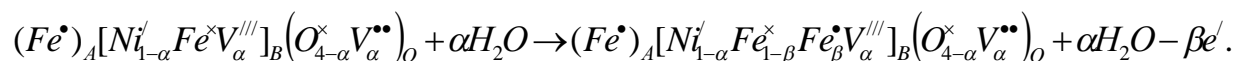
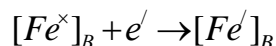
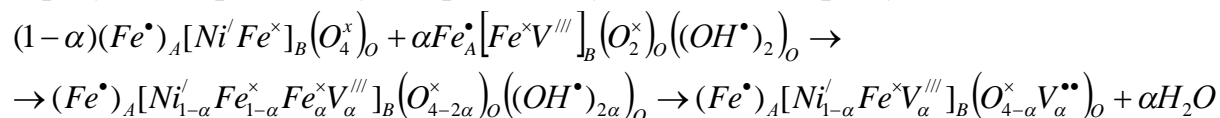
окиснення: $[Fe']_B - e' \rightarrow [Fe^x]_B$, тоді отримуємо



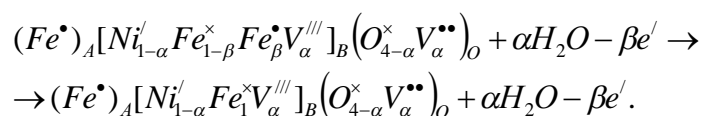
За умови стехіометрії по кисню, отримаємо



В результаті резонансу матриці і легуючого кластера буде:



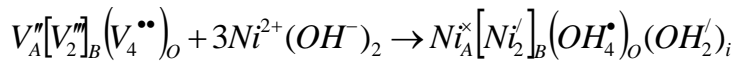
$[Fe']_B - e' \rightarrow [Fe^x]_B$, і тоді



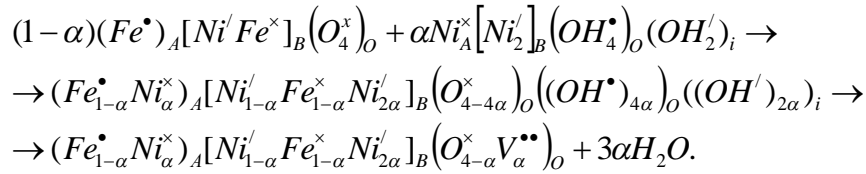
Таким чином, електропровідність може здійснюватися через октаедричні катіонні вакансії, оскільки відстань катіон-вакансія-катіон буде меншою, ніж октаедрична відстань обміну електроном, тобто відбуватиметься непрямий обмін носієм заряду.

Для надстехіометрії нікелю:

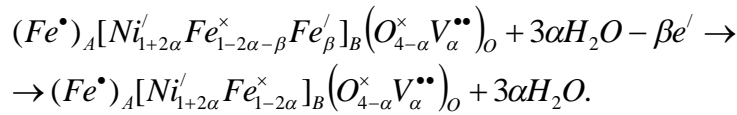
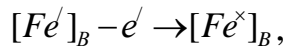
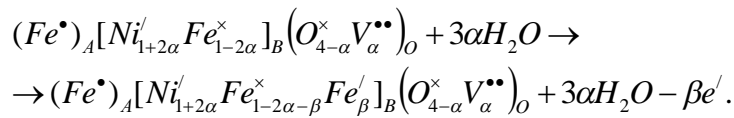
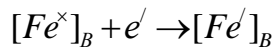
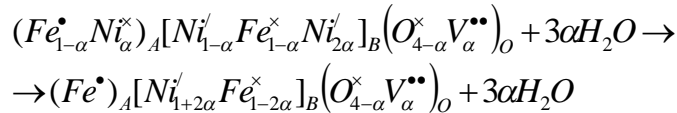
за умови стехіометрії по металу, отримаємо



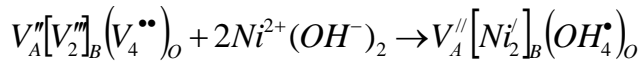
Оскільки, нікелевий ферит є оберненою шпінеллю:



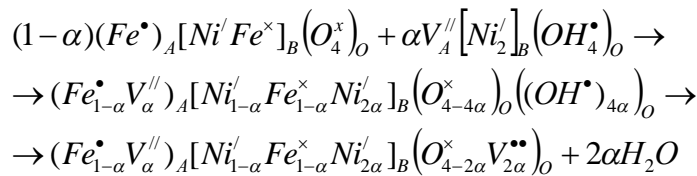
і нікель має переважаючу ймовірність локалізації у октаедричній підґратці, то відбудеться перегрупування катіонів:



за умови стехіометрії по оксигену, отримаємо



Резонанс матриці і легуючого кластера буде:



В цьому випадку надбудова октаедричної підґратки буде викликати виникнення вакансій у тетраедричній катіонній та аніонній підґратках. Перколяційні ефекти на ферумі тут є мало ймовірні, оскільки є надлишок двоцвалентного нікелю.

6.4. Напівемпірична модель шпінелі $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$

Кристалохімічний підхід дозволяє встановити взаємозв'язок між розміщенням катіонів металів у різних зарядових станах у певних підґратках шпінелі та геометрією кристалічної ґратки. Модель передбачає встановлення напівемпіричних співвідношень між параметрами ґратки нікелевого фериту та кристалографічних параметрів, зокрема коефіцієнта співвідношення катіонів нікелю до катіонів заліза, наявність вакансій у катіонній та аніонній

підгратках та відхилення від стехіометрії за киснем. Відношення вмістів кисню до металу у шпінелі з хімічною формулою $Ni_xFe_{3-x}O_4$ може відрізнятися від 4:3, внаслідок існування вакансій, що підтверджується висновками кристалоквазіхімічного аналізу. Відхилення структури шпінелі $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ від стехіометричного складу по кисню визначатиметься параметром δ . Додатні значення δ обумовлюються вакансіями в кисневій підгратці структури, тоді як від'ємні значення δ - в катіонній підгратці. Враховуючи зарядовий баланс та співвідношення вмісту йонів, застосовуючи деякі ідеї викладені в [292] формулу для нікелевого фериту у формі $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ можна видозмінити наступним чином для випадків різних за знаком значень δ . В загальному випадку, вважаючи, що катіони нікелю та заліза можуть займати як тетра- так і октапозиції, отримуємо:

$$\delta \geq 0 \Rightarrow Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta} = Ni_x^{2+}Fe_{1-2x+2\delta}^{2+}Fe_{2-2\delta}^{3+}O_{4-\delta} \\ \Rightarrow (Ni_m^{2+}Fe_n^{2+}Fe_{1-m-n}^{3+}) [Ni_{x-m}^{2+}Fe_{1-x+2\delta-n}^{2+}Fe_{1-2\delta-m-n}^{3+}] \{O_{4-\delta}\}$$

$$\delta < 0 \Rightarrow Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta} = (Ni_m^{2+}Fe_n^{2+}Fe_{1-m-n}^{3+}) \left[Ni_{2\left(\frac{2x-m}{4-\delta}\right)}^{2+} Fe_{2\left(\frac{2(1-x+2\delta)-n}{4-\delta}\right)}^{2+} Fe_{\left(\frac{4-7\delta}{4-\delta}+m+n\right)}^{3+} \right]_{\left(\frac{-3\delta}{4-\delta}\right)}^0 \{O_4\},$$

де x – вміст нікелю на формульну одиницю шпінелі, δ - відхилення від стехіометрії кисню, n – частка тетраедричних порожнин, зайнятих Fe^{2+} , m - частка тетраедричних порожнин, зайнятих Ni^{2+} і \square - катіонна вакансія. При цьому передбачається виконання наступних положень: нікель знаходиться виключно в стані окиснення 2+; залізо знаходиться у стані окиснення 2+ або 3+; загальний заряд дорівнює нулю; при умові стехіометрії за киснем, катіонні вакансії локалізуються тільки у октапідгратці.

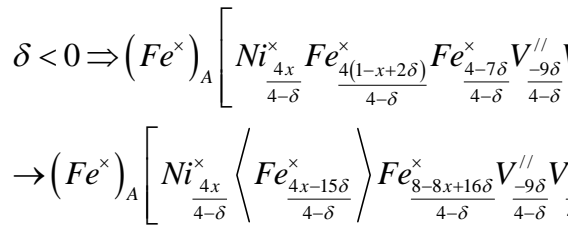
Для випадку локалізації йонів Ni^{2+} та Fe^{2+} тільки в октаоточенні рівняння спрощуються:

$$\delta \geq 0 \Rightarrow Ni_x^{2+}Fe_{1-2x+2\delta}^{2+}Fe_{2-2\delta}^{3+}O_{4-\delta} = (Fe^{3+}) [Ni_x^{2+}Fe_{1-x+2\delta}^{2+}Fe_{1-2\delta}^{3+}] \{O_{4-\delta}\} \\ \delta < 0 \Rightarrow Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta} = Ni_{\frac{4x}{4-\delta}} \square_{\frac{-3\delta}{4-\delta}} Fe_{\frac{3-x}{4-\delta}} O_4 = Ni_{\frac{4x}{4-\delta}}^{2+} Fe_{\frac{4(1-x+2\delta)}{4-\delta}}^{2+} Fe_{\frac{4(2-2\delta)}{4-\delta}}^{3+} \square_{\frac{-3\delta}{4-\delta}}^0 O_4 = \\ = (Fe^{3+}) \left[Ni_{\frac{4x}{4-\delta}}^{2+} Fe_{\frac{4(1-x+2\delta)}{4-\delta}}^{2+} Fe_{\frac{4(2-2\delta)}{4-\delta}}^{3+} \right]_{\left(\frac{-3\delta}{4-\delta}\right)}^0 \{O_4\}.$$

Застосовуючи кристалоквазіхімічний підхід для $\delta > 0$ отримуємо:

$$\delta \geq 0 \Rightarrow (Fe^x)_A [Ni_x^x \langle Fe_{1-x}^x \rangle \langle Fe_{2\delta}' \rangle \langle Fe_{1-2\delta}^x \rangle]_B \{O_{4-\delta}^x V_\delta^{**}\}_O \rightarrow (Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}) \rightarrow \\ \rightarrow (Fe^x)_A [Ni_x^x \langle Fe_{2-2x}^x \rangle Fe_{x-2\delta}^x Fe_{2\delta}']_B \{O_{4-\delta}^x V_\delta^{**}\}_O,$$

тоді як для кисневої надстехіометрії ($\delta < 0$) рівняння, що описує нікелевий ферит прийме наступний вигляд:



Як результат, при $\delta > 0$ передбачається наявність некомпенсованого негативного заряду в октапідгратці (В) шпінелі. Таким чином, вміст катіонних вакансій в октапідгратці для випадку негативних значень параметра кисневої нестехіометрії нелінійно залежить від величини δ (рис.6.25), змінюючись в межах 0,0-0,035 вакансій/(форм.од.) для діапазону реальних значень відхилень від стехіометрії ($-0.1 < \delta < 0$).

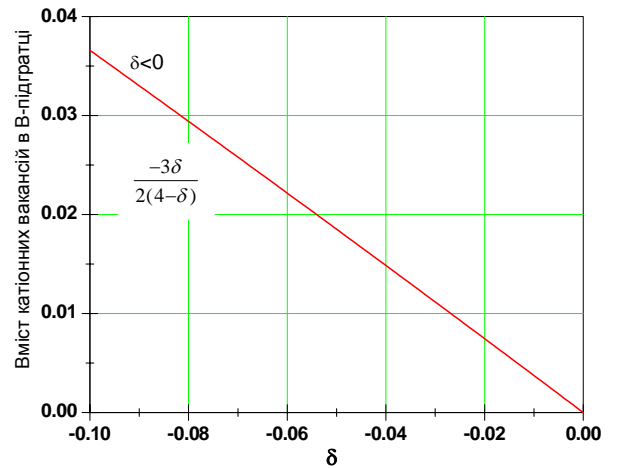


Рис. 6.25. Залежність вмісту катіонних вакансій як функція кисневої нестехіометрії

Водночас для випадків позитивних та негативних значень δ було розраховано вміст йонів Fe^{2+} в октапідгратках структури $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ (рис.6.26, а). Таким чином, ріст величини кисневої надстехіометрії веде до зменшення вмісту Fe^{2+} при однакових концентраціях Ni^{2+} (рис. 6.26, б). Зокрема, при ступені заміщення концентрація Fe^{2+} стає близькою до нуля при значенні $\delta \approx 0,04$ для випадку ступеня заміщення $x \approx 0,9$.

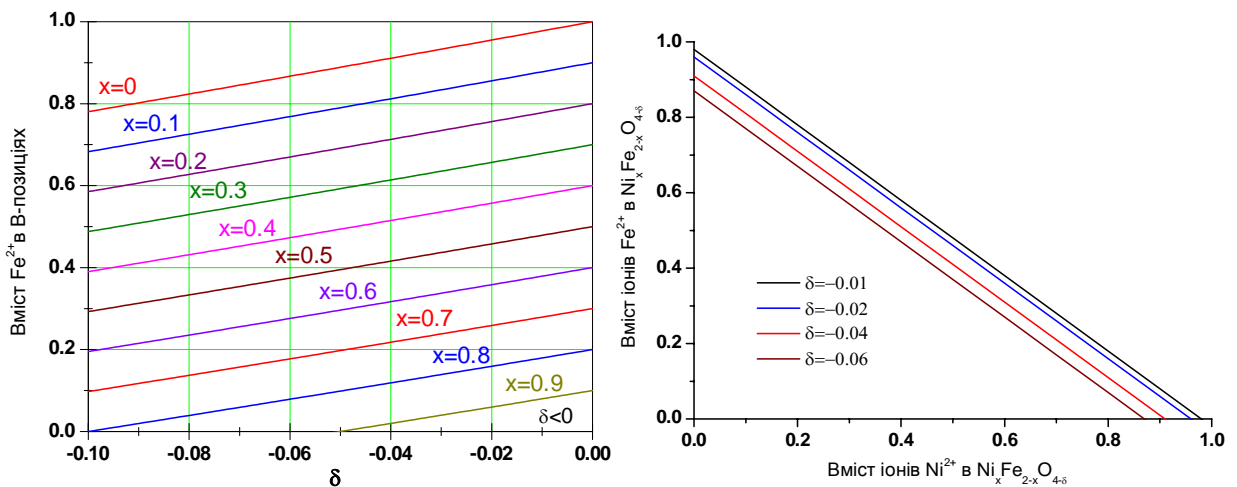


Рис. 6.26. Зміна вмісту йонів Fe^{2+} в октапідгратці структури $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ в перерахунку на одну формульну одиницю як функції параметра кисневої нестехіометрії для $\delta < 0$ (а) та вмісту іонів Ni^{2+} в структурі (б)

Ще одним фактором впливу на концентрацію Fe^{2+} є можливість локалізації цих йонів в тетрапідгратці. Залежності концентрацію Fe^{2+} в структурі на рис. побудовані для випадків різних значень вмісту іонів Ni^{2+} в октапідгратці та з можливою присутністю Fe^{2+} в тетрапідгратці ($n>0$) (рис.6.27).

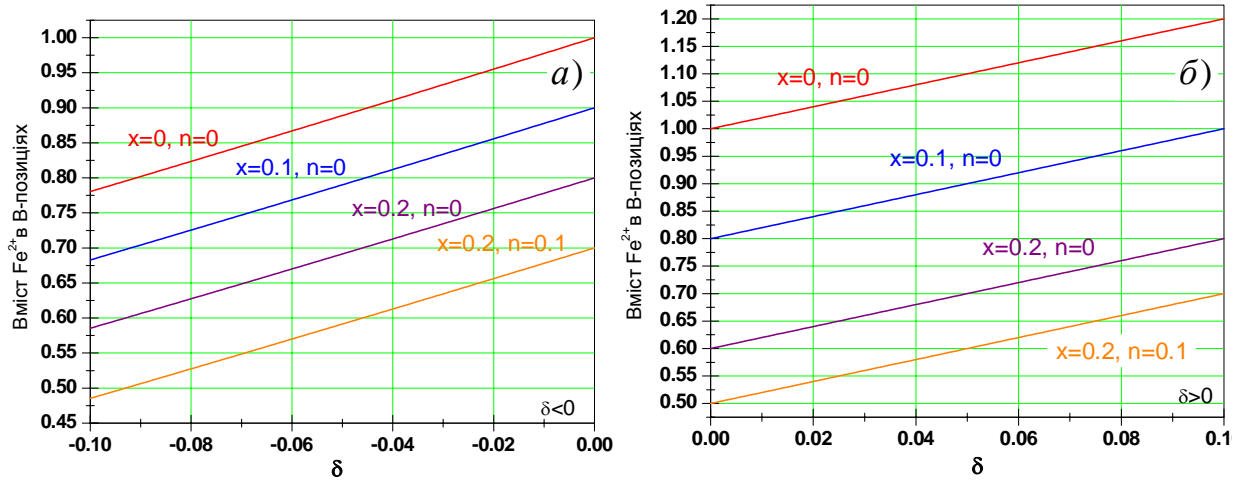


Рис. 6.27. Вміст катіонних вакансій (а) та йонів Fe^{2+} (б) в октапідгратці структури $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ в перерахунку на одну формульну одиницю як функції параметра кисневої нестехіометрії δ .

Концентрація йонів Fe^{2+} відіграє критично важливу роль, оскільки концентрація йонів заліза зі ступенем окиснення 2+ визначає величину перколяційної провідності матеріалу. Таким чином, можна очікувати, що збільшення концентрації йонів нікелю та ріст параметру δ призводить до спаду провідності. Використовуючи отримані результати, спираючись на дані роботи [293] було побудовано порівняльну залежність експериментальних значень питомої провідності нікелевої шпенілі та вмісту іонів Fe^{2+} від ступеня заміщення іонів заліза йонами нікелю за умов різних можливих значень параметра кисневої нестехіометрії δ (рис.6.28)

Як вже згадувалося для NiFe_2O_4 домінуючим механізмом провідності є перколяція $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ в октапідгратці. Порівняння теоретично розрахованих за умови різних типів надстехіометрії залежностей вмісту йонів Fe^{2+}

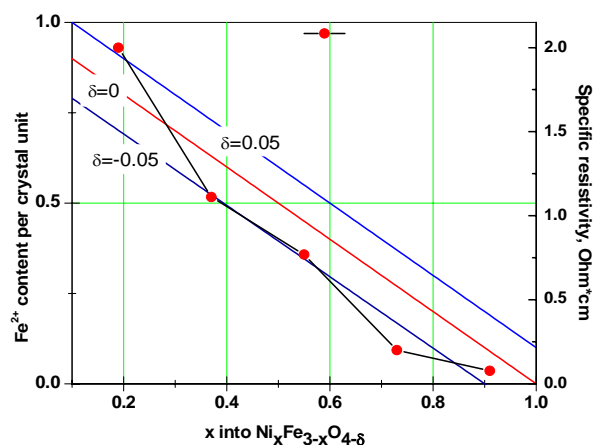


Рис. 6.28. Залежності вмісту Fe^{2+} та питомої провідності $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ при різних значеннях відхилення від стехіометрії δ як функції вмісту нікелю

в В-позиціях та питомої електропровідності для NiFe_2O_4 (рис.6.28) дозволяє припустити, що при малих ступенях заміщення йонами Ni^{2+} ($x < 0,3$) домінують аніонні вакансії, тоді як збільшення x призводить до росту дефектності в катіонній підгратці. Формування катіонних вакансій у В-підгратці (негативні значення δ) є ймовірним в діапазоні значень $0,0 < x < 0,4$, тоді як збільшення значень сталої гратки може бути наслідком росту катіонної надстехіометрії. Отриманий результат перекликається з результатами, викладеними в роботах [294] та [295].

6.5. Отримання, структурно-морфологічні та магнітні характеристики ультрадисперсних феритів Fe_3O_4 та NiFe_2O_4

Отримання ультрадисперсних матеріалів зі структурою шпінелі здійснювався методом співосадження. Для отримання магнетиту в якості прекурсорів застосовувалися розчини хлоридів заліза (II) та (III) за умови співвідношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1/2$. В якості розчинника застосовувався 2М водний розчин HCl , що запобігало окисленню Fe^{2+} . По 125 мл кожного розчину з молярними концентраціями 0,3 моль/л для Fe^{3+} та 0,15 моль/л для Fe^{2+} змішувалися впродовж 1 год. До цієї суміші по крапельно додавався 10% розчин NH_4OH при постійному перемішуванні. Утворений темно-коричневий осад промивався дистильованою водою до досягнення значення рН 7,5-8,0. Отриманий продукт після магнітної сепарації висушувався при температурі 70-80°C впродовж 24 годин.

Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу, отримані матеріали характеризуються станом, близьким до рентгеноаморфного при наявності чітких мотивів структури шпінелі (рис.6.29, а). Максимальний за інтенсивністю рефлекс (311) однозначно ідентифікується, що дозволило з застосуванням рівняння Шерера отримати інформацію про середні розміри областей когерентного розсіювання D для отриманих матеріалів (сферичне наближення, $K=0.89$): $D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta}$, де λ – довжина хвилі Cu-K_α випромінювання, β - повна ширина рефлексу а половині висоти, θ – кутове положення дифракційного максимуму. Для визначення повної ширини на половині висоти рефлексу (311) кутові залежність інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання для діапазону кутів $2\theta=30-40^\circ$ було апроксимовано функціями Лоренца (рис.6.29, б).

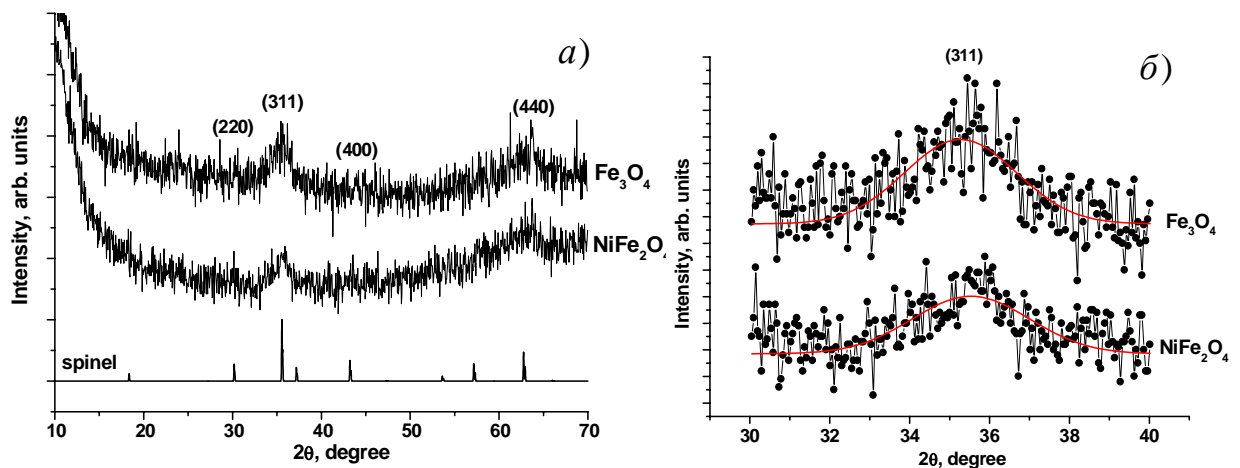


Рис. 6.29. Рентгенівські дифрактограми матеріалів Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 (а) та їх фрагмент для кутового діапазону $2\theta=30\text{-}40^\circ$ з результатом апроксимації функціями Лоренца (суцільні лінії) рефлексу (311) (б)

Отримані при апроксимації значення для систем Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 становлять $(2,93\pm 0,22)^\circ$ та $(2,84\pm 0,19)$, відповідно, що передбачає значення середніх розмірів областей когерентного розсіювання близько $3,0\pm 0,2$ нм для обох зразків. Варто ще раз зауважити принципову відмінність розмірів ОКР та розмірів частинок матеріалу, при яких для даної температури спостерігається перехід в монодомений стан та блокування осциляцій магнітного моменту.

Ізотерми низькотемпературної адсорбції / десорбції азоту для обох зразків характеризуються наявністю гістерезису типу Н4 за класифікацією IUPAC [296]. Можна зробити якісний висновок про те, що морфологія обох синтезованих оксидних матеріалів передбачає присутність мезопор, що узгоджується з результатами рентгеноструктурних досліджень.

Петля гістерезису на ізотермах матеріалу NiFe_2O_4 починається при більшому значення відносного тиску p/p_0 , в порівнянні з матеріалом Fe_3O_4 , що свідчить про відносно меншу ступінь агрегатованості його частинок. Водночас площа петлі гістерезису для цього матеріалу є відносно більшою, що передбачає більший вклад площі мезопор у загальну величину питомої площі поверхні ($S_{\text{пит}}$).

Значення $S_{\text{пит}}$ розраховувалися в рамках теорії ВЕТ [297] лінеаризуючи залежність $(P/P_0; 1/[A((P_0/P)-1)])$, де A - питомий об'єм адсорбованого при певному значенні відносного тиску азоту.

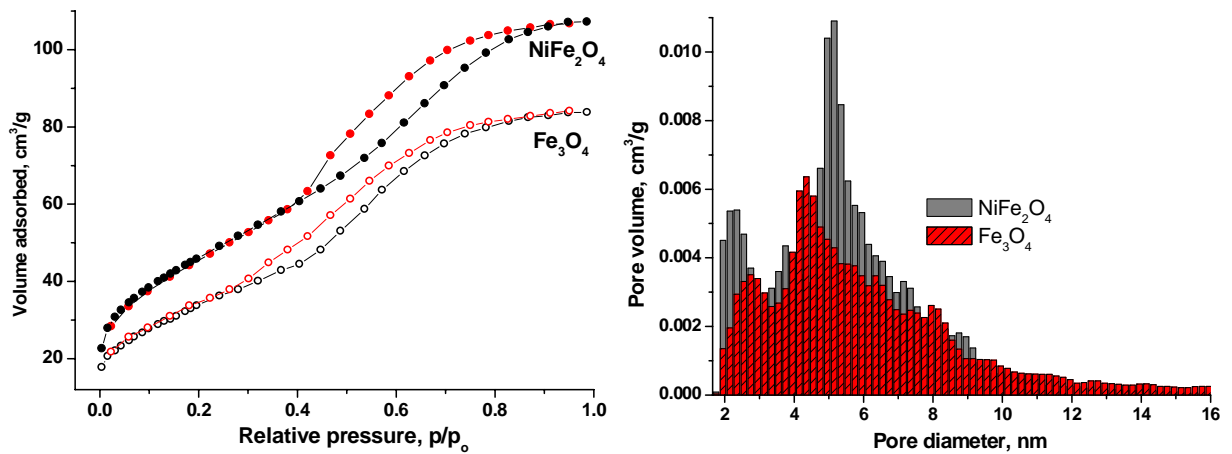


Рис. 6.30. Ізотерми адсорбції-десорбції та розраховані на їх основі розподіли пор за розмірами для систем Fe₃O₄ та NiFe₂O₄

Значення питомої площі поверхні для матеріалів Fe₃O₄ та NiFe₂O₄ становлять 135 та 163 м²/г. Отримані значення можуть бути використані для оцінки середніх розмірів частинок d за рівнянням $d = \frac{6}{S_{\text{вд}} \cdot \rho}$, знаючи густину матеріалів. Відповідно до [298] густина магнетиту становить 5,16 г/см³ (5,16·10⁶ г/м³). Як показують розрахунки, усереднене значення розміру частинок магнетиту становить близько 8 нм. Для NiFe₂O₄ густина становить 5,375 г/см³ [299], що передбачає середній розмір частинок на рівні 7 нм. Отримані оціночні дані, особливо враховуючи ймовірність ефектів агломерації, добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурних досліджень.

При зменшенні розмірів феромагнітних частинок енергія приповерхневого шару стає співмірною з об'ємною енергією власного магнітного поля зразка без областей з замкненим магнітним потоком [260]. Як результат енергетична оптимізація призводить до переходу частинки в монодомений стан з однорідною намагніченістю. При цьому починає рости ймовірність теплових флуктуацій магнітного моменту – явище суперпарамагнетизму.

Система феромагнітних частинок характеризується енергією (E_M), яка складається з обмінної ($E_{\text{обм}}$) та дипольної ($E_{\text{м.д.}}$) компонент, та компоненти, що визначається величиною ефективною магнітною анізотропією ($E_{\text{ан}}$). Обмінна взаємодія призводить до паралельної орієнтації магнітних моментів, результатом чого є однорідна намагніченість доменів. Магнітна дипольна взаємодія призводить до антипаралельної орієнтації намагніченості сусідніх доменів, причому втрати енергії за рахунок її проявів зростають пропорційно

до їх розмірів. Якщо відбувається перехід в монодомений стан, ключовим фактором стає вплив енергії магнітної анізотропії, яка визначатиме орієнтацію сумарного вектора намагнічення вздовж однієї з осей легкого намагнічування, що відповідатиме одному з рівноважних станів. Магнітний момент частинки намагається орієнтуватися вздовж напрямків легкого намагнічування, які визначаються сумарною магнітною анізотропією частинки, яка включає такі компоненти як магнітокристалічну анізотропію, анізотропію форми, анізотропію наведену дефектами та механічними напругами, а також анізотропію, зумовлену впливом приповерхневого шару. Для частинок з аксіальною симетрією зміна напрямку магнітного моменту частинки на кут θ передбачає подолання енергетичного бар'єру висотою $E(\theta) = KV \sin^2 \theta$, де K -ефективна енергія анізотропії, V - об'єм частинки. В цьому випадку ймовірність f знаходження магнітного моменту в діапазоні

кутів $[\theta, \theta+d\theta]$ визначається виразом
$$f(\theta) = \frac{\exp\left[-\frac{E(\theta)}{kT}\right] \sin \theta}{\int_0^\pi \exp\left[-\frac{E(\theta)}{kT}\right] \sin \theta d\theta}.$$

Для повороту вектора магнітного моменту між цими напрямками і реєстрації суперпарамагнітної релаксації енергія теплових коливань повинна перевищити енергію магнітної анізотропії частинки $kT \geq KV$. В загальному випадку відсутності зовнішнього магнітного поля, час суперпарамагнітної релаксації вектора магнітного моменту монодоменої частинки визначається

виразом:
$$\tau_s = \tau_0 \exp\left[\frac{KV}{k_0T}\right],$$
 де τ_0 - характерний час

спостереження, який визначається застосуванням для осциляцій магнітного моменту експериментальним методом. Для випадку месбауерівської спектроскопії цей час становить $0,98 \cdot 10^{-7}$ с (рис.6.31).

Загалом, умова переходу в суперпарамагнітний стан передбачає можливість варіації трьох змінних – об'єму частинки V , температури T та ефективною константи анізотропії K , що ускладнює інтерпретацію експериментальних результатів і вимагає застосування взаємодоповнюючих методів. В

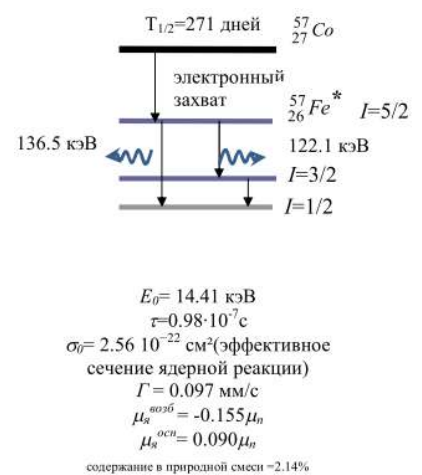


Рис. 6.31. Схема та параметри ядерних перетворень при розпаді ^{57}Co

більшості публікацій спостерігається чітка тенденція до росту величини ефективної константи анізотропії зі зменшенням розмірів частинок. Зокрема, для об'ємного магнетиту значення K дорівнює $3 \cdot 10^5$ ерг/см³ ($3 \cdot 10^4$ Дж/м³) відповідно до [300] та $1,06 \cdot 10^5$ ерг/см³ ($1,06 \cdot 10^4$ Дж/м³) [251]. Водночас, відповідно до даних, отриманих авторами [301] значення константи магнітної одновісної анізотропії для нанодисперсного магнетиту в діапазоні значень діаметрів частинок 10-30 нм є розмірнонечутливим і рівним близько $6 \cdot 10^6$ ерг/см³, що відповідає величині $6 \cdot 10^5$ Дж/м³. Основним фактором, що визначатиме цей процес можна вважати ріст вкладу поверхневої анізотропії. Зокрема, авторами [302] пропонується вираз для ефективної константи анізотропії $K = K_v + \frac{K_s}{a}$, де K_v та K_s

– відповідно константи об'ємної та поверхневої складових, a – розмір частинки. Цей підхід повністю узгоджується з експериментальними результатами вивчення впливу розмірних ефектів на магнітні властивості наночастинок магнетиту, викладеними в [303] (рис.6.32).

Варто відзначити, що константа анізотропії при певному значенні розміру частинки магнетиту є функцією ступеня кисневої нестехіометрії [304]:

$$K(a, x) = K_o(a) [1 + 2.27x - 10.42x^2 + 6.54x^3],$$

де x – ступінь перетворення магнетиту в магеміт (рис.6.33).

Як результат, перехід в монодомений стан для наночастинок магнетиту відбувається при менших розмірах в порівнянні з магемітом, що визначатиме спостереження блокування осциляцій магнітного моменту при відносно вищих температурах. Таким чином, специфічні розмірні ефекти, характерні для магнітних наночастинок в монодоменому стані, зокрема спін-кантинг [305] чи стан спінового скла [262]. Для характеристики процесу таких переходів вводиться поняття температури блокування T_B , яка визначається як температура, при якій для частинок з певними значеннями K та V при даному методі реєстрації відбувається перехід суперпарамагнітний стан / магнітно-впорядкований стан. Авторами [303] відзначається різка залежність

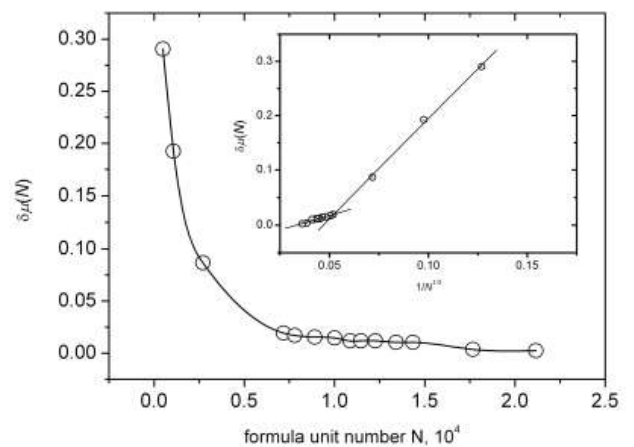


Рис. 6.32. Залежність магнітного моменту, що припадає на формуль-нуодиницю магнетиту (перерахунок виходячи з розміру частинок) [303]

температури блокування для наночастинок магнетиту від стану їх поверхні та загалом від умов експерименту. Зокрема, для частинок Fe_3O_4 в полімерній матриці вона становить 177 К, тоді як для частинок, з поверхнею пасивованою полівінілсульфатом вона зменшується до 90 К. Суперпарамагнітні частинки магнетиту характеризуються малою коерцитивною силою, що сприяє їх стабільності в колоїдному стані [306].

Для пояснення таких результатів можна зауважити наступне. Для конденсованих систем взаємодіючих магнітних кластерів можлива ситуація переважання енергії магнітної взаємодії між двома сусідніми кристалітами, основний вклад в яку вносять обмінна $E_{обм}$ та дипольна $E_{м.д}$ енергії, над енергією анізотропії $E_{ан}$. Цей особливий випадок викликає значний теоретичний та практичний інтерес, що відображається в зростанні числа експериментальних результатів, присвячених даній проблематиці та спробах розробки послідовної моделі магнітних властивостей таких систем.

Виявлено [307] значний вплив обмінних ефектів на макроскопічні магнітні характеристики матеріалів, який проявляється в появі властивостей магнітних наноматеріалів, аналогічних до характеристик спінового скла, появі зсувів температури блокування, розузгодженні даних структурних та магнітних досліджень. Додатковий вклад енергії магнітної міжчастинкової взаємодії веде до того, що хоча енергія теплових коливань перевищуватиме енергію анізотропії, проте внаслідок взаємодії з ближнім кластерним оточенням перехід в суперпарамагнітний стан не відбувається (модель, запропонована в роботі [308]); подібні ефекти є проявом особливостей колективної поведінки кластерної системи взаємодіючих феромагнітних наночастинок [309].

Загалом, варто ще раз зазначити, що магнітні властивості систем взаємодіючих частинок різко залежать від їх форми, розподілу за розмірами, сту-

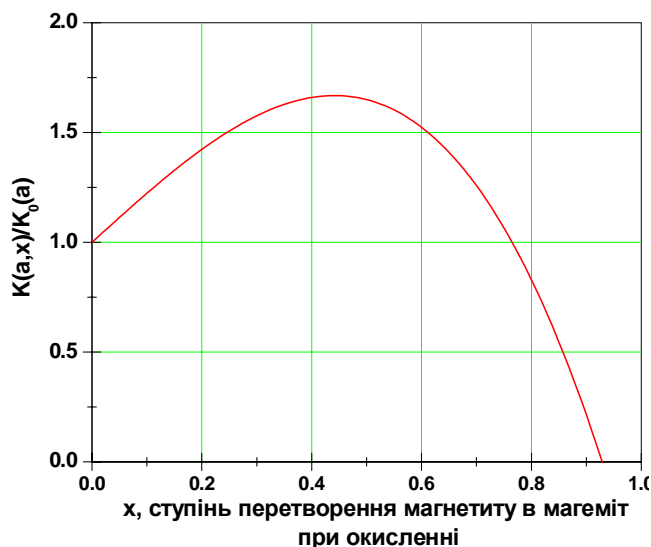


Рис. 6.33. Залежність ефективного коефіцієнта анізотропії системи магнетит-магеміт від ступеня кисневої нестехіометрії (розрахунок за даними [304])

пеня їх кристалічності, характеристик поверхні (присутність поверхневих груп, різна ступінь окислення атомів заліза), що передбачає визначальну роль умов синтезу на вид та відтворюваність експериментальних результатів.

Для перевірки фазового складу отриманих зразків феритів було застосовано низькотемпературну месбауерівську спектроскопію (рис. 6.34, а, б). В месбауерівських спектрах, отриманих при кімнатній температурі, для обох матеріалів домінуючим є дублетна компонента, яка свідчить про переважно парамагнітний стан частинок фериту, причому, що якщо для Fe_3O_4 спектр містить секстетні складові, що прогнозує присутність магнітовпорядкованої фази, то для NiFe_2O_4 така складова відсутня, і при умові близькості значень ефективної анізотропії передбачає відносно більший розмір частинок магнетиту.

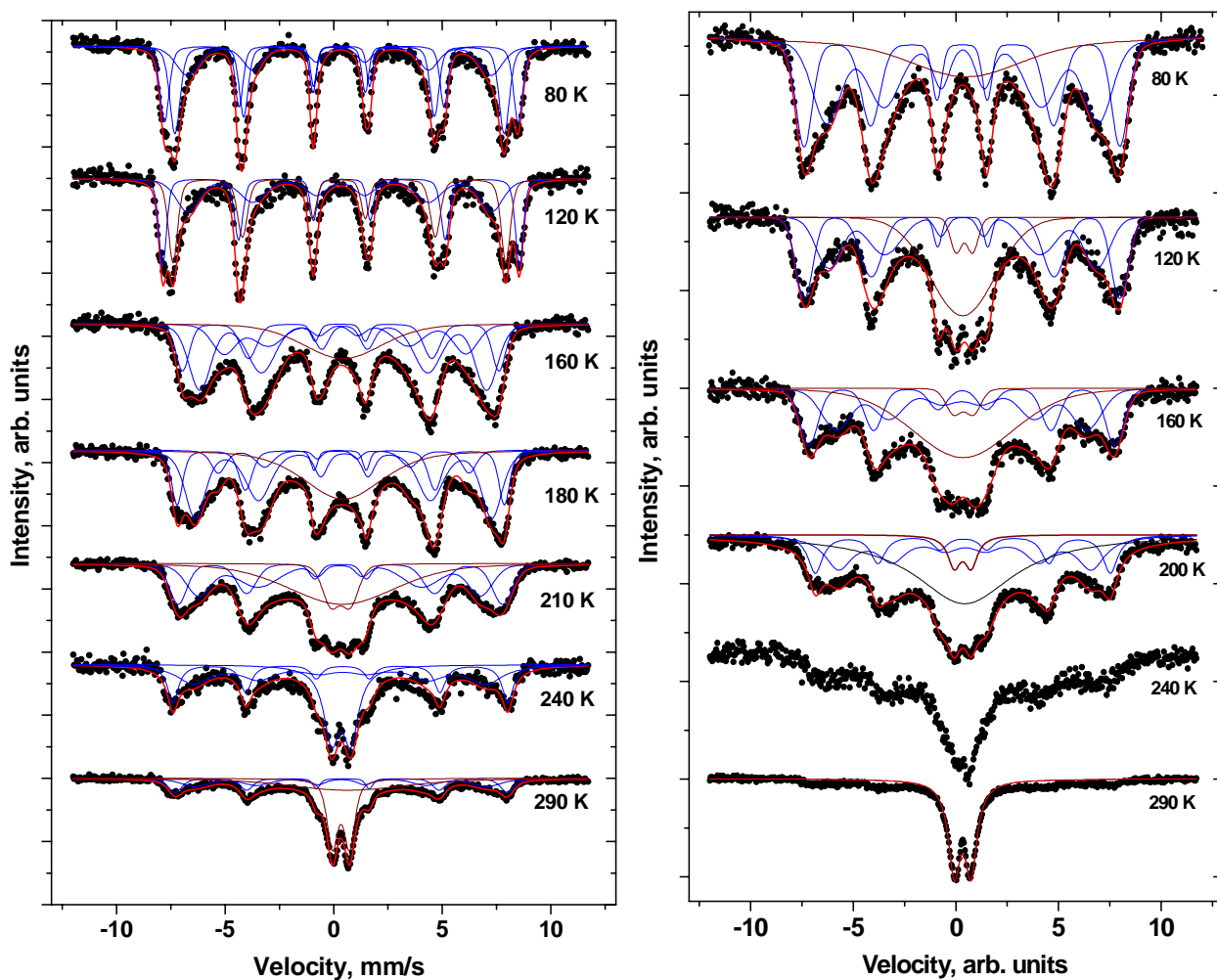


Рис. 6.34. Месбауерівські спектри систем Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 , отримані в температурному діапазоні 80-290 K

Зменшення температури викликає виокремлення релаксаційної складової спектру, яка була представлена у вигляді синглетної компоненти значної

ширини з близьким до нуля значенням квадрупольного розщеплення. Така компонента представляє собою суперпозицію складових з близьким до неперервного розподілом значеннями напруженості ефективного магнітного поля на ядрах ^{57}Fe за умови тимчасових "зависань" вектора магнітного моменту частинок. Монодоменні частинки реєструватимуться методом месбауерівської спектроскопії як парамагнітні, за умови, якщо період осциляцій магнітного моменту τ_r буде меншим за час життя збудженого стану месбауерівського ядра Fe^{57} ($\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$ с).

Для випадку Fe_3O_4 вже при 120 К релаксаційна складова зникає, і спектр набуває конфігурації, типової для шпінелі – суперпозиція декількох секстетних компонент, які відповідають ядрам ^{57}Fe з різними типами оточення, локалізованих в тетра- та октапідгратках (рис. 6.34, а). Для зразка NiFe_2O_4 навіть при температурі 80 К невеликий вклад релаксаційної складової зберігається (рис. 6.34, б), проте він відносно невеликий. Точний аналіз температурної еволюції розподілу ефективних магнітних полів на ядрах феруму для обох систем не представляється можливим, проте з достатньо високою точністю можна прослідкувати зміни величини ефективного поля на ядрі для тетраедрично координованих ^{57}Fe (рис. 6.34).

Температурна залежність величини ефективного магнітного поля на ядрах заліза в частинці об'ємом V при температурі T описується як [310]:

$$H(V, T) = H_0(V, T) \left[1 - \frac{kT}{2KV} \right],$$

де $H_0(V, T)$ – ефективне магнітне поле за відсутності флуктуацій магнітного моменту. Беручи до уваги, що, згідно з [311] вкладом поверхневої магнітної анізотропії для можна в ряді випадків знехтувати і в усьому температурному інтервалі K лежить в межах $(1,3 \div 1,9) \cdot 10^5$ Дж/м³, з'являється незалежна можливість розміру частинок відповідно до аналізу результатів лінійної апроксимації експериментальних залежностей $H(T)$. Експериментальні залежності $H(T)$ (рис. 6.35, а) були перебудовані за умови нормування на величину поля для йонів заліза, що належать до тетрапідгратки, виміряного при температурі 80 К (рис. 6.35, б).

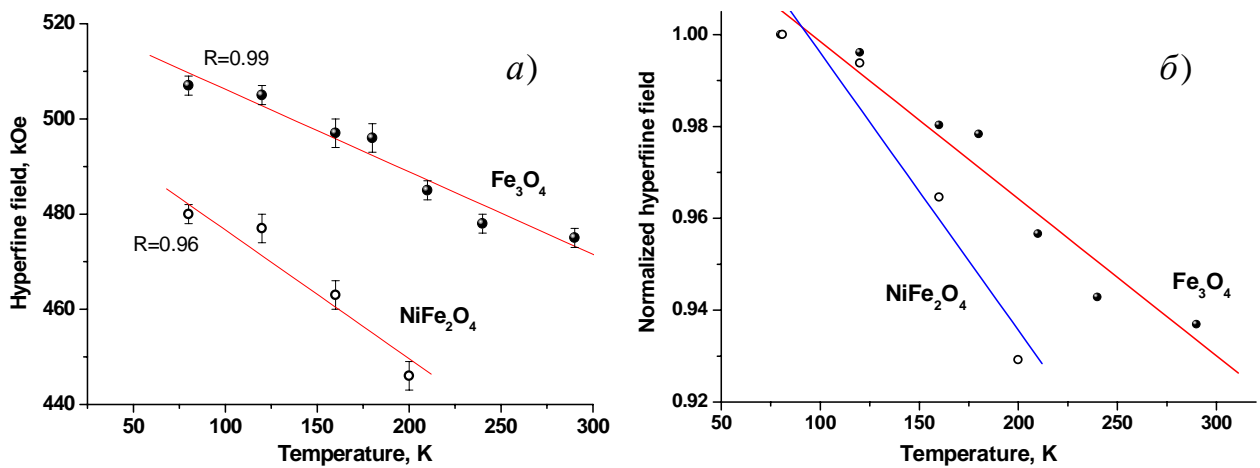


Рис. 6.35. Абсолютні (а) та нормовані (б) величини ефективних магнітних полів на ядрах ^{57}Fe в тетраєричних підґратках ультрадисперсних систем Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 як функція температури

Отримані залежності апроксимувалися лінійними функціями. Значення кутових коефіцієнтів нахилів цих залежностей для випадку Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 становили $(3,42 \pm 0,36) \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$ та $(6,04 \pm 1,19) \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$. На основі цих значень для відомих величин константи магнітної одновісної анізотропії K було розраховано середні значення розмірів частинок матеріалів обох систем - $(9,5 \pm 0,3) \text{ нм}$ та $(7,9 \pm 0,5) \text{ нм}$ для систем Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 відповідно.

Підсумовуючи, можна зазначити, що ключовими результатами цього розділу роботи стала розробка на основі теорії часткового заряду Генрі моделі нуклеації фази шпінелі за умови сумісного гідролізу у водному розчині солей заліза та нікелю та експериментальна перевірка цієї моделі.

Зокрема, показано, що ймовірність утворення комплексів $[\text{Fe}^{(\text{III})}_2\text{Fe}^{(\text{II})}\text{Ni}^{(\text{II})}\text{O}^{2-}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_{10}]^{+4}$, оляційно-оксоляційна взаємодія між якими веде до нуклеації фази нікелевого фериту набуває максимального значення при $\text{pH} \approx 11,0$. Застосування модифікованого кристалоквазіхімічного підходу до аналізу дефектної структури нікелевого фериту $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ виявило, що при негативних значеннях δ в діапазоні вмістів йонів нікелю $0,0 < x < 0,4$ в октапідґратці структури шпінелі ймовірним стає формування катіонних вакансій.

Отримані висновки успішно апробовано при синтезі методом сумісного осадження з розчинів солей заліза та нікелю ультрадисперсних шпінелей Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 за умови контролю pH реакційного середовища. Досліджено особливості кристалічного та магнітного впорядкування синтезованих систем.

Література до розділу [240-311]

РОЗДІЛ 7

ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЬ-ЗАЛІЗНИХ ШПІНЕЛЕЙ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Як вже згадувалося раніше, ферити нікелю зі структурою шпінелі мають широкий спектр застосувань - від пристроїв спінтроніки [312] та каталізаторів [313] і сенсорів газу [314] й компонентів покриттів, що поглинає мікрохвильове випромінювання [315] до активних матеріалів для гібридних суперконденсаторів та Li-йонних батарей [316] до біомедичних застосувань [317]. Потенціал застосування нікель-залізних шпінелей в таких технологічних напрямках, як електродні композиції суперконденсаторів та літієвих батарей, визначається їх окисно-відновною активністю та псевдоємнісною поведінкою і може бути модифікований шляхом застосування ультрадисперсних частинок матеріалу. Загалом хімічні методи синтезу дозволяють отримати наночастинки шпінелі розмірами 15-25 нм, причому процеси агломерації та агрегації роблять проблемним отримання стабільних частинок з середніми розмірами < 10 нм.

Як було показано в попередніх розділах, серед основних вимог до ефективного електродного матеріалу гібридного суперконденсатора можна виокремити значну редокс-активність у поєднанні з високими значеннями електропровідності питомою площею поверхні та доброю хімічною стійкістю. В цьому плані інтерес представляють композитні матеріали на основі оксидів 3d-перехідних металів (зокрема, зі структурою шпінелі) та вуглецевих наноструктур [318]. При застосуванні відновленого оксиду графену як компоненти такої композиції фрагменти rGO формують містки провідності між частинками оксиду, що забезпечує провідність системи в цілому при збереженні можливостей перебігу поверхневих редокс-реакцій та залученні у псевдоємнісному механізмі накопичення заряду максимальної кількості активних центрів (поверхневих йонів нікелю та заліза) [319]. Системи нікелевий ферит/rGO поєднують в собі переваги обох функціональних матеріалів, тому вивчення впливу умов синтезу на структурні, морфологічні та електричні властивості композиту NIS/rGO для отримання високопродуктивного електродного матеріалу має вирішальне значення.

7.1. Синтез, структурно-морфологічні та електрофізичні властивості композитного матеріалу ферит нікелю/відновлений оксид графену

Композитний матеріал ферит нікелю/відновлений оксид графену отримувався шляхом одночасної гідротермальної обробки суміші водних розчинів нітратів нікелю (II) і заліза (III), а також колоїдного розчину оксиду графену, отриманого методом Хамерса. Для порівняння за аналогічним протоколом отримувався чистий відновлений оксид графену. Застосовувалася процедура хімічного відновлення в гідротермальних умовах з використанням гідразиду гідазину. Паралельно гідротермальним методом отримувалися зразки чистої нікель-залізної шпінелі (позначено як NIS). Процедура синтезу передбачала розчинення нітрату нікелю (1,164 г) та нітрату заліза (3,234 г) у дистильованій воді (120 мл) з безперервним перемішуванням при кімнатній температурі протягом 25 хвилин. В отриману суміш по краплях додавали гідроксид натрію до досягнення значення рН рівного 10,0. Отриманий золь поміщувався у тefлонової стакан автоклава високого тиску та витримувався при температурі 180°C впродовж 10 годин. Отриманий осад багатократно промивався дистильованою водою до нейтрального значення рН з наступним висушуванням при 60°C до стабілізації ваги. Розрахунковий хімічний склад отриманого матеріалу (шпінелі нікелю) складає $(\text{Fe})_{\text{A}}[\text{Fe}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}]_{\text{B}}\text{O}_4$. Детальний опис експериментального отримання матеріалів узагальнено в роботі [320]

На першому етапі синтезу композитного матеріалу матеріалу нікелевий ферит / відновлений оксид графену (позначався як NIS / rGO), колоїдний розчин оксиду графену (80 мг GO розчиненого в 60 мл дистильованої води після ультразвукової обробки впродовж 2 год) додавали до водних розчинів нітратів нікелю та заліза з наступним повільним додаванням гідрату гідазину. На наступному етапі значення рН отриманого колоїду доводилося до 10.0 шляхом додавання 5М водного розчину NaOH. Гідротермальна обробка здійснювалася при температурі 180°C впродовж 10 годин, тобто за умов аналогічним до тих, які використовувалися при отриманні нікелевого фериту.

Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу (рис.7.1) дифрактограма для rGO містить уширений характерний пік в околі кутів лічильника $2\theta=17-33^\circ$ з максимумом при приблизно $2\theta = 25^\circ$, який відповідає рефлексу (002) структури rGO і аналізувався нами для випадку аналогічних матеріалів в попередніх розділах роботи [108]. Застосування рівняння Шерера до цього рефлексу дозволило отримати інформацію про структурні

характеристики ОКР пакетів графенових площин когерентних доменів розсіювання [132].

Аналіз отриманих результатів показав, що зразок rGO складається з окремих когерентно-розсіюючих частинок (пакетів) з середньою товщиною близько 3,4 нм, що відповідає 4-5 графеновим шарам. Застосування методу скануючої електронної мікроскопії дозволило виявити на поверхні rGO окремих пластинчастих агломератів з середнім розміром 20-35 нм і шириною близько 5 нм (рис.7.2. а).

Відповідно до рентгенівської дифрактограми зразка NIS, отриманий матеріал характеризується однофазною структурою кубічної шпінелі (PDF 00-023-1119, $a = 0,8367\text{нм}$). Середні розміри кристалітів фази нікелевого фериту становили близько 26 нм. Згідно з зображеннями SEM, зразок NIS складається з призматичних агломератів розміром близько 70-80 нм, сформованих меншими елементами з розмірами 15-30 нм (рис.7.2, б). Таким чином, можна стверджувати, що розміри областей когерентного розсіювання відповідають розмірам окремих частинок, що можна розглядати як одну з переваг гідротермального методу синтезу.

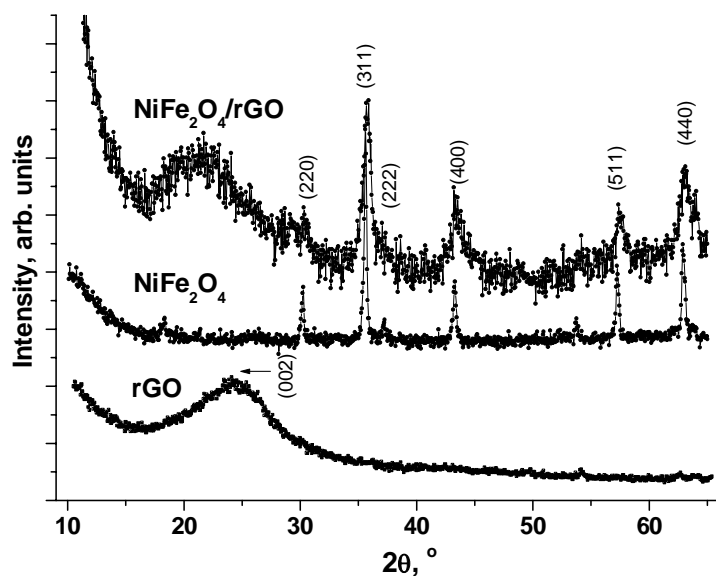


Рис. 7.1. XRD діаграма для зразків rGO, NIS і NIS / rGO

Уширення рефлексів, що відповідають структурі шпінелі, спостережуване на дифрактограмі матеріалу NIS/rGO є результатом зменшення середніх розмірів частинок до 8-9 нм. Широке гало в діапазоні $2\theta = 15-27^\circ$ є результатом присутності в матеріалі rGO-компоненти. Положення базового рефлексу (002) для графіту відповідає $2\theta = 26,6^\circ$, що відповідає відстані між шарами базальної площини 0,335 нм. Зсув положення цього характерного дифракційного піку з $2\theta = 24,7^\circ$ для зразка чистого rGO до $2\theta = 22,5^\circ$ для rGO-компоненти композиту відповідає збільшенню середньої відстані між графеновими шарами від 0,360 до 0,395 нм відповідно. Збільшення міжшарової відстані є свідченням перегрупування пластин rGO після відновлення,

проведеного одночасно з нуклеацією фази нікелевого фериту, за умови іммобілізації проточастинок шпінелі на фрагментах rGO в умовах гетерогенної нуклеації. З точки зору структурної організації композитний матеріал NIS/rGO характеризується складною морфологією і утворюється об'єднаними агломератами з середніми розмірами частинок близько 15-25 нм (рис.7.2, в).

Морфологічні властивості і розподіл пор за розмірами отриманих матеріалів досліджувалися за допомогою низькотемпературної адсорбційної порометрії. Ізотерма адсорбції-десорбції rGO (рис.7.3, а) володіє IV тип з гістерезисом H4 типу, що передбачає наявність мезопор і є характерним для мікрomezопористих вуглецевих матеріалів [321]. Матеріал характеризується відносно великим значенням величини питомої площі поверхні, (близько 1150 м²/г) і розподілом пор за розмірами з максимумом при 1,3 нм (рис.7.3, б). Ізотерма типу IV була отримана також для випадку композиту NIS/rGO, але в цьому випадку спостерігався відносно більший адсорбційний гістерезис (рис. 7.3, а), що передбачає присутність складної пористої структури з можливістю проявів ефектів блокування пор [322]. Для цього зразка загалом характерний рівномірний розподіл пор за розмірами в діапазоні 2-8 нм з відносно невеликим максимумом в околі

5,1 нм (рис.7.3, б). Величина питомої площі поверхні для системи NIS/rGO становить близько 150-160 м²/г. Для зразка NIS спостерігалася ізотерма III типу (рис.7.3, а), що відповідає слабкій взаємодії адсорбент-адсорбат і накопиченню адсорбованих молекул на активних поверхневих центрах низькопористих твердих речовин. Розрахунок розподілу розміру пор за

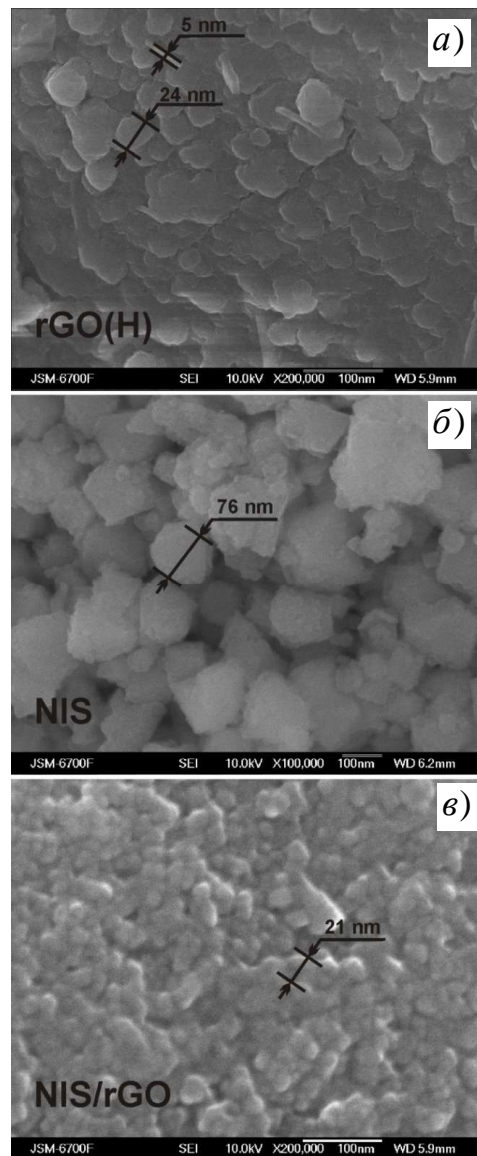


Рис. 7.2. SEM зображення поверхні матеріалів rGO (а), NIS (б) і NIS / rGO (в)

розмірами для цього матеріалу з питомою площею поверхні в околі 45-55 м²/г передбачає наявність слабого гістерезису, що відповідає слабо розвиненій мезопористій структурі (рис. 7.3, б).

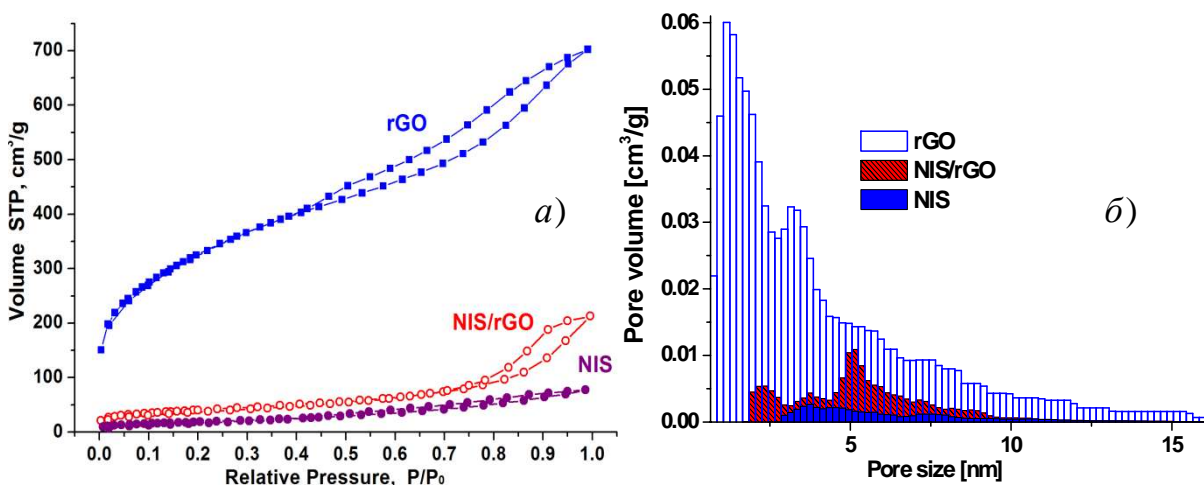


Рис.7.3. Ізотерми абсорбції/десорбції азоту (а) та розподіл пор за розмірами (б) для зразків rGO, NIS і NIS / rGO

Для отримання додаткової інформації про просторове впорядкування отриманих матеріалів застосовувався метод рентгенівського малокутового розсіювання (SAXS). Криві розподілу інтенсивності малокутового розсіювання фіксувалися за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 в Cu-K α випромінюванні ($\lambda=0,15418$ нм), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF. Для обмеження неконтрольованого розсіювання від монокристала-монохроматора та вхідних щілин, а також зменшення інтенсивності фонового розсіювання використовували коліматори первинного та розсіяного променів. Використання колімаційної системи дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіювання, починаючи з

$s = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$ ($s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\vartheta)$ - хвильовий вектор, ϑ - половина кута розсіювання).

Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню детектора $(\Delta 2\theta)_d = 0,02^\circ$. З метою виключення впливу первинного пучка та фонового розсіювання для інтенсивності розсіювання використовували співвідношення:

$I^*(2\vartheta) = (1/K) \cdot \{K \cdot I_{\text{exp.}}(2\vartheta) - I_o(2\vartheta)\}$, де $I^*(2\vartheta)$ - істинна інтенсивність розсіювання, $I_{\text{exp.}}(2\vartheta)$ - експериментальна інтенсивність розсіювання, $I_o(2\vartheta)$ -

розподіл інтенсивності первинного пучка, $K = \frac{I_o(0)}{I_{\text{exp}}(0)}$ - коефіцієнт поглинання

зразка, виміряний при нульовому положенні детектора $2\theta = 0^\circ$). В отриманій криві інтенсивності розсіяння внесена колімаційна поправка на висоту та ширину приймальної щілини детектора.

Для визначення розміру неоднорідностей проводили розрахунок об'ємних функцій розподілу $F(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 N(r)$, де $N(r)$ - число неоднорідностей радіуса r . При цьому використовували пакет прикладних програм GNOM (розробка Інституту кристалографії ім. А.В. Шубнікова РАН). Розрахунок $F(r)$ проводили в рамках моделі полідисперсних сфер, згідно якої всі неоднорідності розглядаються кулястої форми. Знаючи функцію розподілу $F(r)$ можна розрахувати радіус інерції, для випадку глобулярних часток ($m(r) \sim r^3$)

середній радіус інерції: $\langle r^k \rangle = \int_0^\infty F(r) r^k dr$. Важливою інтегральною

характеристикою інтенсивності розсіювання є так інваріант Порода

$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds$, який має зміст площі під кривою розсіювання, помноженої на

квадрат вектора розсіювання, за умови, що розсіюючим об'єктом є однорідні, не взаємодіючі між собою об'єкти. Інваріант Порода пропорційний загальному об'єму розсіюючих часток. В частинному випадку однорідної розсіюючої частинки він пов'язаний з її об'ємом як $Q = 2\pi^2 \rho^2 V$.

Експериментальні залежності інтенсивності рентгенівського випромінювання в залежності від вектора розсіювання s , представлені в логарифмічних координатах для $s = 0,007-0,170 \text{ \AA}^{-1}$ (рис.7.4, а, б) та в таблиці 7.

Середній кутовий нахил кривих розсіювання залежить від фрактальної розмірності розсіюючої системи і дозволяє розрахувати розподіл розмірів центрів розсіювання в наближенні $I(s)$ пропорційне до s^{-n} , де $n = 2$ для гладкої границі розділу, $2 < n < 3$ для фрактальної поверхні, $3 < n < 4$ для криволінійних поверхонь, $n = 4$ – сферичні і $n > 4$ – шорсткі поверхні.

На кривій розсіювання для зразка NIS (нікелева шпінель) при низьких значеннях s спостерігається слабе плато Гін'є, що відповідає слабкій залежності інтенсивності розсіювання від величини хвильового вектора і передбачає розсіювання на окремих частинках. Значення показника n у

цьому випадку становить близько 5,6, що може бути пояснено перерозподілом електронної густини у приповерхневих шарах частинки або на границі розділу фазами [323]. Середні розміри агломератів рівні близько 62 нм, в той час як середні розміри первинних частинок складають близько 10 нм. Ці значення близькі до величин областей когерентного розсіювання, розрахованих на основі аналізу рентгенодифрактометричних даних.

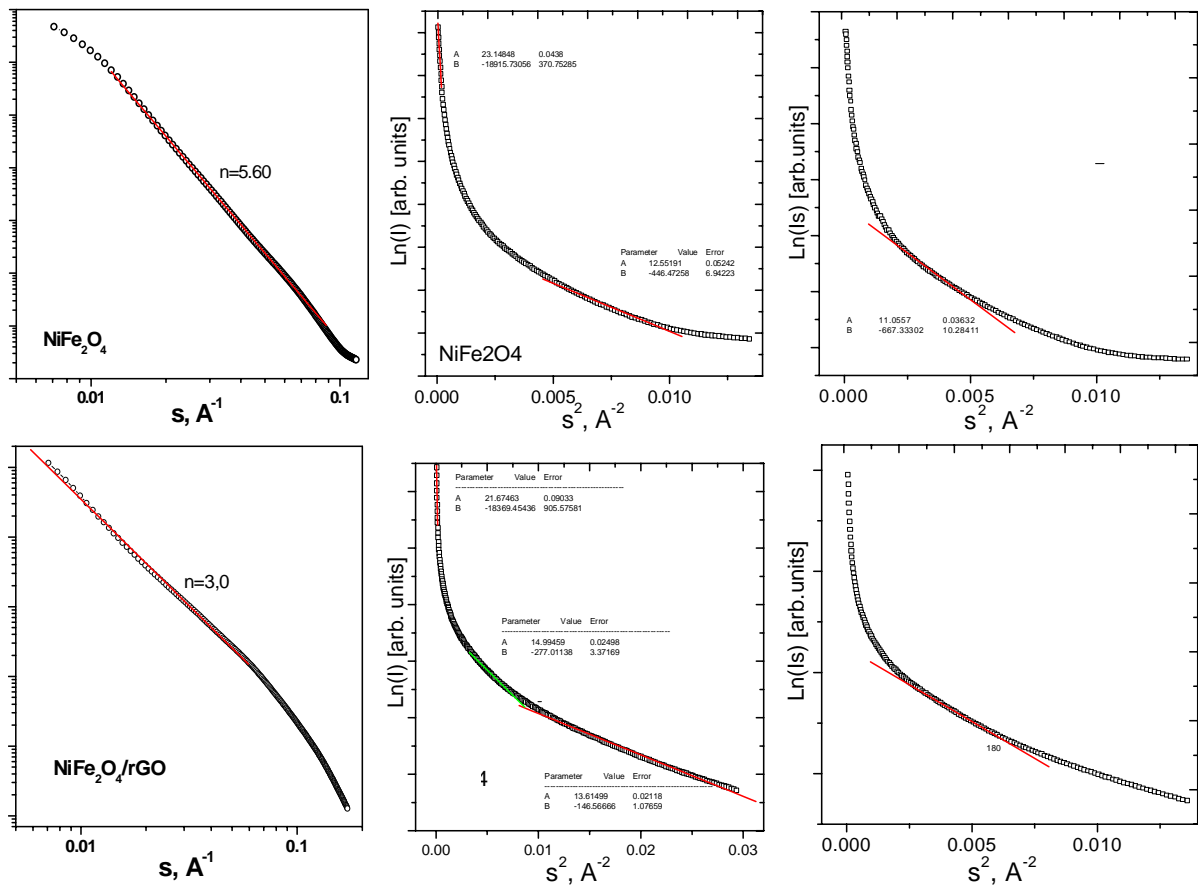


Рис. 7.4. Залежності розподілу інтенсивності розсіювання I рентгенівських променів на малих кутах як функція вектора розсіювання s , а також функції $\ln(I)=f(s^2)$ та $\ln(sI)=f(s^2)$ для зразків NIS і NIS / rGO

Водночас фіксується збільшення швидкості спаду функції Краткі (рис. 7.4, б) для цього зразка. Функція розподілу частинок для зразка NIS має характер, близький до нормального з максимумом в околі 50 нм. Ця функція була оптимально розділена на дві компоненти з найбільш ймовірним діаметром агломератів близько 42 і 55 нм із відношенням вмісту фракцій приблизно 40:60 відповідно (рис. 7.5, а).

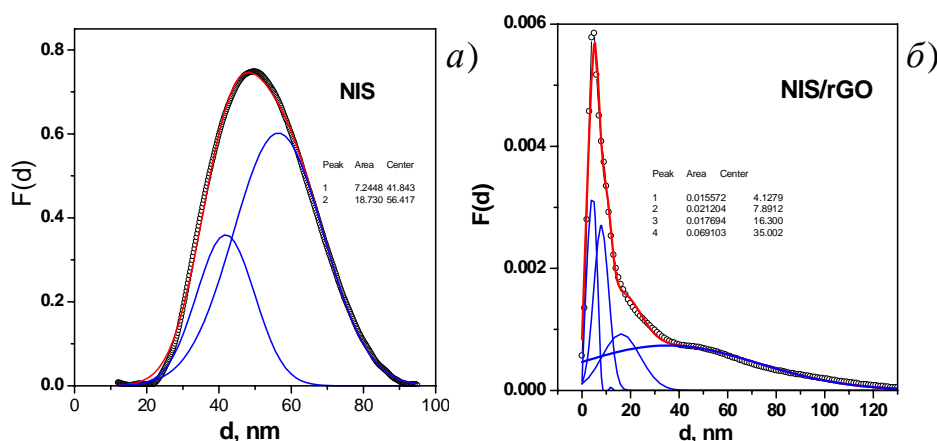


Рис. 7.5. Нормалізовані функції парного розподілу $F(d)$ розсіюючих центрів за розмірами та для зразків NIS і NIS / rGO

Таблиця 7.
Структурно-морфологічні параметри матеріалів NIS і NIS / rGO, отримані з аналізу даних малокутового розсіювання рентгенівських променів

Матеріал	$R_g, \text{Å}$	d, nm
NiFe ₂ O ₄	238±33	61.5±0.9
	36.5±4.5	10.3±1.6
NiFe ₂ O ₄ /rGO	234±52	60.3±1.3
	18.9±3.1	5.3±0.9

Найімовірніший розмір агломератів для матеріалу NIS/rGO становить близько 60 нм. Середній розмір первинних частинок близький до частинок зразків rGO та NIS/rGO, що відповідає основній ролі вуглецевого компонента при рентгенівському розсіюванні на некристалічному домені в багатофазній системі. Нормалізована функція розподілу парних відстаней для композитного матеріалу є складною, і може бути оптимально підібрана як суперпозиція, принаймні, чотирьох компонент, що відповідають фракціям з найімовірнішими розмірами частинок приблизно 4, 8, 16 і 35 нм (рис.7.5, б).

Месбауерівські спектри, отримані при кімнатній температурі для зразка NIS (рис.7.6) складаються з магнітно-розділеного секстету з дещо уширеними лініями, що типово для спектрів дисперсних феримагнітних шпінелей. Апроксимація експериментальних спектрів здійснювалася з використанням 2 секстетних компонент, що відповідають магнітовпорядкованим станам йонів Fe^{3+} в двох нееквівалентних положеннях та двох дублетних компонент (рис.7.6, таблиця 8). Виділені секстетні компоненти можна поставити у відповідність йонам Fe^{3+} в октаедричних та тетраедричних положеннях структури, розділяючи їх за значеннями величини ізомерного зсуву та величини ефективного магнітного поля на ядрах.

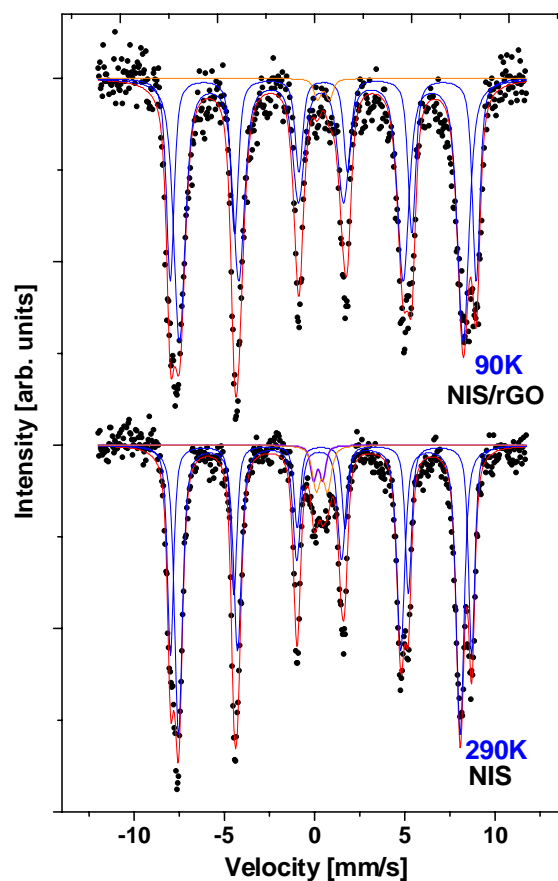


Рис. 7.6. Месбауерівські спектри зразків NIS при температурі 290 К та NIS / rGO, отриманий при 90 К

Таблиця 8

Параметри компонент месбауерівських спектрів гідротермально синтезованих зразків $NiFe_2O_4$ (NIS) та композиту $NiFe_2O_4$ / відновлений оксид графену (NIS / rGO)

Site	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	H, кЕ	S, %	G, мм/с
NIS, T=295 K					
A	0,36±0,01	-0,003±0,001	518±1	34,1	0,41±0,03
B	0,26±0,01	-0,009±0,002	485±1	59,2	0,52±0,03
D ₁	0,19±0,01	0,51±0,02	–	2,5	0,40±0,04
D ₂	0,41±0,02	0,62±0,02	–	4,2	0,52±0,05
NIS / rGO, T=90 K					
A	0,48±0,02	0,001±0,001	526±2	35,4	0,50±0,04
B	0,36±0,02	0,017±0,002	488±3	63,1	0,76±0,05
D	0,49±0,03	0,66±0,03	–	1,5	0,48±0,04

Величина квадрупольного розщеплення для магнітовпорядкованих компонент близькі до 0, що відповідає центральній симетрії ближнього оточення іонів Fe^{3+} і характерно для кубічної шпінельної структури. Отримані результати лягли в основу публікації [324]. Відомо, що співвідношення молярного вмісту Fe^{3+} в тетраедричних (А) і октаедричних (В) ділянках визначає відношення відносних інтегральних інтенсивностей S_A

і S_B парціальних компонент (підспектрів): $\frac{[Fe_A^{3+}]}{[Fe_B^{3+}]} = \frac{S_A}{S_B} \times \frac{f_B}{f_A}$ [325], де f_A/f_B

= 0,94 - відношення віддалених фракцій для октаедрично і тетраедрично координуваних іонів Fe^{3+} . Використовуючи це співвідношення було розраховано розподіл йонів заліза Fe^{3+} за підґратками. Отриманий експериментальний результат $(Fe)_A[Fe_{1.64}Ni_{0.37}]_BO_4$ є близьким до значення розподілу $(Fe)_A[Fe_{1.6}Ni_{0.4}]_BO_4$, розрахованого на основі співвідношення катіонного складу компонент, що свідчить про адекватність обраних режимів синтезу. Водночас, варто зауважити що при цьому розрахунку бралися до уваги тільки інтегральні інтенсивності магнітних підґраток А та В. Якщо припустити, що відношення ймовірностей приналежності йонів заліза в підґратках А та В, які перебувають в складі суперпарамагнітних частинок становить 1:2, то розрахунковий склад $(Fe)_A[Fe_{1.59}Ni_{0.41}]_BO_4$.

В загальному випадку заміщення йонів заліза йонами нікелю Ni^{2+} в октаедричних позиціях призведе до появи йонів Fe^{3+} в тетраедричному оточенні з різним числом магнітних сусідів у найближчому оточенні в обох підґратках. Імовірність розподілу іонів Fe^{3+} за розраховувалася з використанням біноміального розподілу

$$P_z^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{(z-n)} (1-k)^n, \text{ де } z -$$

число катіонів у першій координаційній сфері іонів Fe^{3+} в кристалографічних положеннях А та В, n - кількість магнітних сусідів іонів Fe^{3+} ($0 \leq n \leq z$), k - відносна кількість Ni^{2+} у протилежній підґратці. Кожен йон Fe^{3+} у тетраедричній позиціях характеризується ближнім оточенням з 8 та 6 катіонами, які формують другу

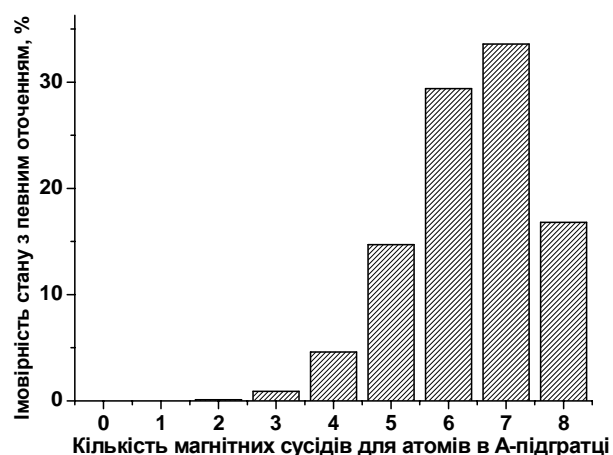


Рис.7.7. Ймовірності формування оточення певного типу для йонів заліза в тетрапідґратці для шпінелі складу $(Fe)_A[Fe_{1.6}Ni_{0.4}]_BO_4$

координаційну сферу (перша утворюється кисневими аніонами) [326]. Розраховані ймовірності формування оточення певного типу для йонів заліза в тетрапідгратці представлено на рис.7.7.

Зменшення розміру кристалітів феримагнетика призводить до формування неколінеарної магнітної структури за рахунок нахилу спінових магнітних моментів атомів, що знаходяться у поверхневих шарах частинок з одночасним порушенням обмінної взаємодії Fe(*a*)-O-Fe(*d*) [327]. В результаті можливий перехід деяких частинок в стан спінового скла. Наступним етапом зміни стану магнітного впорядкування є перехід до суперпарамагнітного стану. Ймовірність таких переходів залежить від розміру частинок, константи магнітної анізотропії та температури [327].

Можна припустити, що дві парамагнітні дублетні компоненти відповідають іонам Fe³⁺ у внутрішніх і зовнішніх областях нанорозмірних шпінельних частинок. Ймовірність суперпарамагнітного переходу залежить від часу релаксації флуктуації магнітного моменту частинки: $\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right)$, де $\tau_0 \approx 10^{-9}-10^{-11}$ с, *V*– об'єм частки, *K*– постійна магнітної анізотропії, *T* – температура. Суперпарамагнітні ефекти спостерігаються, коли значення τ_r стають меншими за $\tau_{lf} = 141,8$ нс (час життя збудженого стану ядра ⁵⁷Fe). Константа магнітної анізотропії нікель-феритної шпінелі становить близько (5-6) · 10⁵ Дж/м³ [328].

При розмірах частинок, для яких температура блокування є близькою до температури, при якій відбувається експеримент, а також центральної суперпарамагнітної частини, що відповідає фракції частинок, розміри яких не дозволяють (є меншими) за величини, при яких стає можливим заморожування коливань інтегрального вектора магнітного моменту частинки, тобто виконуються умови прояву суперпарамагнітних властивостей. Саме це проявляється на месбауерівських спектрах матеріалу NIS / rGO при кімнатній температурі (290 К) (рис.7.8) та при температурах 220 та 150 К, які складаються з уширених секстетів і дублетів через наявність нанорозмірних частинок з суперпарамагнітною поведінкою.

Однозначно можна стверджувати, що одночасний синтез фериту і відновлення оксиду графену впливає на розмір частинок шпінелі, зумовлюючи їх зменшення.

Розрахунковий пороговий розмір частинок нікелевого фериту, при якому при кімнатній температурі відбуваються осциляції магнітних моментів

становить близько 9 нм (рис.7.9). Важливо, що при температурі 90 К можна стверджувати про мінімальну (на рівні 1 -2 %) присутність в спектрі парамагнітної складової.

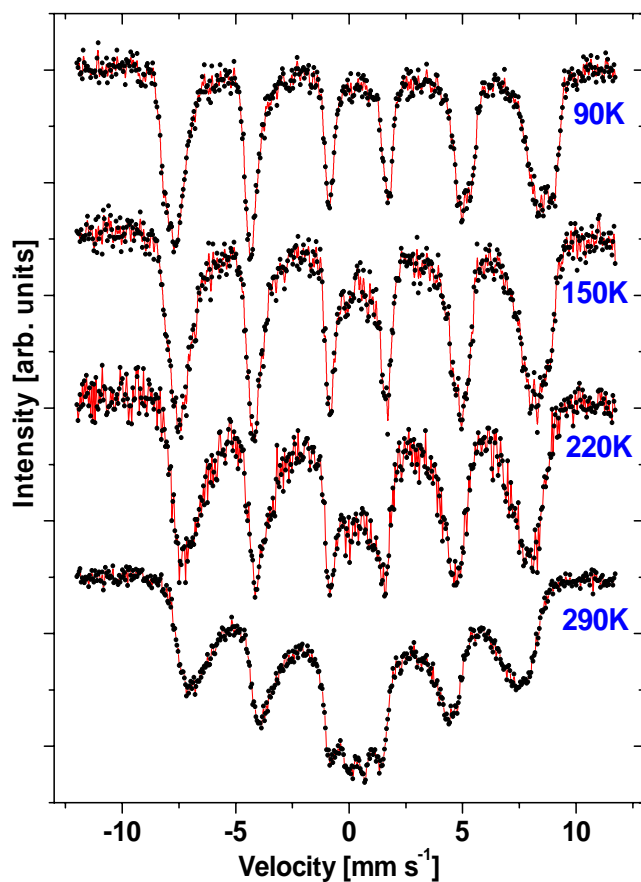


Рис. 7.9. Месбауерівські спектри зразка NIS/rGO, отримані в температурному діапазоні 90-290 К

Співставляючи отриманий результат з даними рис. 7.9 можна стверджувати, що зниження температури з 290 до 90 К викликає перехід з суперпарамагнітного у магнітопорядкований стан частинок з лінійними розмірами в діапазоні 9-3 нм. Водночас, можна зробити висновок, про відсутність в системі частинок з розмірами, меншими за 3 нм.

Основною відмінністю між спектрами композиту NIS / rGO при 90К і чистим NIS при кімнатній температурі є збільшення ширини лінії L для всіх компонентів і збільшення квадрупольного розщеплення для ядер октаедрично координуваних йонів Fe³⁺. Розподіл катіонів за підґратками на основі аналізу месбауерівського спектру NIS / rGO має вигляд (Fe)[Fe_{1.68}Ni_{0.32}]O₄, що дозволяє стверджувати про відтворюваність результатів синтезу без та з присутністю вуглецевої складової в реакційному середовищі.

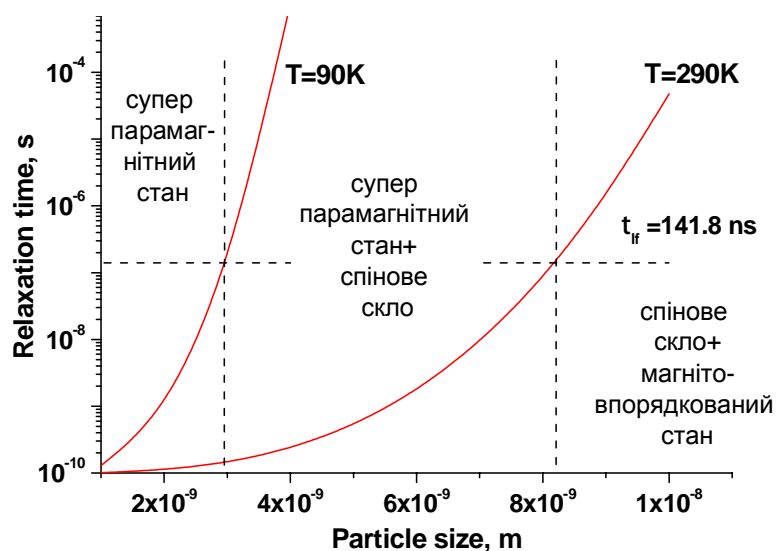


Рис. 7.8. Розрахункові залежності часів релаксації осциляції магнітного моменту як функції розміру частинок

Методика визначення середніх розмірів частинок феримагнетика, базована на аналізі температурної залежності ефективного магнітного поля на ядрах [310], попередньо апробована в розділі 6 для випадку синтезованих методом осадження систем Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 . В даному випадку повний аналіз релаксаційних спектрів з розкладанням їх на окремі підспектри з прийнятним за точністю та водночас фізично-аргументованим результатом був неможливим, проте з достатньо високою точністю (похибка до ± 5 кЕ) можна було визначити величину ефективного поля на ядрі йонів Fe^{3+} , що знаходяться в тетраедричних позиціях структури оксидної компоненти композиту (рис.7.10). Отриману залежність було апроксимовано лінійною функцією

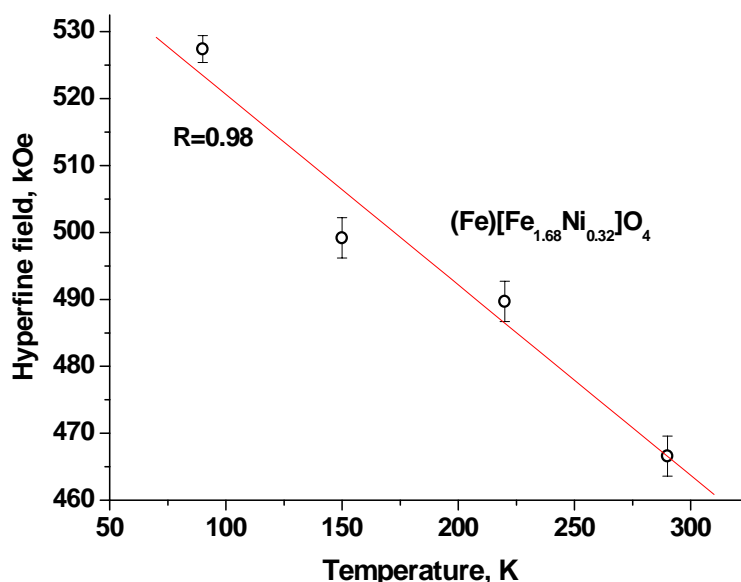


Рис. 7.10. Залежність ефективних магнітних полів на ядрах ^{57}Fe в тетраедричних підґратках шпінельної складової композиту NiS/rGO як функція температури

відповідно до рівняння $H(V,T) = H_0(V,T) \left[1 - \frac{kT}{2KV} \right]$, де $H_0(V,T)$ – ефективне магнітне поле за відсутності флуктуацій магнітного моменту. Вважаючи, що величина магнітної анізотропії як і в попередньому випадку лежить в межах $(1,3 \div 1,9) \cdot 10^5$ Дж/м³, було розраховано середній розмір частинок, який виявся в діапазоні 4,1-4,6 нм. Отриманий результат корелює з висновками отриманими вище.

Хімічний склад отриманих матеріалів досліджено рентгенівським флуоресцентним аналізом (прилад Expert 3L, не менше 0,01 мас.%). Отримані результати в межах експериментальної похибки $\pm 0,03-0,05$ форм.од., зумовленої, в першу чергу локальною неомогенністю зразка, співпадають з величинами, розрахованими за даними месбауєрівської спектроскопії.

Імпедансно-спектроскопічні дослідження при різних температурах дозволили дослідити вплив мікроструктурних та морфологічних характеристик матеріалів NIS та NIS/ rGO на їх електрофізичні параметри.

Частотні залежності питомої провідності $\sigma(f)$ для зразка NIS складаються з двох областей - частотно-незалежної області (низьких частот) і частотно-чутливої області (рис.7.11, а). У випадку частотно-незалежної провідності постійного струму перенесення носіїв заряду здійснюється через термічно активовані випадкові дифузійні перескоки, в той час як частотна залежність електропровідності відповідає їх корельованому руху. Залежності $\sigma(f)$ отримані для зразка NIS в температурному інтервалі 20-200°C були апроксимовані за моделлю Джоншера [167].

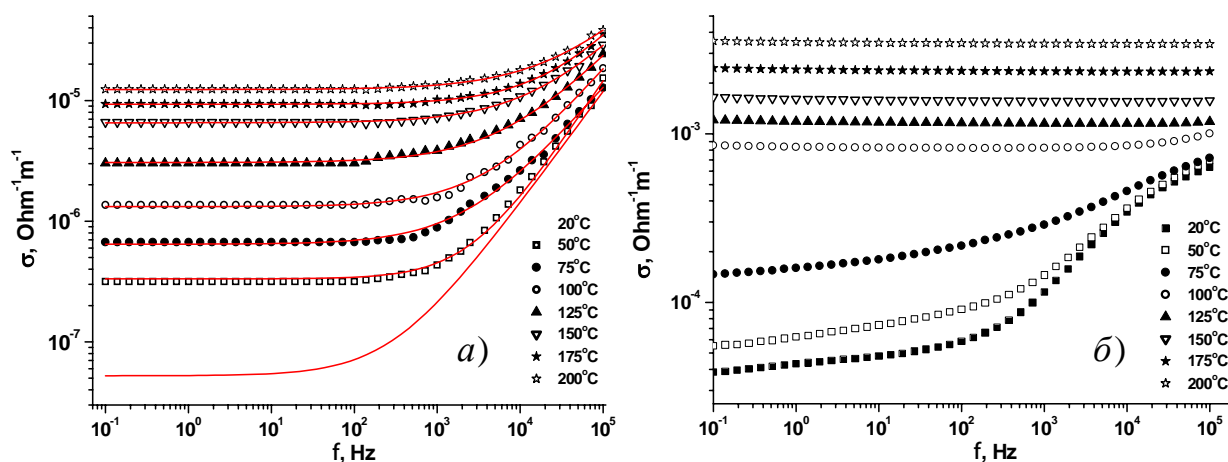


Рис. 7.11. Спектральні залежності провідності при різних температурах для зразків NIS (а) NIS / rGO (б)

Така залежність передбачає рух електронів у потенціальному полі кристалу за умови ефектів поляризації: $\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, де σ_{dc} – частотно-незалежна складова провідності, A – параметр дисперсії, n – показник, що є мірою взаємодії ($n = 0$, для ідеального дебайєвського діелектричного кристала дипольного типу і $n = 1$ для кристала ідеального йонного типу). Температурна залежність σ_{dc} , A і n представлена на рис. 7.12, а та б відповідно.

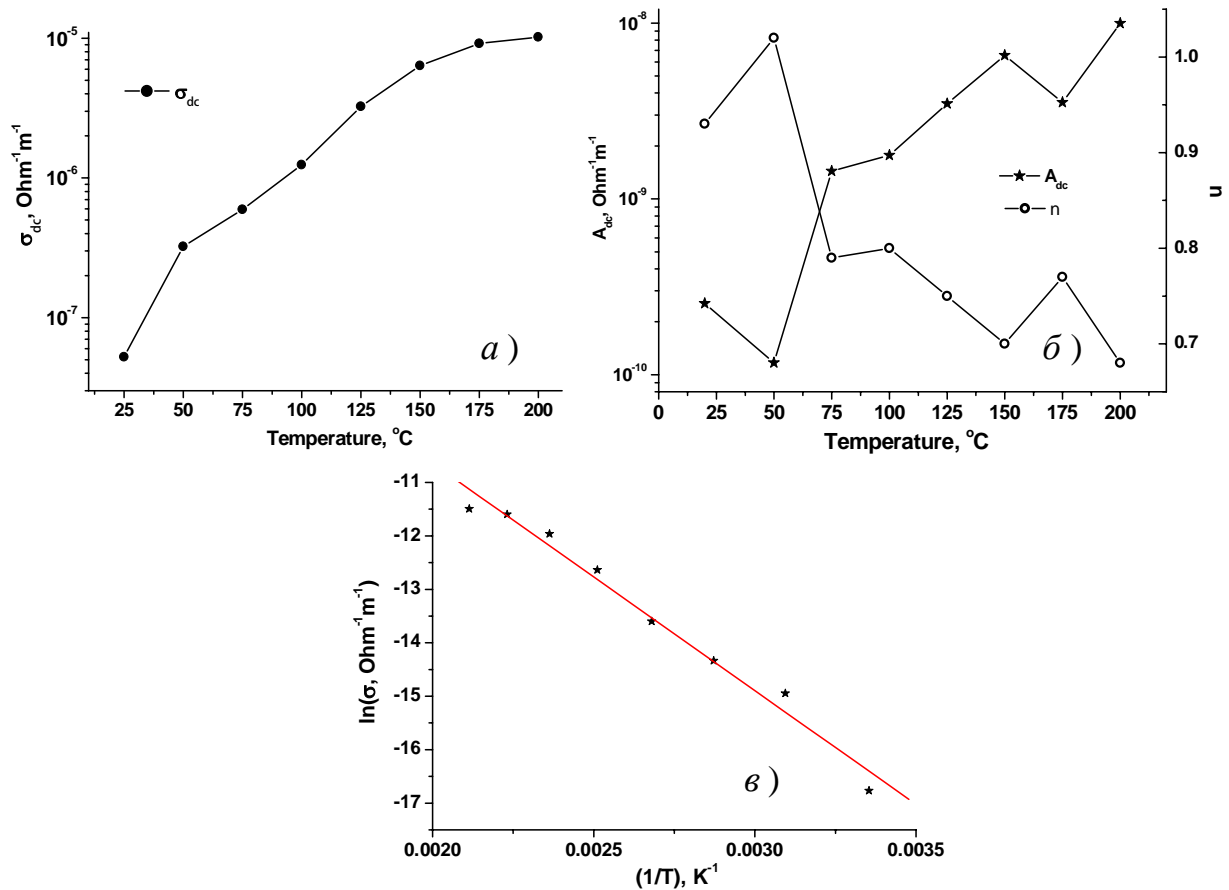


Рис. 7.12. Графіки залежностей (а) провідності σ_{dc} і (б) характеристичних параметрів (A і n) у наближенні Джоншера від температури для NIS, (в) рівняння Ареніуса цього матеріалу

Домінуючим для шпінельних феритів механізм перколяційної провідності базується на поляронній теорії і передбачає термічно-активовані стрибки електронів між локалізованими станами катіонів перехідних металів, розташованих у октаедричних позиціях шпінельної структури [329]. Значення енергії активації цього процесу залежать від типу катіону, шляху обмінної взаємодії, стехіометрії кристала, концентрації дефектів і морфологічних особливостей матеріалу. Відомо, що енергія активації

електричної провідності для шпінельних систем різняться для об'єму та меж зерен і є функцією розміру зерна [330]. Значення енергії активації було розраховано за нахилом залежності $\ln(\sigma_{dc})$ як функції $1/T$ (рис.7.12, в). Отримане значення ($E_a = 0,37 \pm 0,02\text{eV}$) близьке до літературних даних. Зокрема, електрична провідність об'ємного нікелевого фериту обумовлена стрибкоподібними переходами електронів між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} та Ni^{3+} і Ni^{2+} характеризується середнім значенням енергії активації близько 0,45 eV [331]. Температурна залежність частотного показника n визначається зміною ступеня взаємодії рухомих йонів і ґратки навколо них. Зменшення значень n з підвищенням температури відповідає домінуванню механізму стрибкоподібного переміщення великих поляронів [332]. Спостережувана поведінка n при 25 і 50°C пояснюється ефектами локалізації та делокалізації носіїв заряду, коли, наприклад, енергія електронів менша за електростатичну енергію, яка накладається на межі зерен. Формування каналів провідності для переходів локалізованих d-електронів відбувається через формування ланцюжків $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}$ і $\text{Ni}^{2+}\text{-O-Ni}^{3+}$. Зменшення експоненціального показника (n) відповідає зменшенню ймовірності механізму провідності за участі великих поляронів, в той час, як механізм скорельованих стрибкоподіків найімовірніший при температурах вищих за 75-100 °C.

Для композиційного матеріалу NIS / rGO в температурному інтервалі 25-75°C спостерігалася s-подібна частотна залежність електропровідності, що свідчить про присутність різних механізмів з поступовим зменшенням впливу частоти на величину провідності при різних частотах з подальшим збільшенням температури (рис. 7.11, б).

Температурні залежності провідності зразка NIS / rGO на вибраних частотах показують, що в температурному інтервалі 25-75°C провідність є частотно-чутливою при низьких частотах, проте вже для 100°C ця залежність набуває (рис.7.13, а) типових для розвпорядкованих матеріалів з перколяційним типом провідності з характерним експоненціальним ростом в високочастотній області, а з подальшим збільшенням температури провідність матеріалу стає все менш чутлива до змін частоти. Для визначення енергії активації (E_a) поляронного механізму провідності матеріалу NIS / rGO використовували значення σ на шести частотах. Дуже близькі температурні залежності спостерігалися для всіх частот у діапазоні температур 100-200°C (рис.7.13, б). Лінеаризація кривих $\ln(\sigma) = f(T^{-1})$ для цього діапазону

температур дозволила розрахувати величину енергії активації електричної провідності для композитного матеріалу NIS / rGO – $E_a = 0,23 \pm 0,01$ eV.

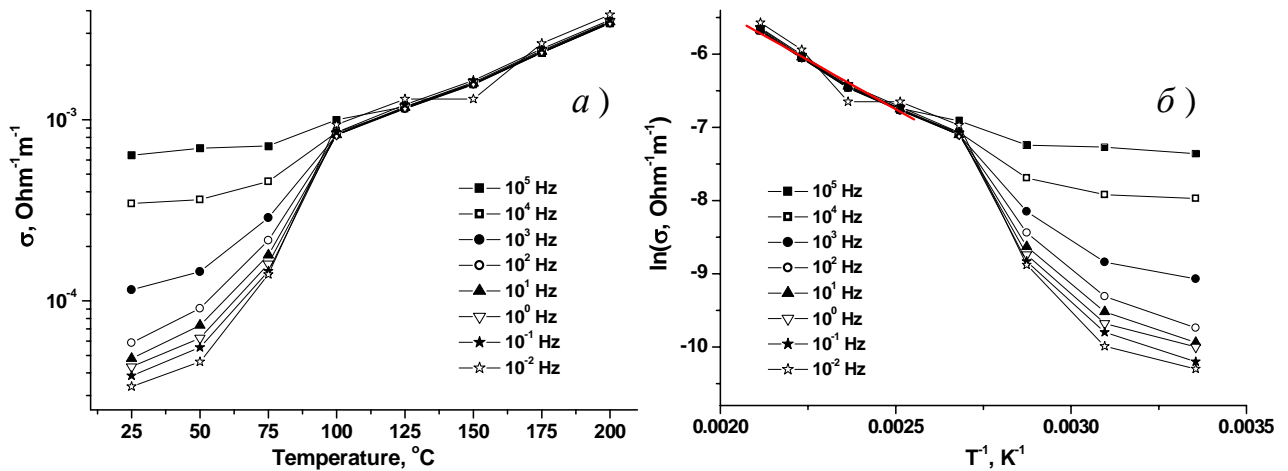


Рис. 7.13. Залежності питомої провідності як функції температури (а) та побудови Ареніуса для зразка NIS / rGO (б) при різних частотах

Температурну залежність провідності зразка композиту можна пояснити в рамках наступної моделі. Матеріал NIS / rGO можна представити як сукупність частинок оксиду, локалізованих на чатково контактуючих вуглецевих фрагментах. Рух носіїв заряду для компонента rGO пов'язаний з стрибкоподібними переходами електронів уздовж $-C-C-$ зв'язків між плоскими графеновими шарами у пакетах rGO. Наявність високопровідного вуглецевого компонента є вирішальним для ефективності стрибків d-електронів між окремими частинками NIS. У цьому випадку шляхи переносу носіїв заряду формуються як перколяцією по ланцюгах $Me^{3+}-O-Me^{2+}$, так і їх рухом через зону провідності графенових фрагментів [333]. Зрозуміло, що ефективність процесу перколяції повинна бути чутливою до частоти. Збільшення частоти призводить до збільшення ймовірності перколяції при температурах, нижчих порогового значення (100°C) (рис. 7.13). Відсутність частотної залежності електричних характеристик NIS/rGO у діапазоні температур $125-200^\circ\text{C}$ свідчить про те, що транспорт електронів через тримірну мережу сформовану графеновими фрагментами стає домінуючим типом електропровідності.

7.2. Вплив типу хелатуючого агенту на структурно-морфологічні характеристики та магнітну мікроструктуру нікелевого фериту та композитів NiFe_2O_4 / відновлений оксид графену, отриманих методом золь-гель автогоріння

Метод золь-гель автогоріння

Золь-гель автогоріння (ЗГА) – метод синтезу ультрадисперсних матеріалів, що передбачає перебіг характерних ряду етапів – рідкофазну хімічну реакцію з формуванням золю, який міститиме катіонні комплекси, сформовані за участі органічних ліганд з наступним формуванням гелю, його старінням, переходом в ксерогель з початком на певному етапі екзотермічної реакції, тепловий ефект якої стає рушійним фактором твердофазної дифузії та формування оксидної фази. Таким чином, особливістю методу є застосування в складі реакційної суміші компонентів, за участю яких відбувається екзотермічна реакція [334]. Висока пористість продуктів реакції визначається інтенсивністю газовиділення (типовими є значення $<50\%$ теоретичної густини). Параметри реакції, які впливають на її перебіг – стехіометрія, тип органічної складової – комплексоутворювача, густина, теплопровідність, температура займання, втрати тепла і, отже, температура горіння. Багато з цих параметрів взаємозалежні і чинять істотний вплив на кінцеву структуру продукту та його властивості. Вихідний золь отримується як суміш водних (в більшості випадків) розчинів солі металів та комплексоутворювача. Типові зображення різних етапів ЗГА-синтезу наведено на рис 7.14. [335].

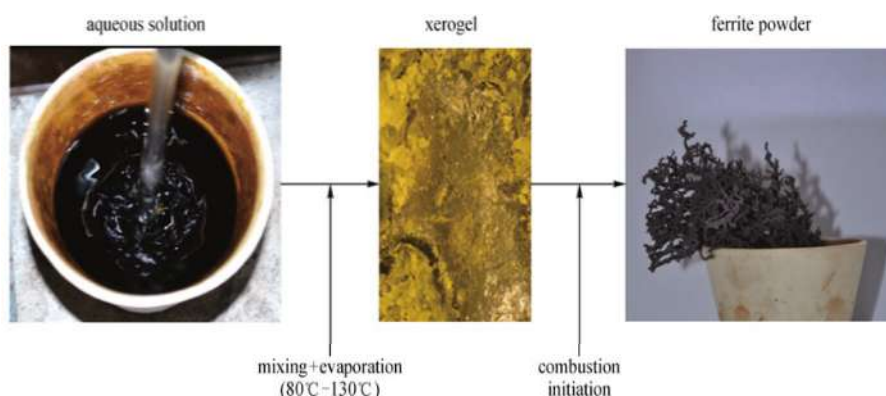


Рис. 7.14.Зображення основних етапів синтезу ультрадисперсних феритів методом ЗГА

Застосування в якості прекурсорів нітратів металів зумовлені тим, що вони виступають в якості низькотемпературного джерела окислювача NO_3 . Вибір хелатуючого агента є критично важливим для структурно-фазових та морфологічних характеристик продукту, відрізняючись за активністю до

формування металорганічних комплексів, кількістю газоподібних продуктів реакції та температурою розкладу.

Температура екзотермічної реакції коливається в діапазоні 600-1350°C в залежності від умов синтезу та типу комплексоутворювача при типових значеннях 800-900°C [335].

При формуванні золю важливою характеристикою є кисневий баланс – співвідношення комплексоутворювача та солей (нітратів) металів. Загальний молярний об'єм солей металів повинен відповідати молярному вмісту комплексоутворювача. У деяких випадках нестехіометрія між молярними вмістами нітратів металів і комплексоутворювачем є бажаною. Регулювання співвідношення комплексоутворювача до нітрату металу дозволяє контролювати час горіння і його вплив на формування і ріст фази та агломерацію частинок. При зростанні вмісту комплексоутворювача в гелі для підтримки реакції горіння необхідний кисень, що подається ззовні, тому швидкість реакції і її температура знижуються. Водночас зі збільшенням кількості комплексоутворювача, виділяється відносно більший об'єм газів, що зменшує імовірність контакту частинок та їх агломерацію, що дозволяє отримати матеріал з відносно вищими значеннями питомої площі поверхні.

Типовими комплексоутворювачами є сечовина ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), гліцин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) і лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) [336]. Для додаткового контролю перебігу екзотермічної реакції зміни характеру реакції в реакційне середовище можуть вноситися NH_4OH або NH_4NO_3 . Порівняльний аналіз деяких хелатуючих агентів-комплексоутворювачів наведено в таблиці 9.

Метод знайшов використання і для синтезу нікелевого фериту, зокрема автори [337] синтезували NiFe_2O_4 методом ЗГА в поєднанні з мікрохвильовим спіканням використовуючи гліцин та солі ($(\text{Ni}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) у різному молярному співвідношенні (рис.7.15). Розміри частинок зростають у діапазоні 35-42 нм при збільшенні вмісту гліцину, що ймовірно є відображенням росту температури реакційного середовища. Особливістю гліцину є відносно вищі значення теплоти згоряння ($3,24 \text{ ккал г}^{-1}$) порівняно з сечовиною ($2,98 \text{ ккал г}^{-1}$) та лимонною кислотою ($2,76 \text{ ккал г}^{-1}$).

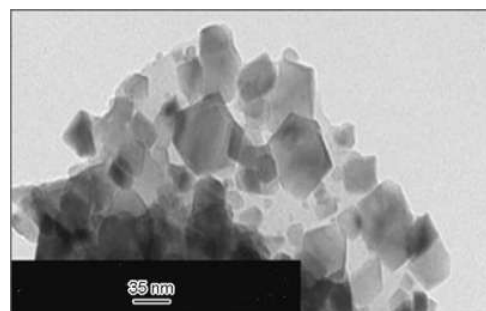
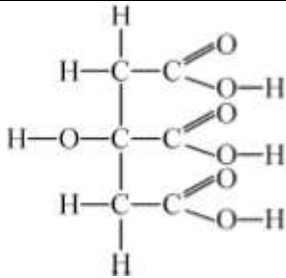
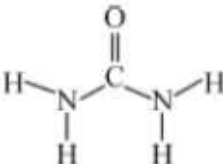
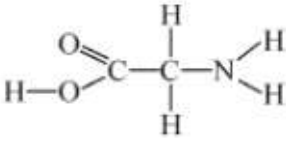
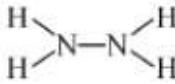
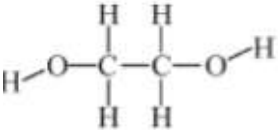
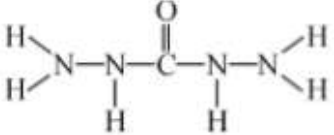
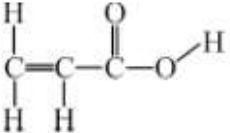


Рис. 7.15. ТЕМ - зображення частинок нікелевого фериту, отриманих методом ЗГА [337]

Можна виділити цілий ряд переваг синтезу наноматеріалів методом золь-гель автогоріння: вихідні матеріали можуть змішуватися та взаємодіяти на молекулярному рівні, а кінцеві приготовані продукти мають гомогенну структуру та володіють відносно високою чистотою.

Таблиця 9

Хелатуючі агенти (комплексоутворювачі), що використовуються для синтезу феритів зі структурою типу шпінелі методом золь-гель автогоріння

Комплексоутворювач	Структурна формула	Молекулярна маса	Температура розкладу
Лимонна кислота		192,12	175 °C
Сечовина		60,06	135 °C
Гліцин		75,07	262 °C
Гідразин		32,05	250 °C
Етилен гліколь		62,07	163 °C
Карбогідразид		90,08	153 °C
Акрилова кислота		72,06	440 °C

Зміна концентрації вихідних компонент дозволяє регулювати ступінь пористості та елементний склад продукту, що особливо важливо при отриманні багатоконпонентних матеріалів. Зокрема, ріст вмісту гліцину при

синтезі методом ЗГА нікелевого фериту викликає зменшення пористості та збільшення густини кінцевого продукту, що пояснюється авторами [337] ростом температури синтезу.

Водночас авторами роботи [338], якими спостерігалось зменшення розмірів частинок шпінелі NiFe_2O_4 в діапазоні 30-5 нм при збільшенні молярного вмісту поліакрилової кислоти при одночасному підвищенні ступеня кристалічності частинок при зміні величини їх питомої площі поверхні в діапазоні 20–55 $\text{м}^2/\text{г}$, в цьому випадку при збільшенні молярного вмісту комплексоутворювача та ріст теплового виходу реакції автогоріння не призводить до росту розміру часток нікелевого фериту чи зменшення величини їх питомої площі поверхні.

В якості пояснення можна використати наступну модель – зменшення вмісту хелатоутворювача веде до зменшення середньої відстані між катіонами нікелю та феруму, що веде до зростання ймовірності нуклеації фази фериту з появою багатьох центрів росту з наступною коалесценцією дрібних зародків і формуванням відносно великих частинок з відносно меншою питомою площею поверхні. Водночас, при збільшенні відсоткового вмісту комплексоутворювача ця ймовірність зменшується і формуються дрібніші частинки. Базуючись на цих прикладах, можна зробити проміжний висновок про те, що метод ЗГА відкриває додаткові фактори впливу на структурно-морфологічні та електрофізичні характеристики складних оксидних матеріалів.

Додатковою перевагою може вважатися низька технологічна вартість самого процесу синтезу, хоча він і передбачає застосування відносно високої вартості вихідних речовин. Широкий розкид частинок, синтезованих методом ЗГА за розмірами, та їх форма сприяє процесам когезії та агломерації. Впровадження дрібних частинок по порах, утворених між відносно більшими частинками, підвищує щільність упаковки та різко зменшує пористість матеріалу. Таким чином, при близьких характеристиках умов синтезу можна отримати матеріали з суттєвою різницею в морфологічних характеристиках.

Окремий вклад вносять такі фактори як форма частинок та присутність поверхневих неоднорідностей – щільність упаковки буде зменшуватися при відхиленні частинок від сферичної форми. Нерівноважність та короткотривалість процесу синтезу сприяє формуванню різко асиметричних частинок, що відрізняє метод ЗГА від, зокрема, гідротермального, який дозволяє отримати симетричні частинки (призматичні, сферичні, ламелярні).

Додатковим аспектом є взаємодія частинок із розчинником (в більшості випадків водою), тип якого визначає величину змочування та силу взаємодії, яка виникає внаслідок наявності в міжчастинковому просторі плівки рідини.

Ступінь агломерації частинок та їх розмір визначатиме електричні властивості матеріалу, які, таким чином можна контролювати змінюючи тип органічного хелатоутворювача, варіюючи кисневий баланс та значення рН реакційного середовища. У більшості випадків обов'язковою умовою протоколу синтезу є доведення величини рН реакційного середовища до значення в діапазоні 6-7 [339, 340], що не пояснюється в цих роботах проте може бути легко інтерпретовано в рамках теорії часткового заряду, застосованої в попередньому розділі для опису процесу нуклеації фази складних оксидів в рідинному середовищі як результат взаємодії гідрокомплексів з різним типом організації, який і є функцією величини рН середовища.

Реакцію утворення метал-органічного комплексу можна описати наступним чином: $M + nR = MR_n$, де M – іон металу, R – ліганд, n – стехіометричний коефіцієнт. В цьому випадку константа рівноваги реакції записується як: $K = \frac{[MR_n]}{[M][R]^n}$. Очевидно, що формування комплексів впливатиме на оптичні спектри пропускання. Було здійснено оптично-спектроскопічні дослідження сумішей водних розчинів нітрату заліза (0,001 М) і лимонної кислоти (0,001 М) для різних значень величини b , що визначала молярне відношення вмістів лимонної кислоти і заліза (рис.7.16, а). Значення рН суміші підтримувалося на рівні $7 \pm 0,1$ за допомогою розчину аміаку. Відомо [341], що у водних розчинах відбувається депротонізація молекул лимонної кислоти з формуванням цитрат-аніонів $(H_{3-h}L)^{-h}$ ($h=1, 2, 3, L-$

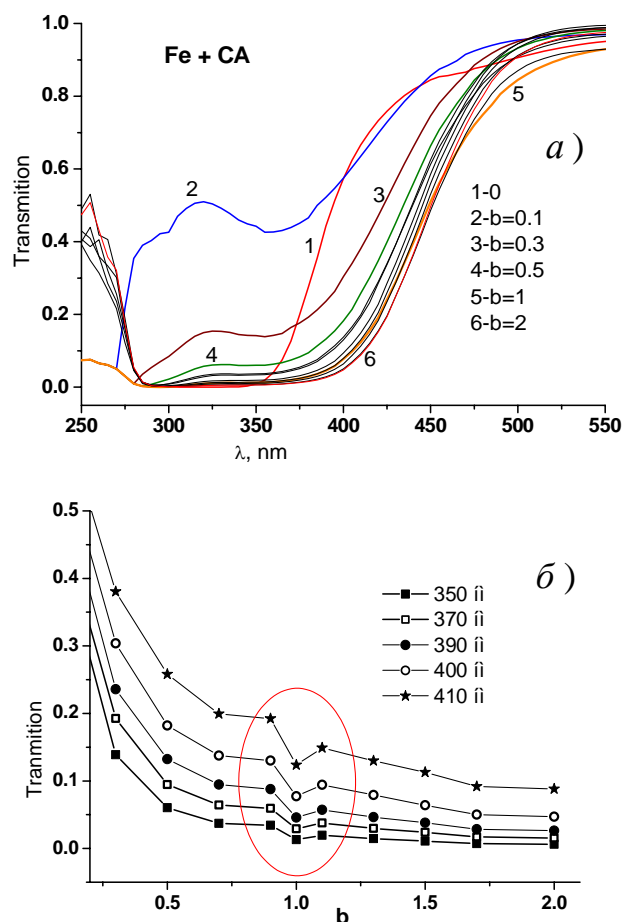


Рис. 7.16. Оптичні спектри пропускання водних розчинів нітрату заліза і лимонної кислоти (а) та залежність коефіцієнта пропускання цієї суміші від відношення вмістів лимонної кислоти і заліза b (б)

лимонна кислота). Базуючись на літературних даних, можна стверджувати, що за використаних експериментальних умов можна очікувати повну дисоціацію лимонної кислоти, тобто в реакційному середовищі переважатимуть йони L^{-3} .

Встановлено, що основні зміни коефіцієнта пропускання та оптичної густини розчину фіксуються в спектральному діапазоні 250-550 нм. Аналіз спектрів показав, що в широкому діапазоні довжин хвиль спостерігається ріст оптичної густини для молярного співвідношення між лимонною кислотою та заліза близького до одиниці (рис.7.16, б). Отримані результати корелюють з даними роботи [342], авторами якої спектроскопічними методами досліджувалася ймовірність формування комплексів цитрату заліза при різних молярних концентраціях компонент (йонів фериту та цитрат аніонів) $[FeL]^0$ та $[Fe_2L_2]^0$ (рис.7.18). Збільшення параметру b викликає ріст ймовірності формування FeL_2 .

Можна стверджувати, що для діапазону $pH=6-7$ за умови повної дисоціації лимонної кислоти високоїмовірним є формування моноядерного гідрокомплексу цитрату заліза, що передбачає ріст оптичної густини розчину при рівності молярних вмістів компонент.

Аналогічні дослідження було зроблено для випадку утворення комплексів цитрату нікелю. Спектри поглинання суміші водних розчинів нітрату нікелю і лимонної кислоти, як і в попередньому випадку при зростанні молярного вмісту лимонної кислоти в суміші демонструють зміни в діапазоні

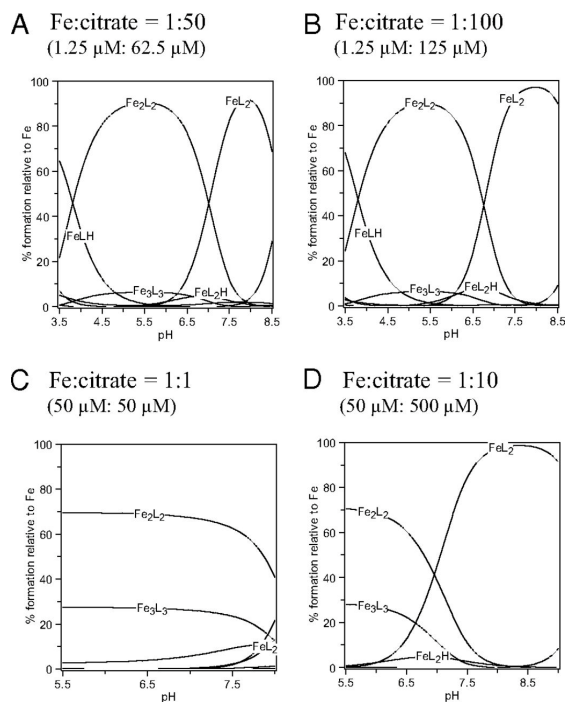


Рис. 7.17. Залежності ймовірності утворення комплексів цитрату заліза для різних молярних відношень між Fe^{3+} та $(H_2L)^{-1}$ як функції pH реакційного середовища [342]

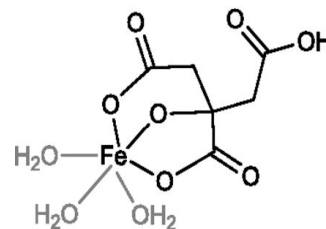


Рис. 7.18. Просторова організація тридентатного гідрокомплексу цитрату

довжин хвиль 250-550 нм (рис.7.19, а). Залежність коефіцієнта пропускання цієї суміші від параметру b володіє мінімумом при значеннях молярного співвідношення між цитрат-йонами та Fe^{3+} в діапазоні 1,0-1,5 (рис.7.19, б). Таким чином ймовірним є формування комплексу типу $[NiL]^-$ та $[Ni_2L_3]^{5-}$. Аналіз умов утворення комплексів нікелю та лимонної кислоти, зроблений авторами [343] стверджує, що для застосованого діапазону значень рН у водному середовищі повинні домінувати комплекси $[NiL]^-$ з можливою присутністю $[NiL_2]^{4-}$, що підтверджує адекватність застосованої методики.

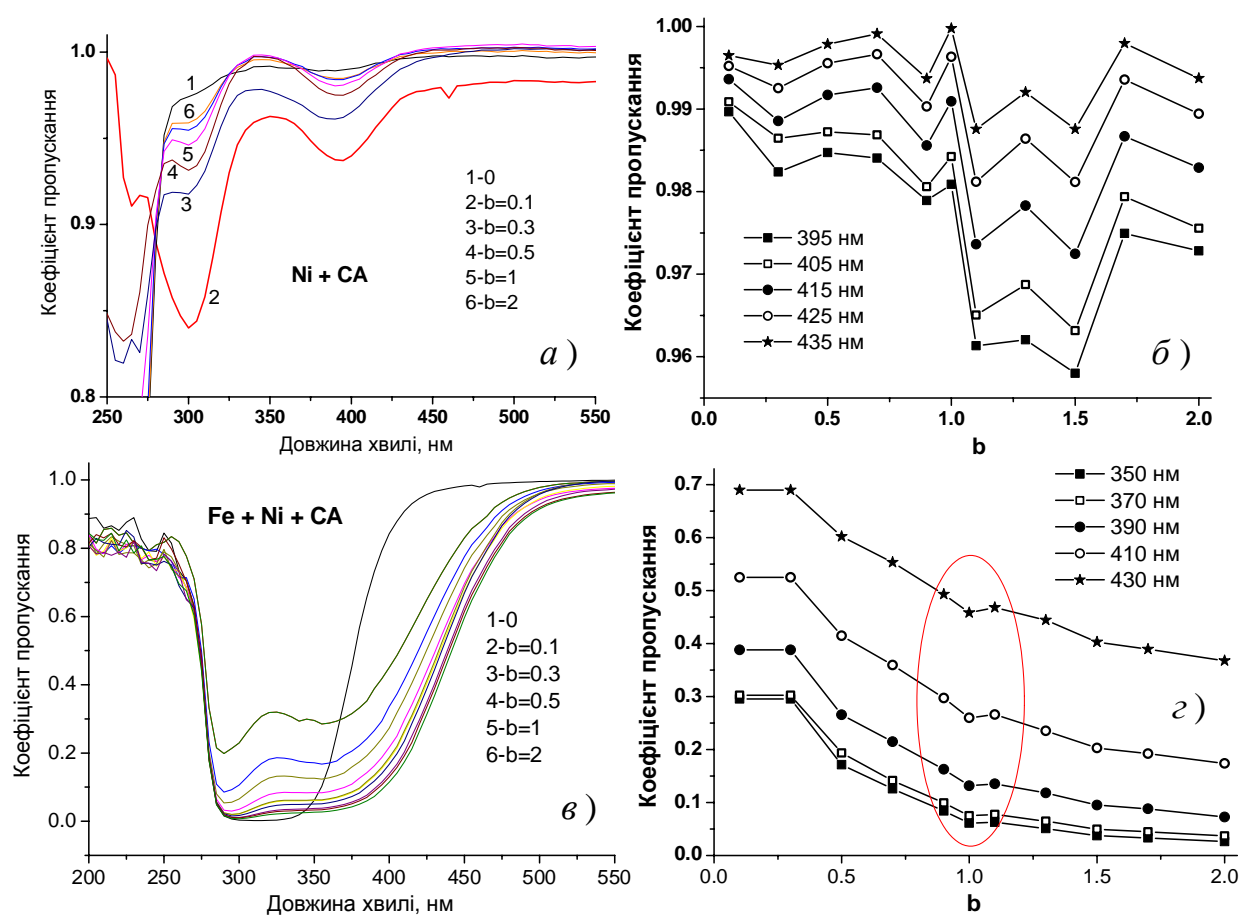


Рис. 7.19. Оптичні спектри пропускання водних розчинів нітрату нікелю і лимонної кислоти (а) та суміші розчинів нітратів заліза, нікелю (0,001М) і лимонної кислоти (в) та залежність коефіцієнта пропускання від параметру b (б, г)

Додатково було виконано аналіз перебігу комплексоутворення за умови одночасної присутності в реакційному середовищі іонів заліза та нікелю (молярне співвідношення 2:1) за умови зміни молярного вмісту розчину лимонної кислоти. Спектри пропускання суміші отримані для цього випадку наведено (на рис.7.19, в,г). Можна стверджувати, що основну роль відіграє

саме комплексоутворення за участі феруму та цитрат-аніонів з формуванням частинок типу $[\text{FeL}]^0$.

Синтез нікелевого фериту та композитів NiFe_2O_4 / відновлений оксид графену методом золь-гель автогоріння

В якості прекурсорів для синтезу використовували аналітично чисті нітрати $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та хелатоутворювачі. У процесі синтезу використовували три різні типи комплексантів: гліцин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, позначався як G), лимонну кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, позначалася як CA) і сечовину ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, позначалася як U). Суміш розчинів нітратів металів готували шляхом їх розчинення в деіонізованій воді при молярному співвідношенні Ni / Fe 1:2, який додавався до водного розчину органічної речовини у молярному співвідношенні 1:1 (катиони / органічна речовина). Отримані розчини витримували на магнітній мішалці до 65-70°C при безперервному перемішуванні для випаровування надлишку води. Після утворення високов'язкого колоїдного розчину процедуру висушування продовжували до утворення гелю. Гель поміщували у піч, попередньо нагріту до 300°C, і нагрівали до самостійного загорання. Композитні матеріали шпінель / відновлений оксид графену отримували шляхом сумісного синтезу. В якості рідинного середовища використовувався колоїдний водний розчин оксиду графену, в який вводили розчини солей металів і комплексантів у експериментальних умовах, аналогічних до синтезу оксиду без вуглецевої компоненти. Масове відношення оксидної та вуглецевої компонент становило 1:0,5 в усіх випадках. Колоїдний розчин оксиду графену готували за протоколом Маркано-Тоура [344]. До всіх отриманих матеріалів застосовували додаткові процедури відпалу при 300, 400, 500, 600 і 900°C. Синтезовані зразки були марковані за типом використовуваного паливного агента: (G), (CA) і (U) для гліцину, лимонної кислоти і систем на основі сечовини відповідно.

Фазовий склад і структуру отриманих матеріалів аналізували методом рентгеноструктурного аналізу (випромінювання Cu K_α). Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) розраховували за формулою Шерера.

Рентгенодифрактограми всіх шести систем матеріалів NiFe_2O_4 та $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, синтезованих шляхом автогоріння за участі різних комплексантів представлено на рис. 7.21.

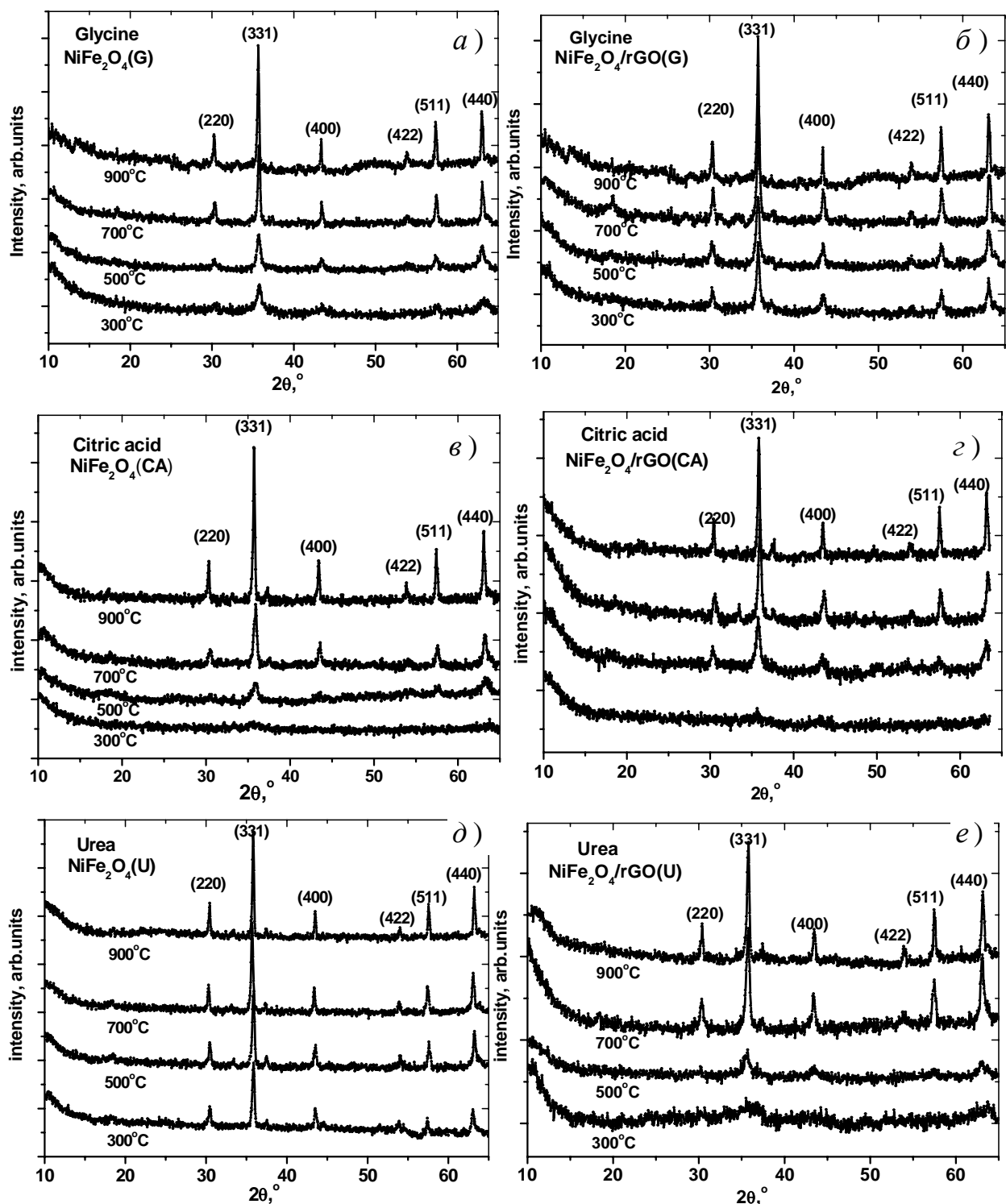


Рис. 7.21. Рентгенівські дифрактограми матеріалів NiFe_2O_4 і $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманих методом золь-гель автогоріння з використанням гліцину (а,б), лимонної кислоти (в,г) і сечовини (д, е) після відпалу при 300, 500, 700 і 900°C

Характерні рефлекси NiFe_2O_4 (JCPDS 22-1086) спостерігаються в структурах матеріалів, синтезованих на основі гліцину вже після відпалу при 300°C. Водночас при використанні лимонної кислоти як хелатуючого агента спостерігається відносно нижчий ступінь кристалічності отриманих матеріалів,

що фіксується як уширення всіх рефлексів шпінельної фази. NiFe_2O_4 (CA) і $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (CA) аморфні після термічної обробки при 300°C . Після відпалу при 300°C порошок $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{U})$ кристалізується, а $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (U) перебуває в стані близькому до аморфного навіть після відпалу при 500°C . rGO-вмісні композитні матеріали, синтезовані з використанням гліцину і лимонної кислоти, володіють загальною тенденцією до відносно вищого ступеня кристалічності порівняно з чистими шпінелями, отриманими при тих же температурах (рис.7.22, а, б). Однак ця закономірність порушується для матеріалів на основі сечовини, для яких оксидна компонента композиту $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (U) характеризується відносно меншими середніми розмірами частинок (рис.7.22, в). Для систем на основі гліцину і лимонної кислоти швидкість зростання середнього розміру зерна зі збільшенням температури відпалу є відносно більшою для чистих шпінельних матеріалів.

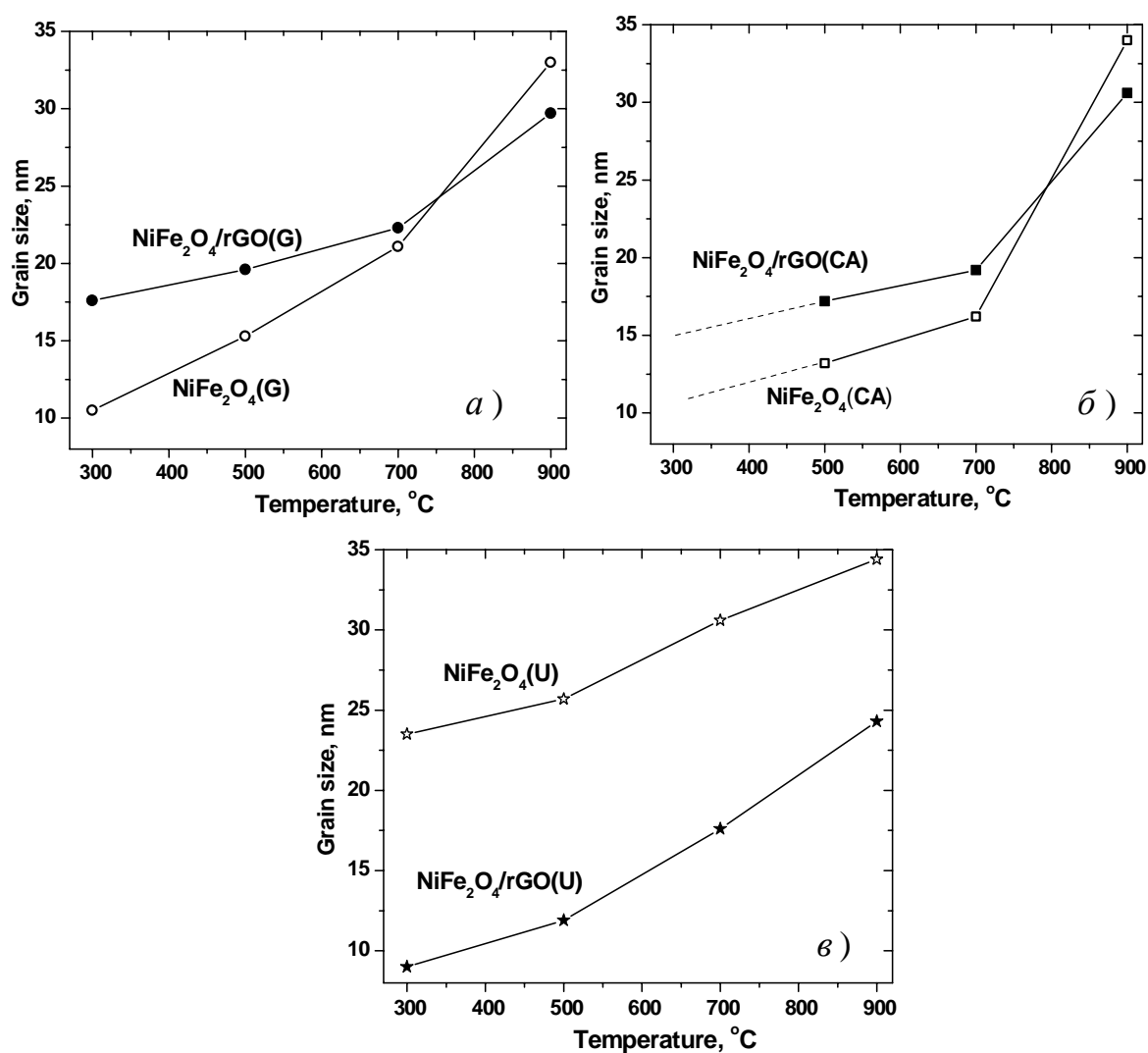


Рис.. 7.22. Зміна середнього розміру кристаліта у залежності від температури відпалу для NiFe_2O_4 і $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманих з використанням комплексантів (а) гліцину, (б) лимонної кислоти і (в) сечовини

Дослідження морології отриманих систем методом низькотемпературної (77 К) адсорбції азоту показали, що всі матеріали характеризуються мезопористою будовою, про що свідчить характерний вигляд ізотерм адсорбції-десорбції (рис.7.23, а, б). Розраховані з використання DFT-підходу розподіли пор за розмірами для зразків нікелефого фериту без графенової компоненти є немонотонними з присутністю як мінімум двох локальних максимумів в околі 2 та 3 нм з наступним зменшенням об'єму пор з ростом їх діаметру (рис.7.23, в). Очевидно, що тут йдеться про міжчастинкові пори. Максимальною пористістю володіє матеріал, синтезований зі застосуванням сечовини, для якого температура екзотермічної реакції була мінімальною.

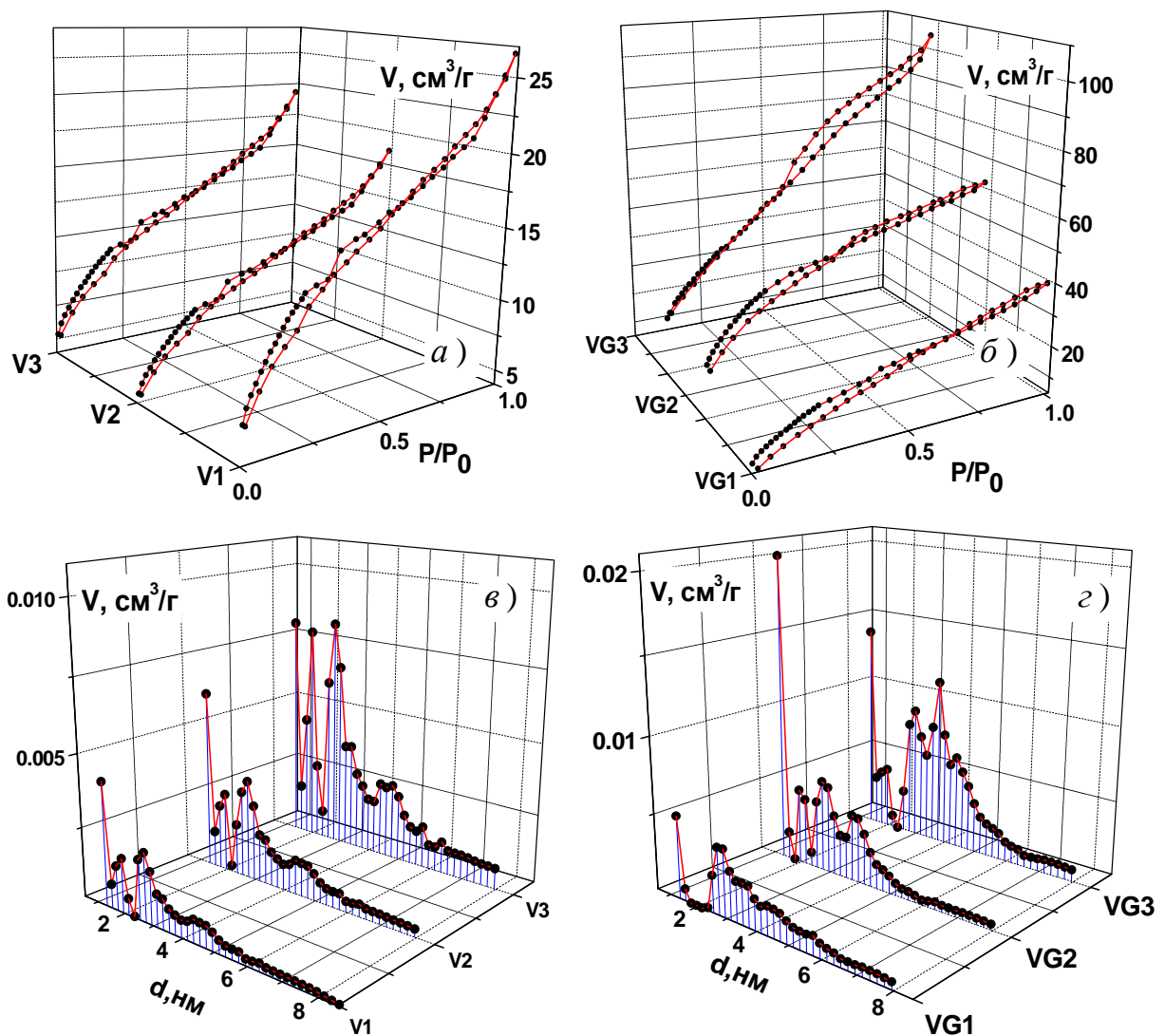


Рис.7.23. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (а, б) та розраховані на їх основі розподіли пор за розмірами (в, г) для систем NiFe_2O_4 і $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, відпалених при температурі 300°C , синтезованих методом ЗГА з використанням гліцину, (V1, VG1) лимонної кислоти (V2, VG2) і сечовини (V3, VG3), відповідно (тут матеріали без та з вуглецевою складовою позначені як V та VG)

Серед матеріалів з присутністю графенової складової максимальним об'ємом пор та, відповідно, максимальною питомою площею поверхні ($136 \text{ м}^2/\text{г}$) володіє також зразок $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (U). Для цього випадку розподіл пор за розмірами продовжує володіти максимумом при 3 нм, проте з'являється складова мікропор, зумовлена присутністю фрагментів пакетів відновленого оксиду графену. Аналогічні зміни присутні і на розподілах, отриманих для систем $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (G) та $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (CA). Водночас спостерігаються значні відмінності у значеннях величин питомої площі поверхні – для композитних матеріалів, отриманих з використанням гліцину та лимонної кислоти вони складають близько 60 та $15 \text{ м}^2/\text{г}$ відповідно. Найімовірнішими причинами можна вважати заповнення відносно великих міжчастинкових порожнин вуглецевими фрагментами, що викликати збільшення щільності матеріалу.

Загалом, можна стверджувати про існування кореляції між величинами питомої площі поверхні композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, відпалених при температурі 300°C від питомої теплоти згоряння комплексоутворювача – гліцину, лимонної кислоти і сечовини (рис.7.24).

Месбауерівські спектри синтезованих зразків отримувалися при кімнатній температурі в геометрії пропускання в режимі постійного прискорення поглинача, активність джерела випромінювання (^{57}Co в матриці Cr) становила $11,7 \times 10^7$ Кю. Калібрування ізомерного зсуву проводилося відносно $\alpha\text{-Fe}$. Роздільна здатність методу становила близько $0,01 \text{ мм/с}$ на канал. Отримані спектри для ультрадисперсних систем NiFe_2O_4 і $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, а також результати їх апроксимації суперпозицією секстетних та дулетних компонент наведено на рис. 7.25.

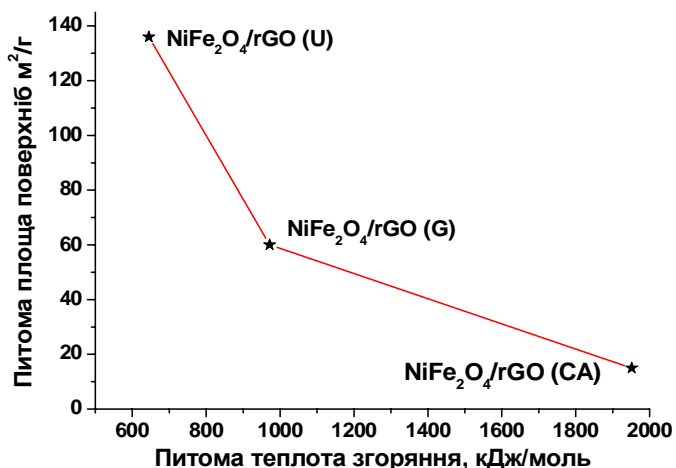


Рис. 7.24. Питома площа поверхні композитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ відпалених при температурі 300°C синтезованих методом ЗГА з використанням гліцину, лимонної кислоти і сечовини як функція питомої теплоти згоряння комплексоутворювача

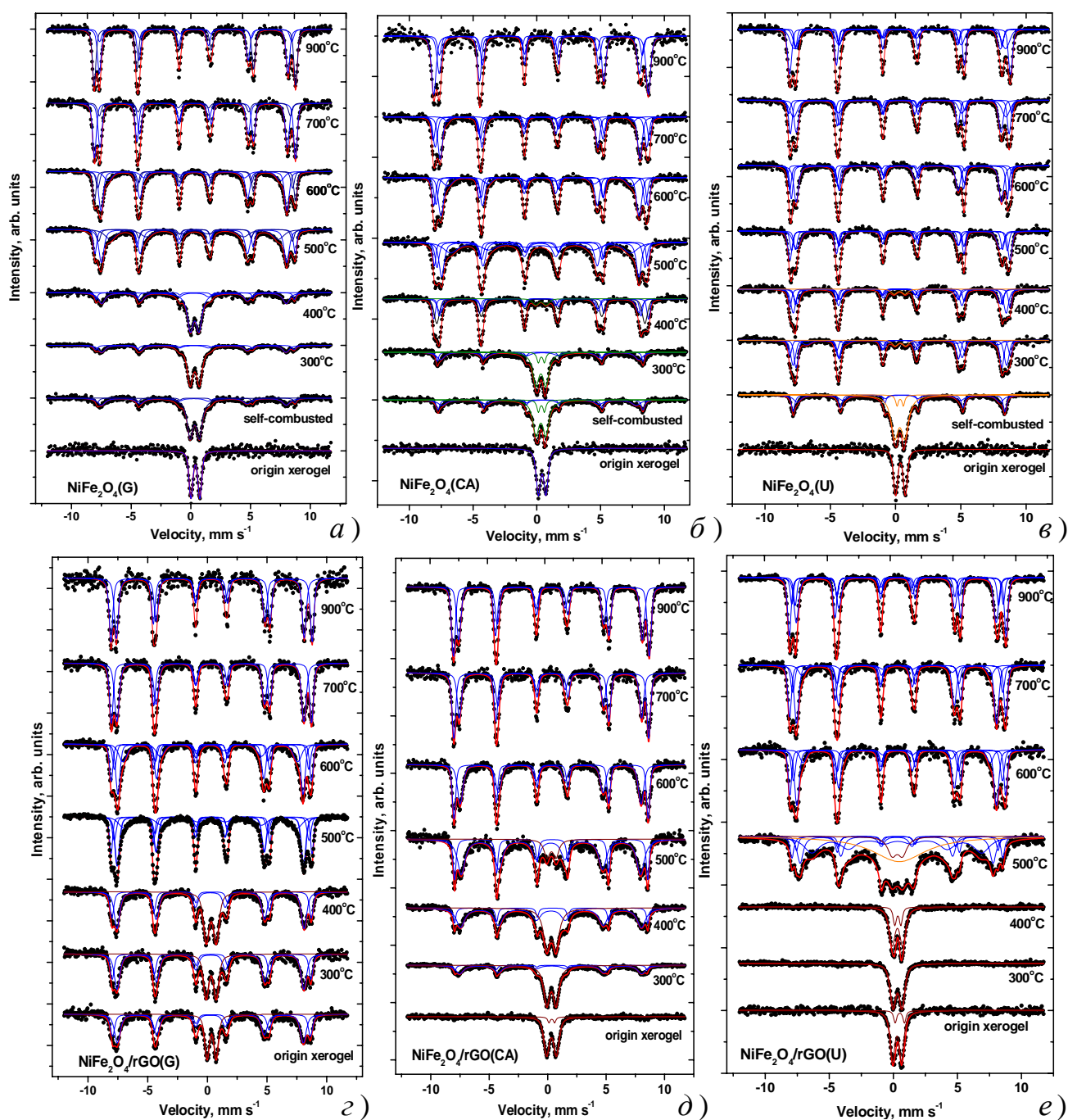


Рис. 7.25. Месбауєрівські спектри систем NiFe_2O_4 і $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманих методом ЗГА з використанням гліцину (а,б), лимонної кислоти (в,г) і сечовини (д, е)

Процедура фітування для кожного спектру дозволила визначити параметри надтонких взаємодій (ефективне магнітне поле на ядрі H , ізомерний зсув δ , квадрупольне розщеплення Δ , ширина лінії ω , інтегральна інтенсивність S) (таблиці 10, 11, 12).

Таблиця 10. Параметри месбауерівських спектрів систем NiFe₂O₄(G)
та NiFe₂O₄ rGO (G)

Умови	Позиції	I _s , мм/с	Q _s , мм/с	H, кЕ	S, %	G, мм/с
NiFe₂O₄(G)						
Ксерогель	D	0.44	0.61	–	100	0.42
300	D	0.32	0.84	–	25.4	0.53
	A	0.37	-0.02	517	24.7	0.38
	B	0.26	-0,01	486	49.9	0.55
400	D	0.33	0.	–	30.1	0.58
	A	0.36	-0.02	518	23.1	0.37
	B	0.26	0.01	487	46.8	0.53
500	A1	0.36	-0.01	523	21.0	0.31
	A2	0.36	0.00	507	16.8	0.39
	B1	0.25	0.02	485	40.3	0.45
	B2	0.30	-0.08	449	22.0	1.08
600	A1	0.35	-0.03	521	22.1	0.34
	A2	0.36	-0.01	506	16.3	0.37
	B1	0.25	0.02	482	36.9	0.42
	B2	0.26	-0.04	455	24.6	0.81
700	A	0.36	-0.03	521	44.4	0.36
	B	0.25	0.01	487	55.6	0.36
900	A	0.36	-0.01	524	48.8	0.35
	B	0.25	-0.02	489	51.2	0.40
NiFe₂O₄ / rGO (G)						
Ксерогель	D1	0,36	0,76	–	25,7	0,46
	A	0,36	-0,02	515	26,9	42,5
	B	0,25	-0,01	484	47,4	0,58
300	D	0,32	0,84	–	25,4	0,53
	A	0,37	-0,03	517	24,7	0,38
	B	0,26	-0,01	486	49,9	0,55
400	D	0,33	0,82	–	30,1	0,58
	A	0,36	-0,02	518	23,1	0,37
	B	0,26	0,01	487	46,8	0,53
500	A1	0,36	-0,01	523	21,0	0,31
	A2	0,36	-0,01	507	16,8	0,39
	B1	0,25	0,02	485	40,3	0,45
	B2	0,30	-0,07	449	22,0	1,08
600	A1	0,35	-0,03	521	22,1	0,34
	A2	0,36	-0,01	505,7	16,3	0,37
	B1	0,25	0,03	482	36,9	0,42
	B2	0,26	-0,05	455	24,6	0,81
700	A	0,36	-0,03	521	44,4	0,36
	B	0,25	0,01	487	55,6	0,47
900	A	0,36	-0,01	524	48,8	0,35
	B	0,25	-0,02	489	51,2	0,39

Таблиця 11. Параметри месбауерівських спектрів NiFe₂O₄(CA) та NiFe₂O₄/ rGO (CA)

Умови	Позиції	I _s , мм/с	Q _s , мм/с	H, кЕ	S, %	G, мм/с
NiFe₂O₄(CA)						
Ксерогель	D	0,42	0,59	–	100	0,40
300	D1	0,32	0,78	–	46,6	0,57
	D2	0,36	0,47	–	7,2	0,27
	A	0,34	-0,22	483	32,2	0,73
	B	0,36	-0,18	501	13,4	0,24
400	D	0,32	0,81		5,0	0,55
	A1	0,36	-0,04	522	18,8	0,30
	A2	0,34	-0,05	506	37,1	0,48
	B1	0,25	0,02	491	15,9	0,29
	B2	0,25	-0,05	484	23,1	0,54
500	A1	0,36	-0,04	520	13,9	0,26
	A2	0,37	-0,07	506	20,6	0,38
	B1	0,26	0,01	480	35,9	0,47
	B2	0,31	-0,01	459	29,7	0,81
600	A1	0,34	-0,04	521	21,6	0,35
	A2	0,36	-0,11	510	22,0	0,37
	B1	0,25	0,01	482	40,6	0,49
	B2	0,27	-0,11	448	15,8	0,86
700	A1	0,36	-0,01	526	19,0	0,32
	A2	0,36	-0,05	515	30,4	0,39
	B1	0,25	0,01	487	44,7	0,42
	B2	0,30	-0,05	453	5,8	0,42
900	A1	0,36	-0,04	523	52	0,42
	B1	0,23	0,09	494	14,2	0,34
	B2	0,25	-0,09	488	33,7	0,42
NiFe₂O₄ / rGO (CA)						
Ксерогель	D1	0,33	0,83	–	91,0	0,46
	D2	0,39	0,57	–	9,0	0,35
300	D1	0,32	0,81	–	62,2	0,58
	A	0,39	-0,04	506	10,0	0,35
	B	0,29	-0,02	475	27,8	0,84
400	D	0,32	0,79		33,0	0,70
	A1	0,36	-0,13	513	13,1	0,26
	B2	0,27	0,01	480	53,9	0,87
500	D	0,32	0,78	–	9,9	0,58
	A	0,35	-0,12	513	26,8	0,28
	B	0,27	0,02	476	62,7	0,77
600	A	0,35	-0,12	516	45,7	0,33
	B	0,26	0,01	480	54,3	0,55
700	A	0,36	-0,10	518	55,6	0,36
	B	0,25	-0,02	484	44,4	0,42
900	A1	0,35	-0,07	520	54,1	0,39
	B1	0,25	0,01	488	45,9	0,43

Таблиця 12. Параметри месбауерівських спектрів NiFe₂O₄(U) та NiFe₂O₄/ rGO (U)

Умови	Позиції	I _s , мм/с	Q _s , мм/с	H, кЕ	S, %	G, мм/с
NiFe₂O₄(U)						
Ксерогель	D	0,40	0,53	–	100	0,42
300	D	0,31	0,85	–	4,7	0,54
	A1	0,36	-0,03	523	17,9	0,27
	A2	0,34	-0,04	506	37,4	0,44
	B1	0,24	0,04	492	14,7	0,26
	B2	0,26	-0,05	484	25,4	0,48
400	D	0,34	0,78	–	2,0	0,38
	A1	0,31	-0,04	524	28,0	0,36
	A2	0,36	0,01	509	18,7	0,30
	B1	0,24	0,01	492	19,3	0,30
	B2	0,25	-0,02	486	32,0	0,59
500	A1	0,35	-0,02	523	31,3	0,36
	A2	0,38	-0,05	513	17,9	0,31
	B1	0,25	0,03	493	17,7	0,32
	B2	0,25	-0,05	485	33,1	0,63
600	A1	0,32	0,00	532	4,3	0,17
	A2	0,25	0,01	488	45,9	0,42
	B1	0,36	-0,03	524	21,0	0,28
	B2	0,36	-0,13	513	28,8	0,28
700	A1	0,35	0,03	530	9,5	0,27
	A2	0,23	0,01	487	32,8	0,33
	B1	0,36	-0,08	520	28,1	0,33
	B2	0,34	-0,03	505	29,5	0,69
900	A1	0,35	-0,02	525	36,7	0,37
	A2	0,24	0,02	491	10,6	0,27
	B1	0,33	-0,01	503	31,2	0,73
	B2	0,22	-0,03	486	21,3	0,48
NiFe₂O₄/ rGO (U)						
Ксерогель	D1	0,29	0,69	–	85,9	0,44
	D2	0,50	0,72	–	14,1	0,28
300	D	0,33	0,70	–	100	0,53
400	D1	0,32	0,81	–	79,5	0,55
	D2	0,35	0,47	–	20,5	0,30
500	D1	0,45	0,00	–	32,1	4,99
	D2	0,31	0,80	–	8,3	0,85
	A1	0,35	-0,07	511	9,0	0,34
	A2	0,32	0,01	489	5,2	0,30
	B1	0,26	-0,01	468	17,9	0,56
	B2	0,35	-0,07	511	9,0	0,34
600	A1	0,36	-0,02	523	25,1	0,31
	A2	0,36	-0,01	506	20,1	0,37
	B1	0,25	0,01	483	42,2	0,43
	B2	0,29	-0,07	453	12,6	0,56
700	A1	0,35	-0,02	524	30,1	0,34
	A2	0,36	-0,03	509	17,0	0,36
	B1	0,25	0,01	489	41,7	0,41
	B2	0,28	-0,11	456	11,1	0,63
900	A1	0,35	-0,01	525	34,7	0,32
	A2	0,36	-0,05	512	14,5	0,29
	B1	0,24	0,08	493	15,4	0,29
	B2	0,24	-0,04	484	35,4	0,42

Кількість парціальних компонент визначалася типом спектру (табл.10-12) Співвідношення сигнал / шум для всіх отриманих месбауерівських спектрів було вищим за 25, що дозволило досягнути точності розрахунку параметрів спектру на рівні не гіршому за 0,05 мм/с.

Додаткову інформацію було отримано на основі спектрів вихідних ксерогелів, аморфних з точки зору рентгеноструктурного аналізу. У месбауерівських спектрах всіх ксерогелів, крім вихідного зразка NiFe₂O₄/ rGO (G) можна виділити дублет з близькими параметрами (значення ізомерного зсуву в діапазоні 0,42-0,44 мм/с, величина квадрупольного розщеплення 0,58-0,62 мм/с). Крім того, спектри ксерогелю NiFe₂O₄/ rGO (G) характеризуються наявністю секстету з характерними параметрами (значення квадрупольного розщеплення близькі до нуля), які відповідають кубічним феримагнітним шпінелям. Після процедури автогоріння зразки без rGO мають близьку магнітну мікроструктуру незалежно від застосованого комплексоутворювача.

Відпал при 300°C викликає суттєві зміни у структурі. Згідно з рентгеноструктурними даними, відпалений при 300°C матеріал NiFe₂O₄ (G) є ультрадисперсною шпінеллю із середнім розміром частинок близько 10-11 нм (рис.7.25, а). Месбауерівські спектри цього зразка складаються з домінуючого дублету і слабо уширеної секстетної компоненти. Цей результат можна пояснити проявами явища суперпарамагнетизму для наявних в матеріалі феримагнітних монодомених кластерів, в яких відбуваються температурно-індуковані флуктуації магнітних моментів. Час релаксації флуктуації магнітних моментів кластерів τ_r розраховується як $\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right)$, де $\tau_0 \approx 10^{-9}-10^{-11}$ с, V - об'єм кластера, K - константа магнітної анізотропії, T - абсолютна температура. Кластер за результатами месбауерівської спектроскопії перебуватиме в парамагнітному стані при періоді коливань магнітного моменту, меншому за час життя збудженого стану ядра ⁵⁷Fe ($\tau_f = 141,8$ нс). Температурно-чутливий суперпарамагнітний перехід залежить від магнітної анізотропії та розміру частинки. Перехід відбувається при $T = T_B$, де T_B – характеристична температура блокування. У випадку NiFe₂O₄ (G), відпаленого при 300°C, перехід відбувається при температурі близько 295 К.

Водночас, варто зауважити, що зменшення температури блокування в ряді випадків, зокрема для наносистеми α -Fe₂O₃ - γ -Fe₂O₃ є наслідком сильної міжкластерної взаємодії та появою на границях розділу між окремими

кристалітами механічних напруг до 2-3 ГПа, що викликатиме зникнення магнітного впорядкування [345]. Величина константи ефективної анізотропії для ультрадисперсного NiFe_2O_4 при кімнатній температурі становить $(1,64 \pm 0,07) \cdot 10^4$ Дж/м³ [346]. Загалом спостерігається деяке збільшення величини K при зменшенні розмірів частинок у порівнянні з об'ємними зразками нікель-залізної шпінелі, де значення константи ефективної магнітної анізотропії становить близько $0,68 \cdot 10^4$ Дж/м³ [347].

Середній розмір частинок $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{G})$ після відпалу при 300°C становить близько 12 нм, що добре узгоджується з даними XRD. Дуже близька магнітна мікроструктура спостерігається для зразка $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{CA})$ після відпалу при 300°C, але згідно рентгеноструктурного аналізу цей зразок є рентгеноаморфним. Однією з причин такого результату є існування порогового значення величини області когерентного розсіювання, яку можна ідентифікувати рентгенодифракційним методом [348]. Можна стверджувати, що цей критичний розмір знаходиться в діапазоні 2-3 нм. У той же час зразок на основі карбаміду, отриманий при 300°C, характеризується високим ступенем кристалічності та присутністю фракції ультрадисперсних суперпарамагнітних частинок. Максимальною температурною стабільністю ультрадисперсних частинок зі структурою шпінелі характеризується система $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{G})$ – остаточний перехід до феримагнітного впорядкування відбувається в діапазоні температур 400-500°C (рис.7.25, а, г)

Аналіз параметрів парціальних складових месбауерівських спектрів (табл.10-12) дозволяє простежити еволюцію магнітної мікроструктури матеріалів, причому в ряді випадків спостерігаються певні розбіжності між результатами месбауерівської спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Зокрема, для випадку матеріалу $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{CA})$ в температурному інтервалі 400-900°C спостерігається компонента, яка відповідає йонам заліза в сильно-деформованому стані, про що свідчить величина квадрупольного розщеплення, яка зменшується в діапазоні -0,18– -0,07 мм/с.

На перший погляд, цю компоненту можна було б поставити у відповідність з фазою $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, проте більш імовірним є саме варіант з різко-дефектним оточенням, оскільки значення ефективних магнітних полів для цієї компоненти є меншими в порівнянні з характеристичними параметрами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ширина ліній компоненти передбачала б високу ступінь кристалічності цієї фази, водночас, на дифрактограмах матеріалу

$\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{CA})$. Варто наголосити на тому факті, що на дифрактограмах немає слідів чи навіть мотивів гексагональної структури гематиту (просторова група симетрії R-3c, ICDD # 33-0664) [349]. Водночас, для системи $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}(\text{CA})$ фази з таким типом магнітного впорядкування не виявлено. Магнітні властивості ультрадисперсних систем залежать від дефектів та стану поверхні, є чутливими до міжкластерної взаємодії та напруг на міжфазних границях, що якраз характерно для систем нанокластерів, отриманих в різко нерівноважних умовах методу ЗГА [350].

В цьому випадку стають можливими оборотні зміни магнітної мікроструктури матеріалів, що фіксуються методом месбауерівської спектроскопії як поява парамагнітної складової без зміни ширини ліній, що характерно для магнітних фазових переходів другого роду (суперпарамагнетизму). Таким чином, на магнітні властивості системи феримагнітних нанокластерів впливатимуть розмірні ефекти та кластерна організація.

Виходячи з складу вихідного золю, результатів рентгеноструктурного аналізу та даних рентгенофлуоресцентної рентгенівської спектроскопії всі отримані оксидні системи, а також оксидні компоненти композитів характеризуються складом $(\text{Fe})[\text{FeNi}]_2\text{O}_4$, причому похибка на вміст нікелю не перевищує 0,05 форм.од. За цих умов співвідношення між вмістом йонів заліза в тетра- та октапідгратках структури повинно бути близьким до 1. Експериментально встановлено (рис.7.26), що для систем $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{G})$ та $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{CA})$ відношення інтенсивностей компонент спектрів, що відповідають йонам заліза в тетра- (S_A) та окта- (S_B) підгратках структури шпінелі близьке до 1 і досягається тільки після відпалу при температурі 700-900°C.

Водночас, для системи $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{U})$ вже після відпалу при 300°C стехіометрія фази нікелевого фериту є близькою до $(\text{Fe})[\text{FeNi}]_2\text{O}_4$. В той же час, відпал при 600°C веде до значного магнітного розпорядкування, результати якого повністю не нівелюються відпалами при 700 та 900°C.

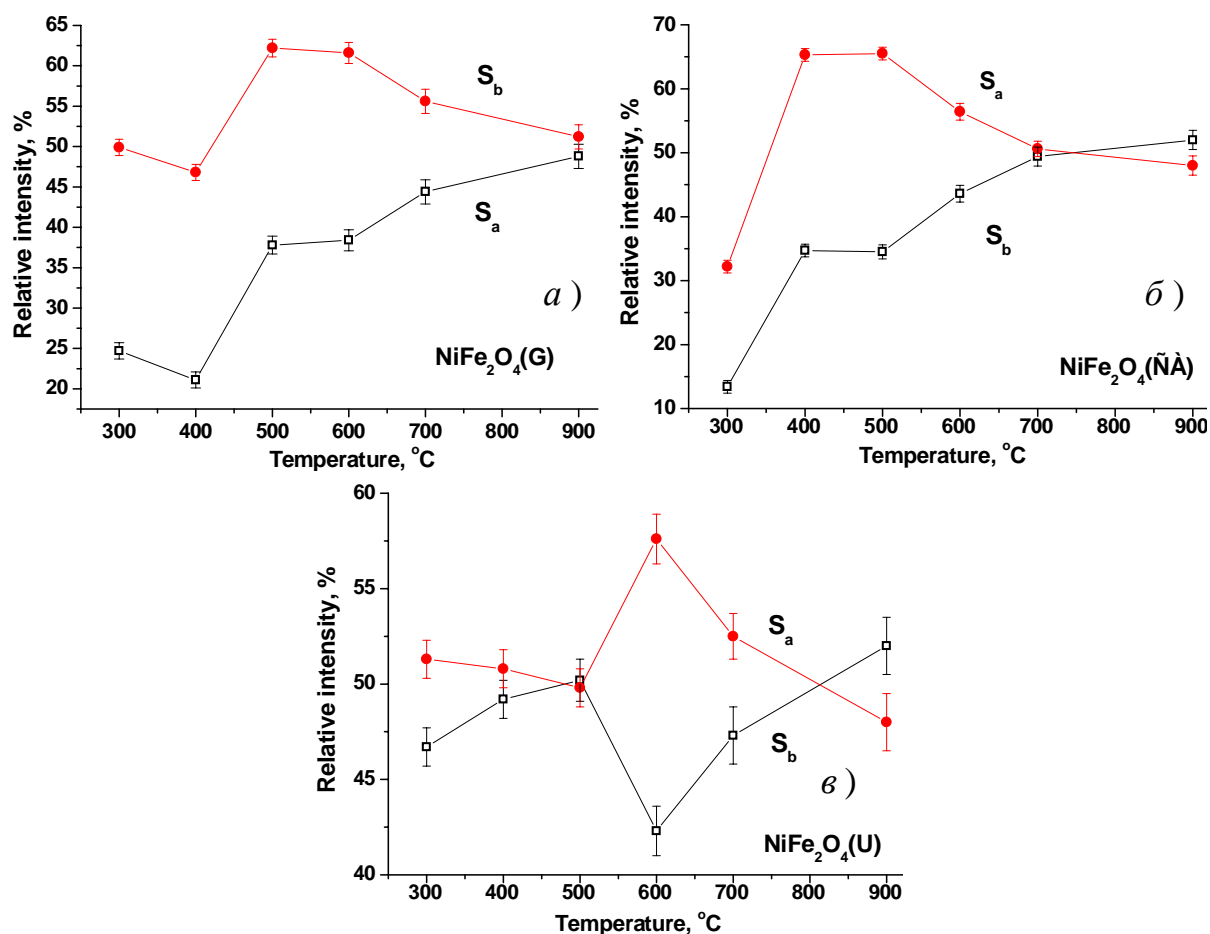
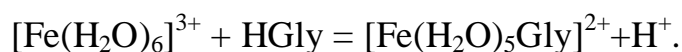


Рис. 7.26. Залежність інтегральних інтенсивностей компонент спектрів, відповідних йонам Fe^{3+} в тетра- (S_A) та окта- (S_B) підґратках структури шпінелі для систем $NiFe_2O_4(G)$ (а), $NiFe_2O_4(CA)$ (б) та $NiFe_2O_4(U)$ (в) від температури відпалу

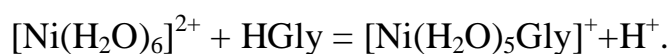
Наявність GO в золі при синтезі впливає на розмір частинок та еволюцію цього параметру в процесі відпалу. Для зразка $NiFe_2O_4/rGO(G)$ до температури відпалу 400 $^{\circ}C$ спостерігаються тільки незначні зміни в магнітній мікроструктурі. Перехід суперпарамагнітний – феримагнітний стан для зразків $NiFe_2O_4/rGO(CA)$ і $NiFe_2O_4/rGO(U)$ закінчується в діапазоні температур 500-600 $^{\circ}C$ (рис.7.25). Зразок $NiFe_2O_4/rGO(U)$, відпалений при 500 $^{\circ}C$, містить уширену дублетну складову, що відповідає присутності частинок у стані, що є проміжним між феримагнетиком і суперпарамагнетиком з можливою сильною диполь-дипольною міжкластерною взаємодією [327]. Ця складова месбауерівського спектру вказує на наявність ядер ^{57}Fe , для яких надтонке поле змінюється від нуля до рівня насичення. Відбувається тимчасове "зависання" флуктуацій магнітного моменту кластера. Магнітна диполь-дипольна взаємодія між частинками зумовлює часткове феримагнітне впорядкування при температурах, нижчих температури блокування [351].

Відмінності в структурних і магнітних властивостях отриманих матеріалів обумовлені особливостями властивостей комплексоутворювача. Можна ще раз виділити основні функції органічних компонентів золю. Перша - утворення металоорганічних комплексів з катіонами Ni і Fe, що призводить до збільшення їх розчинності, кращої гомогенізації реакційного середовища та запобігання неконтрольованого осадження оксидних кластерів при утворенні гелю. Інша – роль органічного палива в процесі автогоріння.

Можна зосередити увагу на наступних етапах синтезу оксидів зі структурою шпінелі методом золь-гель автогоріння: гідроліз солей металів і комплексоутворювача у водному середовищі, утворення металоорганічних комплексів у розчині, випаровування розчинників і утворення гелю, автогоріння та термообробка. Відомо [277], що гідроліз солей металу (Me) призводить до утворення гідрокомплексів $[Me(OH)_N]^{z+}$. Октаедрична координація (N = 6) переважає для катіонів Fe^{3+} і Ni^{2+} у водних розчинах [281]. Імовірність протолізу зростає при збільшенні рН відповідно до теорії часткового заряду [277]. Можна припустити, що протоліз починається при $pH > 3$, тому при даних умовах експерименту ($pH = 1,0$) очікується наявність тільки комплексів $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ і $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Тип утвореного комплексу ферум(III)-гліцин також залежить від рН, а комплекс $FeHGly^{3+}$ переважає для $pH < 1,8$ [352]. Утворення комплексу ферум(III)-гліцин можливе шляхом реакції між гідролізованими частинками заліза та гліцином:

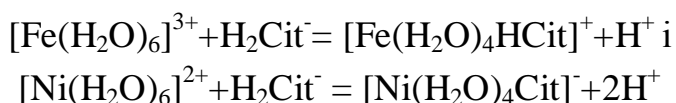


Утворення Ni-вмісних комплексів відбувається за аналогічним механізмом:



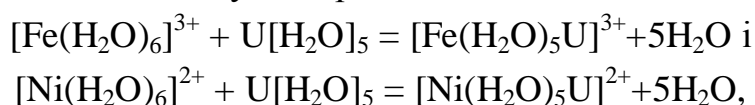
Можлива також заміна молекул води в координаційній сфері катіонів на аміногрупи молекул гліцину [353]. У наших експериментах молярне співвідношення між катіонами металів та гліцином становило 1:1. Утворення позитивно заряджених комплексів запобігає процесам зародкоутворення і осадження оксидно-гідроксидної фази при нормальних умовах і низьких концентраціях компонента. Утворення гелю, що відбувається при випаровуванні води, з підвищенням в'язкості реакційного середовища, полегшує змішування катіонів на молекулярному рівні. Металоорганічний ксерогель утворюється після повного видалення води з перетворенням гелю в пористу піну. Піна самозаймається при сушінні з отриманням фази $NiFe_2O_4$.

Аналогічний синтез проводять з використанням лимонної кислоти в якості органічного комплексоутворювача. Частинки H_2Cit^- переважають у водних розчинах при $\text{pH} = 1$ [354]. Наступні взаємодії відбуваються згідно реакції [341, 343]:



У цьому випадку відбувається процес хелатування між складними катіонами і лимонною кислотою.

Різницю в магнітних мікроструктурах $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{G})$ і $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{CA})$ після відпалу при 400°C можна пояснити різними значеннями стандартної ентальпії для випадку згоряння гліцину і лимонної кислоти – -972 і -1952 кДж/моль, відповідно [355]. Величина ентальпії горіння сечовини є найменшою – -645 кДж/моль [356]. На відміну від гліцину і лимонної кислоти, молекули сечовини у водному середовищі утворюють складну сольватовану структуру $\text{U}[\text{H}_2\text{O}]_5$, де молекули води утворюють два водневі зв'язки, спільні для H_2O та сечовини [357]. У цьому випадку взаємодія відбуваються відповідно до наступних реакцій:



при початковому значенні pH близько $3,0$. За цих умов зростає ймовірність протолізу з утворенням незаряджених метал-органічних гідрокомплексів $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{U}]^0$ і $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{U}]^0$ [277].

Випаровування води призводить до утворення гелю з утворенням перехідного ксерогелю при повній дегідратації. Структурні властивості отриманих високопористих матеріалів залежать від умов агрегації первинних оксидних наночастинок у фрактальні 3D-структури. Існують два найбільш ймовірних варіанти асоціації оксидних кластерів після дифузії через реакційне середовище необоротно або при кожному зіткненні (дифузійно-обмежена агрегація, DLCA) або з певною ймовірністю (реакційно-обмежена агрегація, RLCA) [358]. Взаємодія за механізмом DLCA відбувається при відсутності сили відштовхування у системі первинних частинок (метал-органічних гідрокомплексів) із залежністю швидкості агрегації від параметрів дифузійного руху окремих кластерів. Збільшення концентрації металорганічних комплексів на стадії золь-гель-перетворення в режимі DLCA призводить до утворення невеликих агрегатів по всьому об'ємі реакційного середовища.

Для режиму RLCA наявність сил відштовхування запобігає злипанню комплексів. В цих умовах у реакційному середовищі утворюються відносно відокремлені центри росту з отриманням більш компактного і більш щільного гелю [359]. Можна припустити, що різниця в структурних і магнітних властивостях матеріалу на основі сечовини обумовлена домінуванням агрегації RLCA-типу. Як результат, після процедури самозгорання для зразка $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{U})$ були отримані відносно великі розміри частинок оксидної фази (рис.7.25,в). Реалізація режиму DLCA для нуклеації $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{G})$ і $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{CA})$ призводить до відносно невеликих середніх розмірів частинок.

Присутність колоїдних частинок оксиду графену призводить до утворення нових центрів росту в реакційному середовищі, що зумовлює прискорення процесу агрегації матеріалів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}(\text{G})$ і $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}(\text{CA})$ зі збільшенням середніх розмірів частинок (рис.7.25, а, б). У той же час rGO частинки, утворені в процесі термічного відновлення, запобігають укрупненню частинок при високих температурах відпалу (900°C). Для системи на основі сечовини присутність колоїдних частинок оксиду графену призводить до зміни режиму агрегації комплексів з RLCA-типу на DLCA. В результаті для матеріалу $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}(\text{U})$ спостерігається зменшення середніх розмірів частинок.

7.3. Електрохімічні властивості нікелевих феритів та композитів NiFe_2O_4 / відновлений оксид графену, отриманих методом золь-гель автогоріння

Отримані методом ЗГА зі застосуванням різних комплексантів зразки нікелевих феритів та композитів NiFe_2O_4 /відновлений оксид графену тестувалися в якості електродних матеріалів для гібридних електрохімічних накопичувачів заряду. Використовувалася вже відпрацьована схема експерименту – електрод готувався впресовуванням суміші активний матеріал + струмопровідна добавка (масове співвідношення 85:15) в попередньо підготовлену (травлення в розчині HCl, промивка в деіонізованій воді, сушіння у вакуумі) нікелеву сітку. Для тестування електродних властивостей використовувалася триелектродна схема. Електродом порівняння був Ag/AgCl електрод, в якості протиелектрода використовувалася платинова фольга. Електролітом служив 6 М водний розчин KOH.

Потенціодинамічний аналіз зібраних таким чином електрохімічних систем проводився в потенціальному вікні 0,0-0,5 В при швидкостях сканування потенціалу 0,5-5,0 мВ/с. ЦВА криві, отримані для систем на основі ніке-

левого фериту, синтезованого методом ЗГА з застосуванням в якості комплексоутворювача гліцину, лимонної кислоти і сечовини представлено на рис.7.27, а-в.

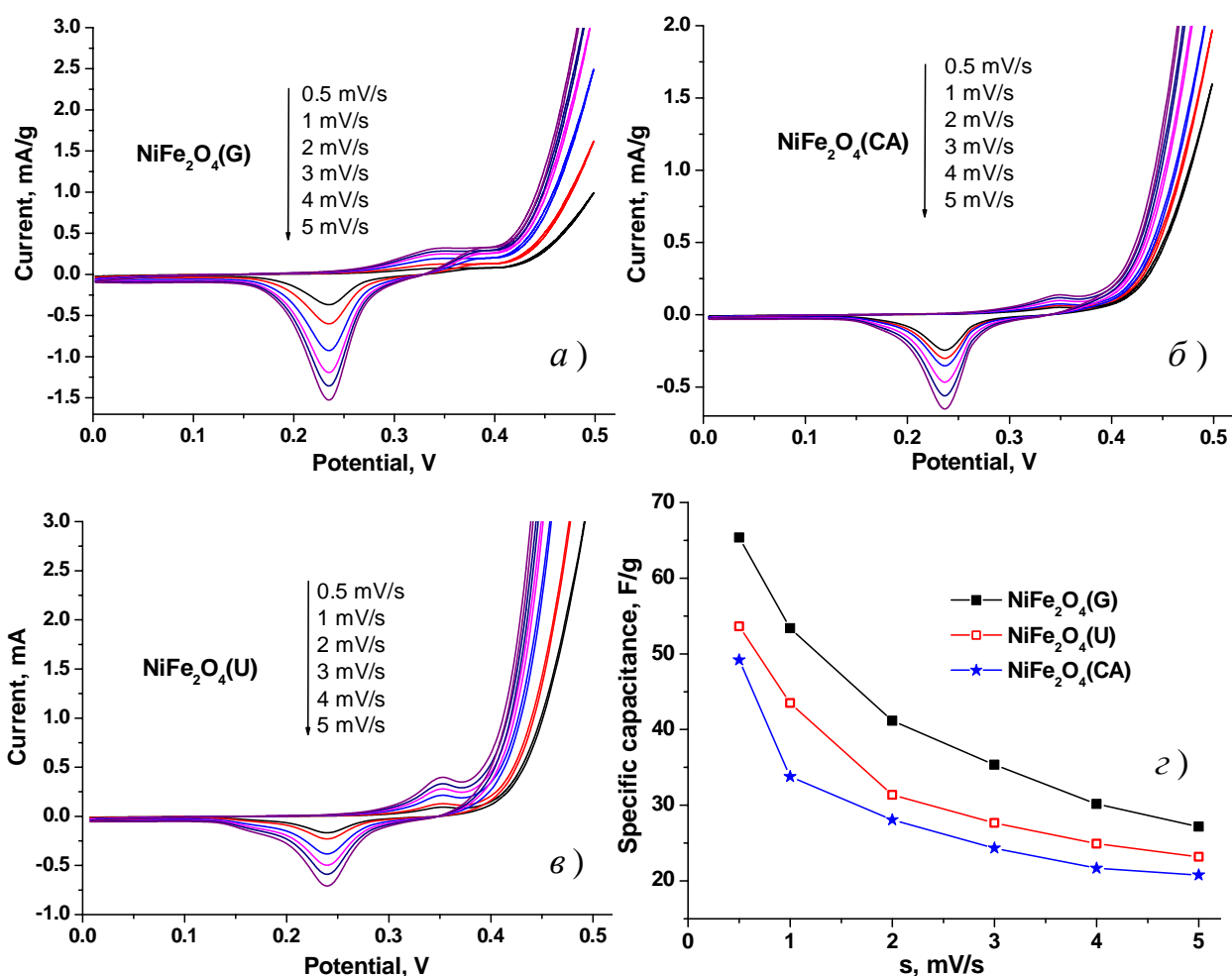


Рис. 7.27. Результати потенціодинамічного циклювання електродів на основі нікелевого фериту, синтезованого методом ЗГА зі застосуванням як комплексоутворювачів гліцину, лимонної кислоти і сечовини (а, б, в) та значення питомої ємності електродних матеріалів як функції швидкості сканування потенціалу (г).

На потенціодинамічних кривих всіх зразків в діапазоні потенціалів 0,22-0,24 В для анодної вітки та 0,32-0,36 В для катодної вітки спостерігаються редокс-піки. В усіх випадках інтегральна інтенсивність анодних піків є відносно вищою, що передбачає вищу ефективність процесів окиснення. Використовуючи методику, апорбовану в попередніх розділах роботи, розраховувалися значення питомої ємності (рис.7.27, г).

Встановлено, що для випадку систем без присутності графенової компоненти максимальне значення питомої ємності зафіксовано для

електрода на основі нікелевого фериту, отриманого методом ЗГА з використанням як комплексоутворювача гліцину (до 65 Ф/г при величині швидкості сканування потенціалу 0,5 мВ/с).

Як вже згадувалося, метод потенціодинамічного сканування дозволяє характеризувати електрохімічні чи адсорбційні процеси, та при малих швидкостях сканування потенціалу отримати інформацію про коефіцієнт дифузії редокс-активних частинок. У даному випадку застосовувалося модифіковане рівняння Рендлса-Шевчика $i_p = 0.4463s^{1/2} \frac{z^{1/2} n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} c_0 D^{1/2}$, де i_p – густина пікового струму, s – швидкість розгортки потенціалу, n – число електронів, F – число Фарадея, R – газова стала, T – абсолютна температура, c_0 – початкова концентрація. Знаходження коефіцієнту дифузії передбачає лінеаризацію пікових струмів як функції швидкості сканування потенціалу в степені 0,5.

Отримані з ЦВА-кривих експериментальні значення та апроксимаційні прямі наведено на рис.7.28. Розрахунки показують, що значення інтегрального коефіцієнту дифузії для електроду на основі нікелевого фериту, синтезованого за участі гліцину, становить $2.2 \cdot 10^{-13}$ см²/с, тоді як для випадку матеріалів, синтезованих за участі лимонної кислоти і сечовини ці значення становлять $2.2 \cdot 10^{-14}$ та $4,8 \cdot 10^{-14}$ см²/с, відповідно. В даному випадку різку відмінність в значеннях коефіцієнта дифузії не можна пояснити відмінностями в питомих площах поверхні основи електродного матеріалу, яка для всіх нікелевих феритів лежала в діапазоні 7-15 м². Можливими причинами є різна ступінь доступності йонів електроліту до поверхневих редокс-центрів (йони нікелю та заліза). В даному випадку, механізм окисно-відновної реакції буде подібним до схеми, побудованої для електрода

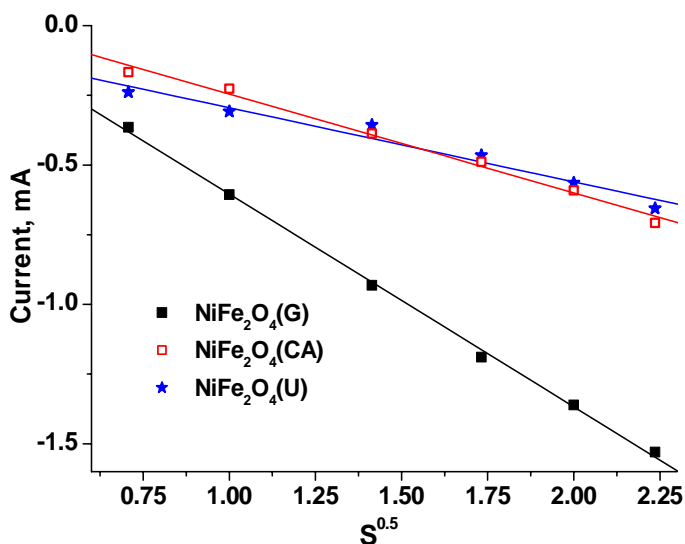


Рис. 7.28. Залежність максимального струму редокс-піків на анодних вітках ЦВА- кривих, отриманих для електродів на основі нікелевого фериту, синтезованого за участі гліцину, лимонної кислоти і сечовини від швидкості сканування потенціалу в степені 0,5

на основі оксиду молібдену. Таким чином наявність на поверхні електрода вуглецевих фрагментів – продуктів згорання органічної складової може мати, за умови відсутності омичного контакту між частинками оксиду та вуглецю. Незважаючи на відносно вищі значення об'єму пор це стає на заваді ефективному використанню їх поверхні. Збільшення температури реакції сприятиме формуванню такого контакту, що матиме позитивний вплив на електрохімічну активність. Для випадку матеріалу, отриманого з застосуванням як комплексоутворювача лимонної кислоти ріст температури передбачатиме зменшення поверхневих вуглець-вмісних фрагментів, проте водночас це буде вести до росту ймовірності спікання та коалесценції частинок. Ці міркування підтверджуються прямими спостереженнями поверхні отриманих оксидних систем методом скануючої електронної мікроскопії (використовувався скануючий електронний мікроскоп VEGA 3 TESCAN).

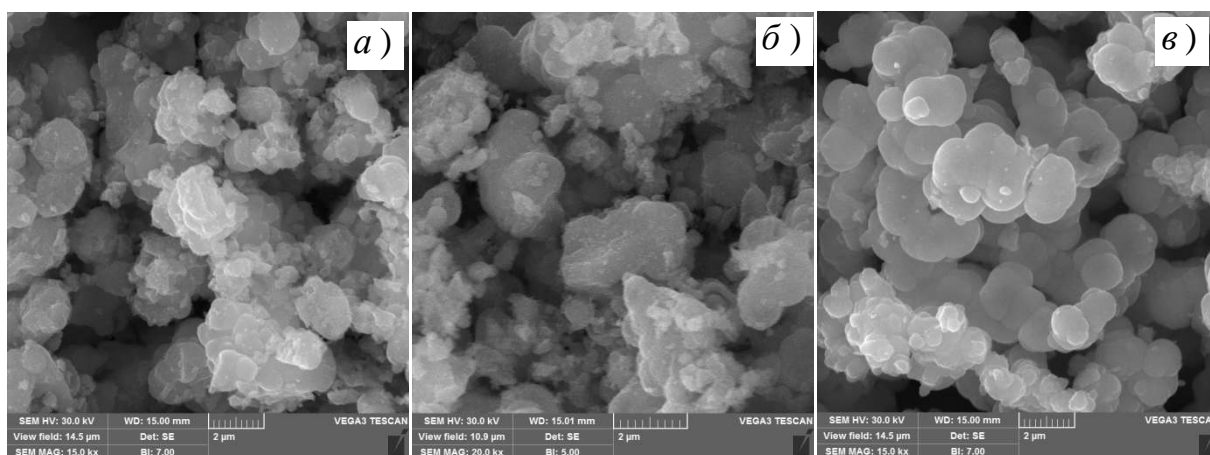


Рис. 7.29. SEM зображення частинок нікелевого фериту синтезованих методом ЗГА зі застосуванням в якості комплексоутворювача гліцину (а), лимонної кислоти (б) і сечовини (в) (всі матеріали були додатково відпалені при 300°C)

Всі матеріали, незалежно від виду хелатуючого агенту формуються агломератами з лінійними розмірами близько 1-2 мкм. При цьому системи, отримані з застосуванням гліцину та сечовини, складаються з частинок складної морфології з присутністю на поверхні фрагментів субмікронних розмірами, які можна поставити у відповідність продуктам реакції розкладу комплексоутворювача (рис.7.29, а, б). Водночас, матеріали отримані з застосуванням лимонної кислоти окрім порівняно більшого розміру час-

тинок, характеризуються відносно меншою присутністю таких фрагментів (рис. 7.29, в.).

Вивчення ємнісних характеристик композитів ферит нікелю / відновлений оксид графену відбувалося за аналогічним експериментальним протоколом. Результати циклічної вольтамперометрії, отримані для електродів сформованих на основі композитних систем нікелевий ферит / відновлений оксид графену представлено на рис.7.30, а-в.

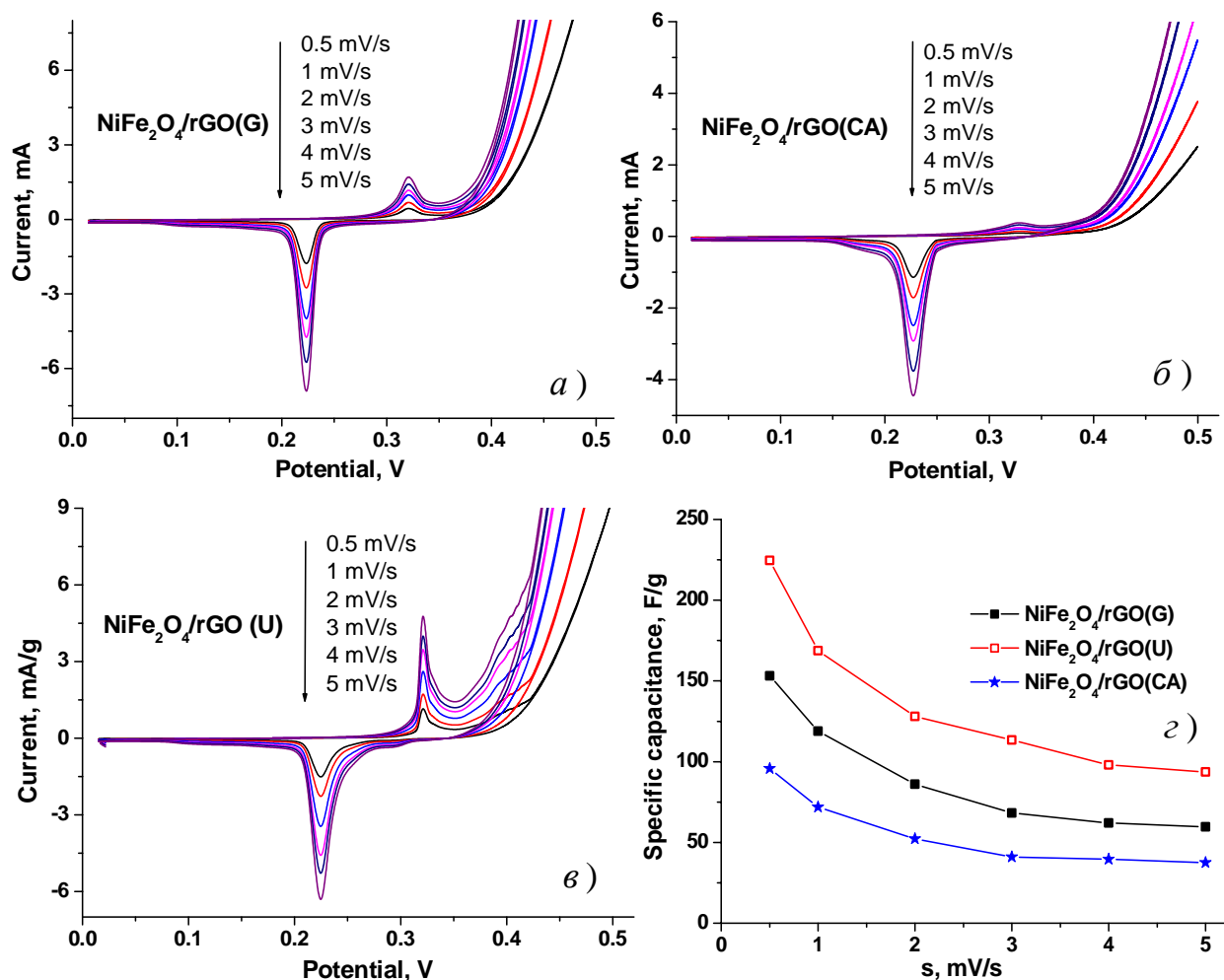


Рис. 7.30. Результати потенціодинамічного циклювання електродів на основі композитів нікелевий ферит/ відновлений оксид графену, синтезованих методом ЗГА зі застосуванням як комплексоутворювачів гліцину, лимонної кислоти і сечовини (а, б, в) та значення питомої ємності електродних матеріалів як функція швидкості сканування потенціалу (г).

В першу чергу варто відзначити відсутність змін положень редокс-пиків на вітках ЦВА-кривих, що свідчить про основний вклад в редокс-відгук саме оксидної складової композиту. Водночас, для матеріалу на основі NiFe₂O₄/rGO (U), отриманого з застосуванням сечовини на катодній вітці в діапазоні

потенціалів 0,35-0,42 чітко спостерігається широка область відновного процесу, якій можна поставити у відповідність додатковий діапазон окиснення (0,25-0,27 В), спостережуваний на анодній вітці області. Пікові значення струмів в цьому випадку є відносно вищими, що передбачає більшу швидкість перебігу окисно-відновних процесів. Значення питомої ємності, розраховані з ЦВА-кривих (рис.7.30, г) для випадку композитних електродних матеріалів є приблизно втричі вищими у порівнянні з системами на основі чистих нікелевих феритів. Максимальне значення питомої ємності в цьому випадку – до 215 Ф/г при швидкості сканування потенціалу 0,5 мВ/с, зафіксовано для електрода на основі матеріалу $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (U), який володіє максимальними значеннями величини питомої площі поверхні - близько $135\text{ м}^2/\text{г}$. Можна припустити, що в цьому випадку основна роль графенової компоненти полягає саме у виконанні функції струмопровідної добавки. Залежність максимальних значень чітко виокремлених піків на анодних вітках ЦВА-кривих від швидкості сканування потенціалу в степені 0,5 представлено на рис.7.30. Залежності носять лінійний характер, що передбачає дифузійно-контрольований квазіоборотний характер процесів переносу заряду в системі.

Для композитів на основі нікелевого фериту та відновленого оксиду графену, синтезованого за участі гліцину та сечовини коефіцієнт дифузії становить $4,1 \cdot 10^{-12}$ та $3,9 \cdot 10^{-12}\text{ см}^2/\text{с}$, тоді як для випадку матеріалів синтезованих за участі лимонної кислоти він складає становлять $1,6 \cdot 10^{-12}\text{ см}^2/\text{с}$ відповідно.

Варто зауважити, що значення коефіцієнтів дифузії для електродів на основі матеріалів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (U) та $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (G), є близькими хоча їх питомі ємності значно відрізняються, що якраз і передбачає вплив редокс-

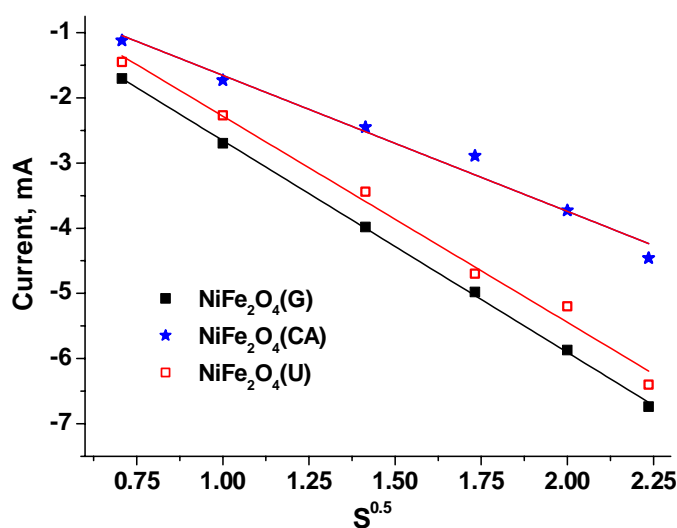


Рис. 7.31. Залежність максимального струму редокс-піків на анодних вітках ЦВА кривих, отриманих для електродів на основі нікелевого фериту, синтезованого за участі гліцину, лимонної кислоти і сечовини від швидкості сканування потенціалу в степені 0,5.

відгуку графенової складової композиту, отриманого з застосуванням сечовини.

На поверхні частинок матеріалів спостерігається вуглецеві фрагменти (рис.7.32), причому максимальна їх кількість зафіксована саме для випадку системи $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (U), причому частинки оксиду формують відносно більші агломерати (рис.7.32, б).

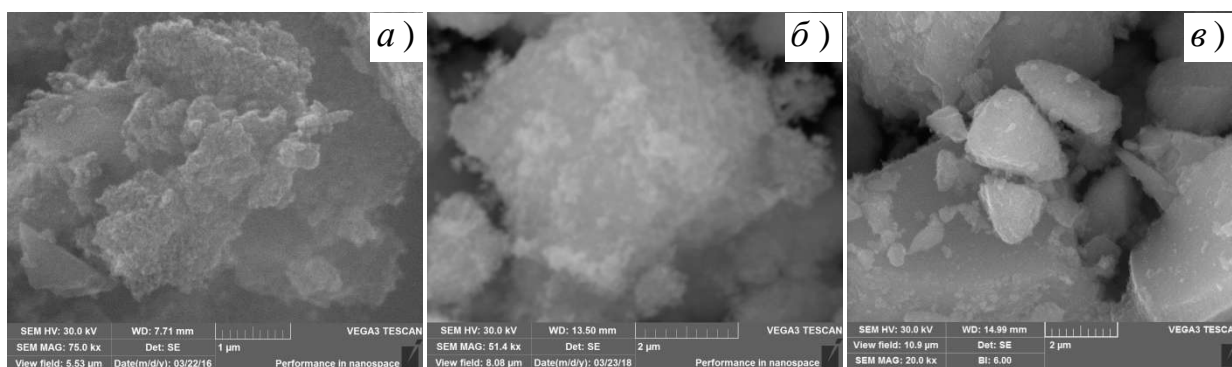


Рис. 7.32. SEM-зображення частинок композитів нікелевий ферит/ відновлений оксид графену синтезованих методом ЗГА зі застосуванням як комплексоутворювачів гліцину (а), лимонної кислоти (б) і сечовини (в) (всі матеріали були додатково відпалені при 300°C)

Максимальні зміни морфологічних характеристик спостерігаються у композитних матеріалах для випадку системи $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (CA)– частинки з формою близькою до сферичної не спостерігаються, розмір агломератів зростає, що, очевидно, відображається у різкому зниженні величини питомої площі поверхні – до $15 \text{ м}^2/\text{г}$ з одночасним спадом ефективності перебігу окисно-відновних поверхневих реакцій. Таким чином, формування композитів на основі складних оксидів нікелю та заліза зі структурою шпінелі та відновленого оксиду графену методом золь-гель автогоріння дає можливість впливати на структурно-морфологічні характеристики матеріалу. При цьому максимально-ефективними з точки зору подальшого застосування отримуваних матеріалів як основи електродної композиції гібридних електрохімічних конденсаторів є використання як комплексоутворювача сечовини, що дозволяє знизити агломерацію частинок, досягнути достатньо високі значення величини питомої площі ($\approx 150 \text{ м}^2/\text{г}$) поверхні та забезпечити ефективний перебіг поверхневих окисно-відновних реакцій.

Результати, отримані в цьому розділі, стосувалися синтезу композитних систем нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену гідротермальним методом та з застосуванням підходу, що носить назву золь-гель автогоріння з компаративним аналізом структурних, морфологічних та електрофізичних характеристик отриманих матеріалів. Зокрема, виявлено, що сумісний з відновленням оксиду графену гідротермальний синтез нікелевого фериту дозволяє сформувати композитну систему, в якій оксидні частинки (середні розміри 15-25 нм) оточені сіткою графенових фрагментів (середні розміри 8-9 нм), електронна провідність передумовою якої є підвищення перколяційної провідності у низькопровідній шпінелі. Електропровідність композиту NiFe_2O_4 / відновлений оксид графену, синтезованого гідротермальним методом, в діапазоні температур 100-200°C не залежать від частоти і передбачає міграцію електронів з енергією активації провідності $0,24 \pm 0,02$ eV. Месбауерівська спектроскопія дозволила прослідкувати зміни магнітної мікроструктури композитів у температурному діапазоні 90-290 К.

Ультрадисперсна нікель-феритна шпінель NiFe_2O_4 і нанокompозити NiFe_2O_4 / відновлений оксид графену (rGO) синтезувалися також методом сумісного золь-гель автогоріння за умови порівняння різних типів комплексоуворювачів – гліцину (G), лимонної кислоти (CA) і сечовини (U). Було виявлено, що розміри кристалітів нікелевих феритів, синтезованих за участі гліцину та лимонної кислоти, є відносно меншими в порівнянні з частинками оксидної фази для композитів, отриманих при тих же температурах відпалу. Водночас, для випадку NiFe_2O_4 / rGO, отриманого за участі сечовини як хелатоутворювача, розмір кристалітів оксидної фази зі структурою шпінелі є відносно меншим, порівняно з чистим NiFe_2O_4 , отриманим за тих же умов. Магнітна мікроструктура саме цього композитного матеріалу найбільш стабільна з точки зору збереження суперпарамагнітної поведінки.

Встановлено, що якщо залізо-нікелеві ферити, отримані методом золь-гель автогоріння з використанням гліцину та лимонної кислоти найімовірнішим є механізм формування гелю, який передбачає дифузійно-обмежену агрегацію кластерів з утворенням після автоспалювання кристалітів з структурою шпінелі з відносно меншим розміром. Присутність в реакційному середовищі на етапі гелеутворення частинок оксиду графену, сприяє росту кластерів та збільшенню розмірів частинок фази NiFe_2O_4 . На противагу цьому, для композиту NiFe_2O_4 /rGO, синтезованого за участі сечовини, присутність фрагментів оксиду графену веде до зміни типу

об'єднання кластерів при гелеутворенні на дифузійно-обмежений зі зменшенням середнього розміру кристалітів шпінелі. Використання композиту $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$, отриманого за участі сечовини, дозволило зменшити ступінь агломерації частинок композиту та, забезпечивши при величині питомої площі поверхні $136 \text{ м}^2/\text{г}$ кращі умови електронного та йонного транспорту (збільшення коефіцієнта дифузії з $4,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ до $3,9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$), досягнути в лужному електроліті (6 М водний розчин KOH) питомої ємності до 215 Ф/г.

Література до розділу

[312-359]

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Вперше встановлено загальні закономірності зв'язків між умовами отримання, структурними і морфологічними характеристиками композитних наносистем на основі нанодисперсних гідроксидів нікелю, сульфідів і оксидів молібдену, ультрадисперсної нікель-залізної шпінелі та вуглецевих наноматеріалів (пористий вуглець, відновлений оксид графену), а також енергоємністю електрохімічних конденсаторів на їх основі. При цьому:

1. Встановлено, що обробка ультразвуком та азотною кислотою веде до збільшення питомої площі поверхні вуглецевих матеріалів, отриманих активацією ортофосфорною кислотою карбонізованої при 900°C сировини, з 950 до 1880 м²/г з можливістю контролю співвідношення мікро- та мезопор, що дозволяє збільшити питому ємність електрохімічних конденсаторів в 1,5 раза при використанні 6 М водного розчину КОН як електроліту.
2. Показано, що при лужній активації мінімальні розміри кристалітів графіту (2,8-3,1 нм) та максимальна ступінь графітизації досягається для вуглецевих матеріалів, отриманих при масовому співвідношенні NaOH:C рівному 0,75, незалежно від температури карбонізації. Повторна активація веде до зниження ступеня графітизації, проте за цих умов збільшуються потенціали плоских зон та концентрація носіїв струму. Максимальні значення питомої ємності досягнуто при використанні матеріалу, отриманого карбонізацією при 900°C при рівності мас карбону та активаційного агента. Збільшення концентрації гідроксиду натрію призводить до росту внеску псевдоємності для однократно активованих матеріалів.
3. З'ясовано, що відновлений оксид графену, отриманий хімічним відновленням за участі гідрату гідразину на основі оксиду графену, синтезованого методом Маркано-Тоура, характеризується вищою структурною досконалістю (середні товщина та розмір частинок – 1,1x7,5 нм, $S_{BET}=1154$ м²/г), в порівнянні з матеріалом, отриманим з оксиду графену, синтезованого методом Хамерса (середні товщина та розміри частинок – 0,8x2,5 нм, $S_{BET}=856$ м²/г), що визначає різницю у величинах енергії активації електричної провідності – 0,06-0,08 та 0,60-0,80 еВ відповідно.
4. Виявлено, що композит MoO₂/rGO ($S_{BET}=503$ м²/г), отриманий методом сумісного гідротермального синтезу, формується графеновими пакетами, на яких локалізовані наночастинки MoO₂ (розмір близько 6 нм), і харак-

теризується присутністю двох складових електричної провідності з енергіями активації 0,1 та 0,23 еВ, тоді як для моноклінного MoO_2 ($S_{\text{BET}}=65 \text{ м}^2/\text{г}$) вона становить близько 0,15 еВ. Для композиту MoO_2/C транспорт носіїв струму при 25-75°C здійснюється по каналах, сформованих вуглецевими фрагментами ($E_{\text{A}}=0,02 \text{ еВ}$), а при температурах вищих за 75°C стає можливою міграція носіїв струму між оксидними та вуглецевими частинками ($E_{\text{A}}=0,05 \text{ еВ}$).

5. Визначено, що для електродного матеріалу, сформованого на основі композитних систем MoO_2/rGO , спостерігається збільшення коефіцієнта дифузії від $1,3 \cdot 10^{-12}$ до $4,1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ (для MoO_2 без вуглецевої компоненти $D=4,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$) при збільшенні співвідношення вмістів оксидної та графенової компонент з 1:1 до 1:2, що зумовлює досягнення величини питомої ємності до 395 Ф/г.
6. Показано, що застосування катіонних чи неіонних поверхнево-активних речовин дозволяє отримати гідротермальним методом нанокompозити MoS_2/C з контрольованою морфологією, в яких квазідвовірні фрагменти MoS_2 розділені шарами аморфного вуглецю. Використання електродного матеріалу на основі композитів MoS_2/rGO (1:1) та MoS_2/C (1:1) у водному 6М КОН дозволяє досягнути значень питомої ємності до 200 Ф/г.
7. Встановлено, що метод ультразвукового диспергування синтезованих гідротермальним методом $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ та rGO забезпечує зменшення енергії активації електричної провідності отриманого композиту до 0,1 еВ в порівнянні з 0,44-0,49 еВ для $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Оптимізація процесів йонного та електронного транспорту в електродному матеріалі на основі $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ веде до збільшення величини коефіцієнту дифузії йонів K^+ з $2,1 \cdot 10^{-12}$ до $4,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, що в поєднанні з ростом питомої площі поверхні збільшує питому ємність електрохімічних конденсаторів.
8. Вперше для електрохімічних систем конденсаторного типу, сформованих на основі нанопористого вуглецю, легованого нітрогеном, та композиту $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, реалізовано методику розділення загальної ємності системи на електростатичну та фарадеївську складові.
9. На основі теорії часткового заряду побудовано та експериментально підтверджено методами оптичної спектроскопії модель перебігу нуклеації фази нікель-залізної шпінелі у водному розчині солей заліза та нікелю. Показано, що при сумісному гідролізі солей $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$ та $\text{Ni}(\text{II})$ при $\text{pH} \approx 11,0$ відбувається формування комплексів $[\text{Fe}^{(\text{III})}_2\text{Fe}^{(\text{II})}\text{Ni}^{(\text{II})}\text{O}^{2-}]$

$(OH)_2(OH_2)_{10}]^{+4}$, оляційно-оксоляційна взаємодія яких призводить до нуклеації фази $NiFe_2O_4$.

10. Вперше застосовано модифікований кристалоквазіхімічний підхід до аналізу структури дефектної шпінелі $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ та показано, що при негативних значеннях параметру кисневої нестехіометрії δ в діапазоні значень $0,0 < x < 0,4$ ймовірним стає формування катіонних вакансій в октапідграді структури шпінелі.
11. Розроблено спосіб отримання нанодисперсних шпінелей Fe_3O_4 та $NiFe_2O_4$ сумісним осадженням з розчинів солей $Fe(III)$, $Fe(II)$ та $Ni(II)$ з рН-контролем реакційного середовища. Наночастинки феритів, отриманих таким методом, внаслідок магнітної дипольної взаємодії перебувають в проміжному між магнітовпорядкованим та суперпарамагнітним станами.
12. Встановлено, що застосування гідротермального методу дозволяє реалізувати нуклеацію фази шпінелі на поверхні фрагментів rGO та отримати композитний матеріал $NiFe_2O_4/rGO$ з енергією активації електропровідності $0,23 \pm 0,01$ еВ через механізм скорельованих стрибків між локалізованими станами, тоді як для шпінелі $NiFe_2O_4$ домінує механізм електропровідності за участі великих поляронів з енергією активації $0,37 \pm 0,02$ еВ.
13. Показано, що якщо для залізо-нікелевих шпінелей, отриманих методом золь-гель автогоріння з використанням гліцину та лимонної кислоти, характерною є дифузійно обмежена агрегація кластерів, яка веде до формування відносно менших за розміром частинок оксидної фази, то присутність колоїдних частинок оксиду графену сприяє агрегації кластерів та збільшенню середніх розмірів частинок оксидної фази. Для системи $NiFe_2O_4/rGO$, отриманої за участі сечовини, присутність частинок оксиду графену призводить до переходу від реакції обмеженої агрегації кластерів до агрегації з дифузійними обмеженнями при зниженні середнього розміру кластерів фази шпінелі. Встановлено, що застосування під час сумісного синтезу композиту $NiFe_2O_4/rGO$ методом золь-гель автогоріння в ролі комплексоутворювача сечовини дозволяє знизити агломерацію частинок та забезпечити високі значення питомої площі поверхні (до $136 \text{ м}^2/\text{г}$) та питомої ємності (до $215 \text{ Ф}/\text{г}$) при величині ефективного коефіцієнта дифузії $3,9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sharma K., Arora A., Tripathi S. K. Review of supercapacitors: materials and devices. *Journal of Energy Storage*. 2019. V. 21. P. 801-825.
2. González A., Goikolea E., Barrena J. A., Mysyk R. Review on supercapacitors: technologies and materials *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 58. P. 1189-1206.
3. Zhao C., Zheng W. A review for aqueous electrochemical supercapacitors. *Frontiers in Energy Research*. 2015. V. 3 P. 23.
4. Sharma K., Arora A., Tripathi S. K. Review of supercapacitors: materials and devices. *Journal of Energy Storage*. 2019. V. 21 P. 801-825.
5. Patent 2800616 US. Low voltage electrolytic capacitor. Publ. 23.06.1957.
6. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41, № 2. P. 797-828.
7. Vangari M., Pryor T., Jiang L. Supercapacitors: review of materials and fabrication methods. *Journal of Energy Engineering*. 2012. V. 139, № 2. P. 72-79.
8. Barbieri O., Hahn M., Herzog A., Kötz, R. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*. 2005. V. 43, № 6. P. 1303-1310.
9. Huang J., Sumpter B. G., Meunier V. A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbon materials, and electrolytes. *Chemistry—A European Journal*. 2008. V. 14, № 22. P. 6614-6626.
10. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects *Electrochimica Acta*. 1963. V. 8, № 10. P. 751-780.
11. Itagaki M., Suzuki S., Shitanda I., Watanabe K., Nakazawa H. Impedance analysis on electric double layer capacitor with transmission line model *Journal of Power Sources*. 2007. V. 164, № 1. P. 415-424.
12. Song H. K., Hwang H. Y., Lee K. H., Dao L. H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45, № 14. P. 2241-2257.
13. Endo M., Takeda T., Kim Y. J., Koshiba K., Ishii K. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons *Carbon letters*. 2001. V. 1, № 3-4. P. 117-128.
14. Zheng J. P., Huang J., Jow T. R. The limitations of energy density for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997. V. 144, № 6. P. 2026-2031.

15. Randin J. P., Yeager E. Differential capacitance study on the basal plane of stress-annealed pyrolytic graphite *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1972. V. 36, № 2. P. 257-276.
16. Noh K. A., Kim D. W., Jin C. S., Shin K. H. et al. Synthesis and pseudocapacitance of chemically-prepared polypyrrole powder. *Journal of power sources*. 2003. V. 124, № 2. P. 593-595.
17. Chen G. Z. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2013. V. 23, № 3. P. 245-255.
18. Ferris A., Garbarino S., Guay D., Pech D. 3D RuO₂ microsupercapacitors with remarkable areal energy. *Advanced Materials*. 2015. V. 27, № 42. P. 6625-6629.
19. Nagarajan N., Cheong M., Zhitomirsky I. Electrochemical capacitance of MnO_x films. *Materials Chemistry and Physics*. 2007. V. 103, № 1. P. 47-53.
20. Wang S. Y., Ho K. C., Kuo S. L., Wu N. L. Investigation on capacitance mechanisms of Fe₃O₄ electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. V. 153, № 1. P. 75-A80.
21. Sun X., Wang G., Hwang J. Y., Lian J. Porous nickel oxide nano-sheets for high performance pseudocapacitance materials. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21, № 41. P. 16581-16588.
22. Conway B. E., Andreas H., Pell W. G. Specific Ion Effects on Double Layer Capacitance of a C-Cloth Electrode Showing Extended Charge Acceptance *Proc. 14th international seminar on double layer capacitor and hybrid energy storage devices* (Deerfield Beach, USA, 5-7 December 2004). Deerfield Beach, 2004. P. 155-176.
23. Portet C., Taberna P. L., Simon P., Flahaut E., Laberty-Robert C. High power density electrodes for carbon supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*. 2005. V. 50, № 20. P. 4174-4181.
24. Augustyn V., Simon P., Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*. 2014. V. 7, № 5. P. 1597-1614.
25. Conway B. E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. N-Y. 1999. 698 p.
26. Yu A., Chabot V., Zhang J. *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications*. CRC press. 2013. 373 p.
27. Вольфкович Ю. М., Сердюк Т. М. Электрохимические конденсаторы. *Электрохимия*. 2002. V. 38, № 39. P. 1043-1068.

28. Yoo H. D., Jang J. H., Ka B. H., Rhee C. K., Oh S. M. Impedance analysis for hydrogen adsorption pseudocapacitance and electrochemically active surface area of Pt electrode. *Langmuir*. 2009. V. 25, № 19. P. 11947-11954.
29. Conway B. E., Birss V., Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 1997. V. 66, № 1-2. P. 1-14.
30. Galizzioli D., Tantardini F., Trasatti S. Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1974. V. 4, № 1. P. 57-67.
31. Rochefort D., Pont A. L. Pseudocapacitive behaviour of RuO₂ in a proton exchange ionic liquid *Electrochemistry communications*. 2006. V. 8, № 9. P. 1539-1543.
32. Park J. H., Park O. O., Shin K. H., Jin C. S., Kim J. H. An electrochemical capacitor based on a Ni(OH)₂/activated carbon composite electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2002. V. 5, № 2. P. 7-10.
33. He Y., Zhang Y., Li X., Lv Z. et al. Capacitive mechanism of oxygen functional groups on carbon surface in supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2018. V. 282. P. 618-625.
34. Yu A., Chabot V., Zhang J. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications. CRC press. 2013. 373 p.
35. Волынский В. В. Структурные и электрохимические свойства гидроксидов никеля. *Электрохимическая энергетика*. 2004. В. 4. № 4. С. 179-194.
36. VanderVen A., Bhattacharya J., Belak A. A. Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds *Accounts of chemical research*. 2012. V. 46, № 5. P. 1216-1225.
37. Коровин Н. В. Интеркаляция в катодные материалы. Электродные потенциалы. *Электрохимия*. 1998. Т.34, № 7. С. 748-754.
38. Kim H. S., Cook J. B., Tolbert S. H., Dunn B. The development of pseudocapacitive properties in nanosized-MoO₂. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. V. 162, № 5. A5083-A5090.
39. Апостолова Р. Д., Ткаченко Ю. А., Коломоец О. В., Шембель Е. М. Тонкослойный электролитический гидроксид никеля Ni(OH)₂ в электрохимическом конденсаторе. *Электронная обработка материалов*. 2012. В. 48, № 2. С. 97-103.
40. Conway B. E., Pell W. G. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2003. V. 7, № 9. P. 637-644.

41. Belyakov A. I. Asymmetric electrochemical supercapacitors with aqueous electrolytes. *3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications*. (Roma, Italy, 2008). Roma, 2008.
42. Wang H., Liang Y., Mirfakhrai T., Chen Z. et al. Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials. *Nano Research*. 2011. V. 4, № 8. P. 729-736.
43. Yan J., Fan Z., Sun W., Ning G. et al. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density. *Advanced Functional Materials*. 2012. V. 22, № 12. P. 2632-2641.
44. Salunkhe R. R., Tang J., Kamachi Y., Nakato T. et al. Asymmetric supercapacitors using 3D nanoporous carbon and cobalt oxide electrodes synthesized from a single metal-organic framework. *ACS nano*. 2015. V. 9, № 6. P. 6288-6296.
45. Yu M., Cheng X., Zeng Y., Wang Z. et al. Dual-doped molybdenum trioxide nanowires: a bifunctional anode for fiber-shaped asymmetric supercapacitors and microbial fuel cells. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. V. 55, № 23. P. 6762-6766.
46. Wang H., Song Y., Ye X., Wang H. et al. Asymmetric Supercapacitors Assembled by Dual Spinel Ferrites@ Graphene Nanocomposites as Electrodes. *ACS Applied Energy Materials*. 2018. V. 1, № 7. P. 3206-3215.
47. Shao Y., El-Kady M., Sun J., Li Y. et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical reviews*. 2018. V. 118, № 18. P. 9233-9280.
48. Ji H., Zhao X., Qiao Z., Jung J. et al. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. *Nature communications*. 2014. V. 5. P. 3317.
49. Borenstein A., Hanna O., Attias R., Luski S. et al. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. V. 5, № 25. P. 12653-12672.
50. Shen H., Liu E., Xiang X., Huang Z. et al. A novel activated carbon for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*. 2012. V. 47, № 3. P. 662-666.
51. Li B., Dai F., Xiao Q., Yang L., et al. Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor. *Energy & Environmental Science*. 2016. V. 9, № 1. P. 102-106.
52. Gao Z., Liu X., Chang J., Wu D. et al. Graphene incorporated, N doped activated carbon as catalytic electrode in redox active electrolyte mediated supercapacitor. *Journal of Power Sources*. 2017. V. 337. P. 25-35.
53. Usachov D., Vilkov O., Grüneis A., Haberer D. et al. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties. *Nano Letters*. 2011. V. 11, № 12. P. 5401-5407.

54. Hart A. G., Hansen T. C., Kuhs, W. F. A hidden Markov model for describing turbostratic disorder applied to carbon blacks and graphene. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. 2019. V. 75, № 3. P. 501-516.
55. Usachov D., Vilkov O., Grüneis A., Haberer D. et al. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties. *Nano Letters*. 2011. V. 11, № 12. P. 5401–5407.
56. Seredych M., Hulicova-Jurcakova D., Lu G. Q., Bandosz T. J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. *Carbon*. 2008. V. 46, № 11. P. 1475-1488.
57. Dong S., He X., Zhang H., Xie X. et al. Surface modification of biomass-derived hard carbon by grafting porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. V. 6, № 33. P. 15954-15960.
58. Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994. V. 32, № 5. P. 759-769.
59. Hulicova D., Kodama M., Hatori H. Electrochemical performance of nitrogen-enriched carbons in aqueous and non-aqueous supercapacitors. *Chemistry of Materials*. 2006. V. 18, № 9. P. 2318-2326.
60. Xing Z., Ju Z., Zhao Y., Wan J. et al. One-pot hydrothermal synthesis of Nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *Scientific reports*. 2016. V. 6, P. 26146.
61. Lota G., Lota K., Frackowiak E. Nanotubes based composites rich in nitrogen for supercapacitor application. *Electrochemistry communications*. 2007. V. 9, № 7. P. 1828-1832.
62. Sevilla M., Yu L., Zhao L., Ania C. O., Titiricic M. M. Surface modification of CNTs with N-doped carbon: an effective way of enhancing their performance in supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014. V. 2, № 4. P. 1049-1055.
63. Fechler N., Fellingner T. P., Antonietti M. “Salt templating”: a simple and sustainable pathway toward highly porous functional carbons from ionic liquids. *Advanced Materials*. 2013. V. 25, № 1. P. 75-79.
64. Liang C., Hong K., Guiochon G. A., Mays J. W., Dai S. Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. V. 43, № 43. P. 5785-5789.
65. Kennedy L. J., Vijaya J. J., Sekaran G. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk. *Materials chemistry and physics*. 2005. V. 91, №. 2-3. P. 471-476.

66. Racine B., Benlahsen M., Zellama K., Bouzerar R. et al. Electronic properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited using ECR-RF plasma method. *Diamond and Related Materials*. 2001. V. 10, №. 2. P. 200-206.
67. Palinginis K. C., Cohen J. D., Ilie A., Conway N. M. J., Milne W. I. Defect band distributions in hydrogenated tetrahedral amorphous carbon/crystalline silicon heterostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 266. P. 1077-1081.
68. Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S., Roy C. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. *Applied Surface Science*. 2003. V. 217, №. 1-4. P. 181-193.
69. Sircar A. K., Lamond T. G. Effect of carbon black particle size distribution on electrical conductivity. *Rubber Chemistry and Technology*. 1978. V. 51, №. 1. P. 126-132.
70. Gamby J., Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F., Chesneau M. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of power sources*. 2001. V. 101, №. 1. P. 109-116.
71. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2007. V. 11, №. 9. P. 1966-2005.
72. Ostafiychuk B. K., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Kuzyshyn M. M. et al. Adsorption properties of carbon activated with orthophosphoric acid. *Chemistry, Physics & Technology of Surface/Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverhni*. 2014. V. 5, №. 2. P. 204-209.
73. Reed A. R., Williams P. T. Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis. *International Journal of Energy Research*. V. 28, №. 2. P. 131-145.
74. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 2007. V. 86, № 12-13. P. 1781-1788.
75. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015. V. 87, №. 9-10. P. 1051-1069.
76. Макаревич Н. А., Богданович Н. И. «Теоретические основы адсорбции: учебное пособие». Архангельск. 2015. 362 с.
77. Wang H., Pilon L. Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances. *Electrochimica Acta*. 2012. V. 64, P. 130-139.

78. Ravikovitch P. I., Haller G. L., Neimark A. V. Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. *Advances in colloid and interface science*. 1998. V. 76. P. 203-226.
79. Ismagilov Z. R., Shalagina A. E., Podyacheva O. Y., Ischenko A. V. et al. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon*. 2009. V. 47, № 8. P. 1922-1929.
80. Kachmar A. I., Boichuk V. M., Budzulyak I. M. et al. Effect of synthesis conditions on the morphological and electrochemical properties of nitrogen-doped porous carbon materials. *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. 2019. V. 27, № 9. P. 669-676.
81. Zou L., Huang B., Huang Y., Huang Q., Wang, C. A. An investigation of heterogeneity of the degree of graphitization in carbon-carbon composites. *Materials Chemistry and Physics*. 2003. V. 82, № 3. P. 654-662.
82. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*. 2013. V. 8, № 4. P. 235.
83. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics*. 2007. V. 9, № 11. P. 1276-1290.
84. Yuan D. S., Zeng J., Chen J., Liu Y. Highly ordered mesoporous carbon synthesized via in situ template for supercapacitors. *International Journal of Electrochemical Science*. 2009. V. 4, № 4. P. 562-570.
85. Sugimoto W., Iwata H., Yokoshima K., Murakami Y., Takasu Y. Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: the origin of large capacitance. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109, № 15. P. 7330-7338.
86. Batalla García B., Feaver A. M., Zhang Q., Champion R. D. et al. Effect of pore morphology on the electrochemical properties of electric double layer carbon cryogel supercapacitors. *Journal of Applied Physics*. 2008. V. 104, № 1. P. 014305.
87. Bera B., Chakraborty A., Kar T., Leuaa P., Neergat M. Density of States, Carrier Concentration, and Flat Band Potential Derived from Electrochemical Impedance Measurements of N-Doped Carbon and Their Influence on Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. V. 121, № 38. P. 20850-20856.
88. Lota G., Frackowiak E. Pseudocapacitance effects for enhancement of capacitor performance. *Fuel Cells*. 2010. V. 10, № 5. P. 848-855.
89. Raccichini R., Varzi A., Passerini S., Scrosati B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature materials*. 2015. V. 14, № 3. P. 271.

90. Chen H., Wang M. Q., Yu Y., Liu H. et al. Assembling hollow cobalt sulfide nanocages array on graphene-like manganese dioxide nanosheets for superior electrochemical capacitors. *ACS applied materials & interfaces*. 2017. V. 9, № 40. P. 35040-35047.
91. Huang G., Guo X., Cao X., Tian Q., Sun H. Formation of graphene-like 2D spinel $MnCo_2O_4$ and its lithium storage properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 695. P. 2937-2944.
92. Chen D., Chen W., Ma L., Ji G. et al. Graphene-like layered metal dichalcogenide/graphene composites: synthesis and applications in energy storage and conversion. *Materials Today*. 2014. V. 17, № 4. P. 184-193.
93. Gao W., Alemany L. B., Ci L., Ajayan P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*. 2009. V. 1, № 5. P. 403.
94. Tripathi S. N., Rao G. S., Mathur A. B., Jasra R. Polyolefin/graphene nanocomposites: a review. *RSC Advances*. 2017. V. 7, № 38. P. 23615-23632.
95. Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V. 110, № 45. P. 22328-22338.
96. Pei S., Cheng H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012. V. 50, № 9. P. 3210-3228.
97. Wang X., Kalali E. N., Wang D. Y. Two-dimensional inorganic nanomaterials: a solution to flame retardant polymers. *Nano Adv.* 2016. V. 1. P. 1-16.
98. Hofmann U., Holst R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*. 1939. V. 72. P. 754-771.
99. Ruess, G. Über das graphitoxhydroxyd (graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. 1947. V. 76, № 3-5. P. 381-417.
100. Dubois M., Giraudet J., Guérin K., Hamwi A. et al. EPR and solid-state NMR studies of poly (dicarbon monofluoride) (C_2F)_n. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V. 110, № 24. P. 11800-11808.
101. Scholz W., Boehm H. P. Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1969. V. 369, № 3-6. P. 327-340.
102. Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R. A new structure model of graphite oxide. *Carbon*. 1988. V. 26, № 3. P. 357-361.
103. Lee D. W., De Los Santos V. L., Seo J. W., Felix L. L. et al. The structure of graphite oxide: investigation of its surface chemical groups. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010. V. 114, № 17. P. 5723-5728.

104. He H., Klinowski J., Forster M., Lerf A. A new structural model for graphite oxide. *Chemical physics letters*. 1998. V. 287, № 1-2. P. 53-56.
105. He H., Riedl T., Lerf A., Klinowski J. Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide. *The Journal of physical chemistry*. 1996. V. 100, № 51. P. 19954-19958.
106. Szabó T., Berkesi O., Forgó P., Josepovits K. et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials*. 2006. V. 18, № 11. P. 2740-2749.
107. Johra F. T., Lee J. W., Jung W. G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 20, № 5. P. 2883-2887.
108. Compton O. C., Nguyen S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*. 2010. V. 6, № 6. P. 711-723.
109. Young R. J., Kinloch I. A., Gong L., Novoselov K. S. The mechanics of graphene nanocomposites: a review. *Composites Science and Technology*. 2012. V. 72, № 12. P. 1459-1476.
110. Li J., Zeng X., Ren T., Van der Heide E. The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems. *Lubricants*. 2014. V. 2, № 3. P. 137-161.
111. Hummers Jr W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*. 1958. V. 80, № 6. P. 1339-1339.
112. Chen T., Zeng B., Liu J. L., Dong J. H. et al. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. *In Journal of Physics: Conference Series*. 2009. V. 188, № 1. P. 012051.
113. Chen J., Yao B., Li C., Shi G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*. 2013. V. 64. P. 225-229.
114. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*. 2010. V. 4, № 8. P. 4806-4814.
115. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X. et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*. 2010. V. 22, № 35. P. 3906-3924.
116. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. 2007. V. 45, № 7. P. 1558-1565.
117. Chua C. K., Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*. 2014. V. 43, № 1. P. 291-312.

118. Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., Pirkle, A. et al. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. V.115, №40. P. 19761-19781.
119. Chen W., Yan L., Bangal P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*. 2010. V. 48, № 4. P. 1146-1152.
120. McAllister M. J., Li J. L., Adamson D. H., Schniepp H. C. et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials*. 2007. V. 19, № 18. P. 4396-4404.
121. Schniepp H. C., Li J. L., McAllister M. J., Sai H. et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V. 110, № 17. P. 8535-8539.
122. Mohan V. B., Brown R., Jayaraman K., Bhattacharyya D. Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity. *Materials Science and Engineering B*. 2015. V. 193. P. 49-60.
123. Jeong H. K., Lee Y. P., Jin M. H., Kim E. S et al. Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters*. 2009. V. 470, № 4-6. P. 255-258.
124. Wang X., Zhi L., Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*. 2008. V. 8, № 1. P. 323-327.
125. Pan D., Zhang J., Li Z., Wu M. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Advanced materials*. 2010. V. 22, № 6. P. 734-738.
126. Wu Z. S., Ren W., Gao L., Zhao J. et al. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS nano*. 2009. V. 3, № 2. P. 411-417.
127. Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni A. et al. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*. 2010. V. 48, № 7. P. 2118-2122.
128. Cote L. J., Cruz-Silva R., Huang J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *Journal of the American Chemical Society*. 2009. V. 131, № 31. P. 11027-11032.
129. Kotov N. A., Dékány I., Fendler J. H. Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states. *Advanced Materials*. 1996. V. 8, № 8. P. 637-641.
130. Shin H. J., Kim K. K., Benayad A., Yoon S. M. et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*. 2009. V. 19, № 12. P. 1987-1992.

131. Fernández-Merino M. J., Guardia L., Paredes J. I., Villar-Rodil S. et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114, № 14. P. 6426-6432.
132. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2014. V. 195. P. 145-154.
133. Guinier A., Fournet G., Yudowitch K. L. Small-angle scattering of X-rays. N-Y. 1955. 276 p.
134. Semenyuk A. V., Svergun D. I. GNOM—a program package for small-angle scattering data processing. *Journal of Applied Crystallography*. 1991. V. 24, № 5. P. 537-540.
135. Karim M. R., Hatakeyama K., Matsui T., Takehira H. et al. Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity. *Journal of the American Chemical Society*. 2013. V. 135, № 22. P. 8097-8100.
136. Hatakeyama K., Karim M. R., Ogata C., Tateishi H. et al. Proton conductivities of graphene oxide nanosheets: single, multilayer, and modified nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. V. 53, № 27. P. 6997-7000.
137. Ghosh A., Pan A. Scaling of the conductivity spectra in ionic glasses: dependence on the structure. *Physical review letters*. 2000. V. 84, № 10. P. 2188.
138. Chakraborty K., Chakrabarty S., Pal T., Ghosh S. Synergistic effect of zinc selenide–reduced graphene oxide towards enhanced solar light-responsive photocurrent generation and photocatalytic 4-nitrophenol degradation. *New Journal of Chemistry*. 2017. V. 41, № 11. P. 4662-4671.
139. Wu F., Xie A., Sun M., Wang Y., Wang M. Reduced graphene oxide (RGO) modified spongelike polypyrrole (PPy) aerogel for excellent electromagnetic absorption. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3, № 27. P. 14358-14369.
140. Jammula R. K., Srikanth V. V. Experimental and theoretical elucidation of dielectric behavior of MgO-r-GO nanocomposites. *Diamond and Related Materials*. 2017. V. 80. P. 18-26.
141. Chen D., Feng H., Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*. 2012. V. 112, № 11. P. 6027-6053.
142. Kader M. A., Elzayat M. Y., Hammad T. R., Aboud A. I., Abdelmonem H. Dielectric permittivity, ac conductivity and phase transition in hydroxyl ammonium sulfate. *Physica Scripta*. 2011. V. 83, № 3. P.035705.

143. Tkachev S. V., Buslaeva E. Y., Naumkin A. V., Kotova S. L. et al. Reduced graphene oxide. *Inorganic Materials*. 2012. V. 48, № 8. P. 796-802.
144. Wang R., Wang Y., Xu C., Sun J., Gao L. Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms. *RSC Advances*. 2013. V. 3, № 4. P. 1194-1200.
145. Park S., An J., Potts J. R., Velamakanni A. et al. Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon*. 2011. V. 49. № 9. P. 3019-3023.
146. Kim M. C., Hwang G. S., Ruoff R. S. Epoxide reduction with hydrazine on graphene: a first principles study. *The Journal of chemical physics*. 2009. V. 131, № 6. P.064704.
147. Gao X., Jang J., Nagase S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V. 114, № 2. P. 832-842.
148. Gómez-Navarro C., Weitz R. T., Bittner A. M., Scolari M. et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano letters*. 2007. V. 7, № 11. P. 3499-3503.
149. Cao M. S., Song W. L., Hou Z. L., Wen B., Yuan J. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites. *Carbon*. 2010. V. 48, № 3. P. 788-796.
150. Xia G., Zhang L., Fang F., Sun D. et al. General synthesis of transition metal oxide ultrafine nanoparticles embedded in hierarchically porous carbon nanofibers as advanced electrodes for lithium storage. *Advanced Functional Materials*. 2016. V. 26, № 34. P. 6188-6196.
151. Guo Y., Robertson J. Origin of the high work function and high conductivity of MoO₃. *Applied Physics Letters*. 2014. V. 105, № 22. 222110.
152. Brewer L., Lamoreaux R. H. Phase diagrams. In *Molybdenum: Physico-chemical properties of its compounds and alloys*. 1980.
153. Julien C., Nazri G. A. Transport properties of lithium-intercalated MoO₃. *Solid State Ionics*. 1994. V. 68, № 1-2. P. 111-116.
154. Zhou K., Zhou W., Liu X., Sang Y. et al. Ultrathin MoO₃ nanocrystals self-assembled on graphene nanosheets via oxygen bonding as supercapacitor electrodes of high capacitance and long cycle life. *Nano Energy*. 2015. V. 12. P. 510-520.
155. Buchanan I., Minelli M., Ashby M. T., King T. J. et al. Crystal structure and spectroscopic studies of [MoO₂(L-Cys-OMe)₂]. *Inorganic Chemistry*. 1984. V. 23, № 4. P. 495-500.

156. Liu J., Zhang Z., Pan C., Zhao Y., Su X., Zhou Y., Yu D. Enhanced field emission properties of MoO₂ nanorods with controllable shape and orientation. *Materials Letters*. 2004. V. 58, № 29. P. 3812-3815.
157. Scanlon D. O., Watson G. W., Payne D. J., Atkinson G. R. et al. Theoretical and experimental study of the electronic structures of MoO₃ and MoO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114, № 10. P. 4636-4645.
158. Rogers D. B., Shannon R. D., Sleight A. W., Gillson J. L. Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures. *Inorganic Chemistry*. 1969. V. 8, № 4. P. 841-849.
159. Gulino A., Parker S., Jones F. H., Egdell R. G. Influence of metal–metal bonds on electron spectra of MoO₂ and WO₂. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1996. V. 92, № 12. P. 2137-2141.
160. Alves L. M. S., Benaion, S. S., Romanelli C. M., dos Santos C. A. M. et al. Electrical resistivity in non-stoichiometric MoO₂. *Brazilian Journal of Physics*. 2015. V. 45, № 2. P. 234-237.
161. Saha A., Mondal A., Maiti S., Ghosh S. C. et al. A facile method for the synthesis of a C@MoO₂ hollow yolk–shell structure and its electrochemical properties as a faradaic electrode. *Materials Chemistry Frontiers*. 2017. V. 1, № 8. P. 1585-1593.
162. Alothman Z. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*. 2012. V. 5, № 12. P. 2874-2902.
163. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва. 1984. 310 с.
164. Labani M. M., Rezaee R., Saeedi A., Al Hinai A. Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2013. V. 112. P. 7-16.
165. Zhang Y., Shao D., Yan J., Jia X. et al. The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations. *Journal of Natural Gas Geoscience*. 2016. V. 1, № 3. P. 213-220.
166. Olivier J. P., Conklin W., Szombathely M. V. Determination of pore size distribution from density functional theory: a comparison of nitrogen and argon results. *In Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994. V. 87. P. 81-89.
167. Jonscher A. K. Universal relaxation law: a sequel to Dielectric relaxation in solids. London. 1996. 415 p.
168. Chakraborty T., Yadav R., Elizabeth S., Bhat H. L. Evolution of Jahn–Teller distortion, transport and dielectric properties with doping in perovskite NdFe₁₋

$x\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. V. 18, № 7. P. 5316-5323.

169. Pu E., Liu D., Ren P., Zhou W. et al. Ultrathin MoO_2 nanosheets with good thermal stability and high conductivity. *AIP Advances*. 2017. V. 7. № 2. P. 025015.

170. Ben-Dor L., Shimony Y. Crystal structure, magnetic susceptibility and electrical conductivity of pure and NiO-doped MoO_2 and WO_2 . *Materials Research Bulletin*. 1974. V. 9, № 6. P. 837-844.

171. Smith N. V. Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity. *Physical Review B*. 2001. V. 64, № 15. P. 155106.

172. Фреїк Д. М., Мудрий С. І., Горічок І. В., Прокопів В. В., та ін. Термоелектричні властивості легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi . *Український фізичний журнал*. 2016. В. 61, № 2. С. 161-165.

173. Lu Q. L., Zhao S. X., Chen C. K., Wang X. et al. A novel pseudocapacitance mechanism of elm seed-like mesoporous MoO_{3-x} nanosheets as electrodes for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. V. 4, № 38. P. 14560-14566.

174. Li X., Shao J., Li J., Zhang L. et al. Ordered mesoporous MoO_2 as a high-performance anode material for aqueous supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2013. V. 237. P. 80-83.

175. Li B. B., Liang Y. Q., Yang X. J., Cui Z. D. et al. MoO_2 -CoO coupled with a macroporous carbon hybrid electrocatalyst for highly efficient oxygen evolution. *Nanoscale*. 2015. V. 7, № 40. P. 16704-16714.

176. Chen A., Li C., Tang R., Yin L., Qi Y. MoO_2 -ordered mesoporous carbon hybrids as anode materials with highly improved rate capability and reversible capacity for lithium-ion battery. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. V. 15, № 32. P. 13601-13610.

177. Rajeswari J., Kishore P. S., Viswanathan B., Varadarajan T. K. One-dimensional MoO_2 nanorods for supercapacitor applications. *Electrochemistry Communications*. 2009. V. 11, № 3. P. 572-575.

178. Sankar K. V., Selvan R. K. Improved electrochemical performances of reduced graphene oxide based supercapacitor using redox additive electrolyte. *Carbon*. 2015. V. 90. P. 260-273.

179. Ren L., Zhang G., Yan Z., Kang L. et al. Three-dimensional tubular MoS_2/PANI hybrid electrode for high rate performance supercapacitor. *ACS applied materials & interfaces*. 2015. V. 7, № 51. P. 28294-28302.

180. Grygorchak I. I., Budzulyak I. M., Popovych D. I., Yablon L. S., Morushko O. V., Boychuk V. M. Molybdenum Disulfide Obtained by Template Method as an Electrode Material in Electric Energy Storage Devices. *JNEP*. 2018. V. 15, № 5. P. 050030-050034.

181. Wiesel I., Arbel H., Albu-Yaron A., Popovitz-Biro R. et al. Synthesis of WS₂ and MoS₂ fullerene-like nanoparticles from solid precursors. *Nano Research*. 2009. V. 2, № 5. P. 416-424.
182. Zak A., Feldman Y., Lyakhovitskaya V., Leitun G. et al. Alkali metal intercalated fullerene-like MS₂ (M = W, Mo) nanoparticles and their properties. *Journal of the American Chemical Society*. 2002. V. 124, № 17. P. 4747-4758.
183. Lévy F. A. Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures (Vol. 2). Boston. 2012. 370 p.
184. Wilson J. A., Yoffe A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*. 1969. V. 18, № 73. P. 193-335.
185. Mak K. F., Lee C., Hone J., Shan J., Heinz T. F. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*. 2010. V. 105, № 13. P. 136805.
186. Yin G. L., Huang P. H., Yu Z., He D. N. et al. Spray drying process to synthesize multiple fullerene-like MoS₂ particles. *Materials Letters*. 2007. V. 61, № 6. P. 1303-1306.
187. Viršek M., Novak N., Filipič C., Kump P. et al. Transport properties in MoS₂ selective morphology system. *Journal of Applied Physics*. 2012. V. 112, № 10. P. 103710.
188. Huang K. J., Wang L., Liu Y. J., Liu Y. M., et al. Layered MoS₂-graphene composites for supercapacitor applications with enhanced capacitive performance. *International journal of hydrogen energy*. 2013. V. 38, № 32. P. 14027-14034.
189. Li N., Chai Y., Li Y., Tang Z., et al. Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of hollow vesicle-like MoS₂ microspheres. *Materials Letters*. 2012. V. 66, № 1. P. 236-238.
190. Schönfeld B., Huang J. J., Moss S. C. Anisotropic mean-square displacements (MSD) in single-crystals of 2H-and 3R-MoS₂. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 1983. V. 39, № 4. P. 404-407.
191. Imanishi N., Kanamura K., Takehara Z. I. Synthesis of MoS₂ thin film by chemical vapor deposition method and discharge characteristics as a cathode of the lithium secondary battery. *Journal of the Electrochemical Society*. 1992. V. 139, № 8. P. 2082-2087.
192. Boychuk V. M., Shyyko L. O., Kotsyubynsky V. O., Kachmar A. I. Structure and Morphology of MoS₂/Carbon Nanocomposite Materials. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. V. 20, № 1. P. 63-68.
193. Reiss-Husson F., Luzzati V. The structure of the micellar solutions of some amphiphilic compounds in pure water as determined by absolute small-angle X-ray scattering techniques. *The Journal of physical chemistry*. 1964. V. 68, № 12. P. 3504-3511.

194. Imae T., Ikeda S. Sphere-rod transition of micelles of tetradecyltrimethylammonium halides in aqueous sodium halide solutions and flexibility and entanglement of long rodlike micelles. *The Journal of Physical Chemistry*. 1986. V. 90, № 21. P. 5216-5223.
195. Lin Z., Cai J. J., Scriven L. E., Davis H. T. Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions. *The Journal of Physical Chemistry*. 1994. V. 98, № 23. P. 5984-5993.
196. Imae T., Kamiya R., Ikeda S. Formation of spherical and rod-like micelles of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous NaBr solutions. *Journal of colloid and interface science*. 1985. V. 108, № 1. P. 215-225.
197. Chang K., Chen W., Ma L., Li H. et al. Graphene-like MoS₂/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21, № 17. P. 6251-6257.
198. Svergun D. I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria. *Journal of applied crystallography*. 1992. V. 25, № 4. P. 495-503.
199. Li N., Luo H., Liu S. A new method for the determination of the critical micelle concentration of Triton X-100 in the absence and presence of β -cyclodextrin by resonance Rayleigh scattering technology. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2004. V. 60, № 8-9. P. 1811-1815.
200. Myers D. Surfactant Science and Technology. Córdoba. 2006. 400 p.
201. Kulichenko S., Doroschuk V. and Gonta N. Phase separation in non-ionic surfactant Triton X-100 solutions in the presence of phenol. *Chemical Papers*. 2010. V. 64, № 1. P. 91-97.
202. Karnaukhov, A. P. Adsorption. Texture of disperse and porous materials. *Science, Novosibirsk, Russia* .1999.
203. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В., Линок Е.В., Бондаренко Г.Н.. Синтез соосажденных систем гидроксидов никеля-кобальта (II) с использованием сильноосновного анионита фирмы Purolite A300 в OH-форме и раствора NaOH. 2011.
204. В.Ю.Казимиров, Л.Жерлу-Демурже, Л.Серван, М.Б.Смирнов, и др. Динамика решетки и кристаллическая структура гидроксидов никеля. 2006.
205. Jayashree R. S. and Kamath P. V. Electrochemical synthesis of α -cobalt hydroxide. *Journal of Materials Chemistry*. 1999. V. 9, № 4. P. 961-963.
206. P. Genin, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer. Preparation and characterization of α -type nickel hydroxides obtained by chemical precipitation: Study of the anionic

- species. *European journal of solid state and inorganic chemistry*. 1991. V. 28, № 3-4. P. 505-518.
207. McEwen R. S. Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides. *The Journal of Physical Chemistry*. 1971. V. 75, № 12. P. 1782-1789.
208. Liu Y., Wang R. and Yan X. Synergistic effect between ultra-small nickel hydroxide nanoparticles and reduced graphene oxide sheets for the application in high-performance asymmetric supercapacitor. *Scientific reports*. 2015. V. 5. P. 11095.
209. Bode H., Dehmelt K., Witte J. Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode - I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. *Electrochimica Acta*. 1966. V. 11, № 8. P. 1079-IN1.
210. González-Perea M., Dávila-Jiménez M. M., García A. S., Elizalde-González M. P., Ruiz P. G. Electrosynthesis of β -Ni(OH)₂ and electrochemical response of β -Ni(OH)₂/CB-PVC composite electrode. *ECS Transactions*. 2011. V. 36, № 1. P. 299-310.
211. Feng-Shi Cai, Guo-Ying Zhang, Jun Chen et al. Ni(OH)₂ tubes with mesoscale dimensions as positive electrode materials of alkaline rechargeable batteries. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. V. 43, № 32. P. 4212-4216.
212. Liang Z. H., Zhu Y. J. and Hu X. L. β -nickel hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to nickel oxide nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108, № 11. P. 3488-3491.
213. Wang Y., Zhu Q., Zhang H. Fabrication of β -Ni(OH)₂ and NiO hollow spheres by a facile template-free process. *Chemical Communications*. 2005. № 41. P. 5231-5233.
214. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Rachiy B. et al. β -Ni(OH)₂ / reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V.6, Part 2. P.106–115.
215. Ланин В. Л., Дежкунов Н. В., Котухов А. В. Применение ультразвуковых эффектов в жидких средах для получения наноматериалов. *Электронная обработка материалов*. 2010. № 3. С. 28–35.
216. Fu C., Zhao, G., Zhang, H. and Li S. Evaluation and characterization of reduced graphene oxide nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2013. V. 8, № 5. P. 6269-6280.
217. Tessier C., Haumesser P. H., Bernard P., Delmas C. The structure of Ni(OH)₂: from the ideal material to the electrochemically active one. *Journal of The Electrochemical Society*. 1999. V. 146, №. 6. P. 2059-2067.

218. Boychuk V. M., Kotsyubunsky V. O., Bandura Kh. V. et al. Optical and electrical properties of β -Ni(OH)₂/reduced graphene oxide nanocomposite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 672, № 1. P. 168-177.
219. Soserov L., Boyadzhieva T., Koleva V., Stoyanova A., Stoyanova R. The Capacitive Performance of α -Ni(OH)₂-Based Composites for Hybrid Supercapacitors. *ECS Transactions*. 2016. V. 74, № 1. P. 213-222.
220. Chen W., Fan Z., Gu L., Bao X., Wang C. Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes. *Chemical Communications*. 2010. V. 46, № 22. P. 3905-3907.
221. Rajagopalan B., Chung J. S. Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode. *Nanoscale research letters*. 2014. V. 9, № 1. P. 535.
222. Motupally S., Streinz C. C., Weidner J. W. Proton diffusion in nickel hydroxide films measurement of the diffusion coefficient as a function of state of charge. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995. V. 142, № 5. P. 1401-1408.
223. Deabate S., Henn F., Devautour S., Giuntini J. C. Conductivity and dielectric relaxation in various Ni(OH)₂ samples. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003. V. 150, № 6. P. J23-J31.
224. Ji J., Zhang L. L., Ji H., Li Y., Zhao I et al. Nanoporous Ni (OH)₂ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor. *ACS nano*. 2013. V. 7, № 7. P. 6237-6243.
225. Barsukov V. Z., Rogoza B. E. and Sagoyan L. N.. Modeling the discharge process in a grain of active material for the nickelhydroxide electrode. *Rus J Electrochemistry*. 1984. V. 20, № 12. P. 1631-1635.
226. Nguyen T., Boudard M., Carmezim M. J., Montemor M. F. Layered Ni(OH)₂-Co(OH)₂ films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors. *Scientific reports*. 2017. V. 7. P. 39980.
227. Kanoh H., Feng Q., Miyai Y., Ooi K. Kinetic Properties of a Pt/Lambda-MnO₂ Electrode for the Electroinsertion of Lithium Ions in an Aqueous Phase. *Journal of the Electrochemical Society*. 1995. V. 142, № 3. P. 702-707.
228. Shruthi B., Madhu B. J., Raju V. B., Vynatheya S. et al. Synthesis, spectroscopic analysis and electrochemical performance of modified β -nickel hydroxide electrode with CuO. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2017. V. 2, № 1. P. 93-98.
229. MacArthur D. M. The proton diffusion coefficient for the nickel hydroxide electrode. *Journal of The Electrochemical Society*. 1970. V. 117, № 6. P. 729-733.
230. Motupally S., Streinz C. C., Weidner J. W. Proton diffusion in nickel hydroxide films measurement of the diffusion coefficient as a function of state of charge. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995. V. 142, № 5. P. 1401-1408.

231. Chur-Min C. and Hsuan-Jung H. Impedance analysis of the transport of counter ions at polypyrrole-Nafion composite electrodes. *Anal. Chim. Acta.* 1995. V. 300, № 1-3. P. 15-23.
232. Weidner J. W. and Timmerman P. Effect of Proton Diffusion, Electron Conductivity, and Charge-Transfer Resistance on Nickel Hydroxide Discharge Curves. *Journal of the electrochemical society.* 1994. V. 141, № 2. P. 346-351.
233. Boichuk V.M., Bandura Kh.V., Kotsyubynsky V.O. et al. Synthesis, structural, morphological, electrical and electrochemical properties of Ni(OH)₂ / reduced graphene oxide composite materials. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2019. V. 17, I. 2. C.299-310.
234. Jonscher A. Frequency-dependence of conductivity in hopping systems. *J. Non-Cryst. Solids.* 1972. V. 8, № 10. P. 293-315.
235. Shyyko L., Kotsyubynsky V., Budzulyak I. and Rachiy B. Molybdenum disulfide/mesoporous carbon nanocomposite as electrode material for supercapacitors. *Energetika.* 2015. V. 61, № 3-4. pp. 91-99.
236. Wu F., Xie A., Sun M., Wang Y., Wang M. Reduced graphene oxide (RGO) modified spongelike polypyrrole (PPy) aerogel for excellent electromagnetic absorption. *Journal of Materials Chemistry A.* 2015. V. 3, № 27. P. 14358-14369.
237. Lazarte J., Dipasupil R., Pasco G., Eusebio R. et al. Synthesis of Reduced Graphene Oxide / Titanium Dioxide Nanotubes (rGO/TNT) Composites as an Electrical Double Layer Capacitor. *Nanomaterials.* 2018. V.8, №.11. P. 934.
238. Aghazadeh M., Golikandand A. N., Ghaemi M. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine β -Ni(OH)₂ nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36, № 14. P. 8674-8679.
239. Tizfahm J. Supercapacitive behavior of β -Ni(OH)₂ nanospheres prepared by a facile electrochemical method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2014. V. 443. P. 544-551.
240. Wang J. Current-confined effect of magnetic nano-current-channel (NCC) for magnetic random access memory (MRAM). U.S. Patent No. 7,732,881. 8 Jun. 2010.
241. Stoian F. D. and Holotescu S. Experimental study of cooling enhancement using a Fe₃O₄ magnetic nanofluid, in an applied magnetic field. *Journal of Physics: Conference Series (IOP Publishing).* 2014. V. 547, № 1. P. 012044.
242. Zhang S., Zhao X., Niu H., Shi Y. et al. Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *Journal of hazardous materials.* 2009. V. 167, № 1-3. P. 560-566.
243. Capone S., Manera M. G., Taurino A., Siciliano P. et al. Fe₃O₄/ γ -Fe₂O₃ nanoparticle multilayers deposited by the Langmuir-Blodgett technique for gas sensors application. *Langmuir.* 2014. V. 30, № 4. P. 1190-1197.

244. Sivula K., Zboril R., Formal F. Le, Robert R. et al. Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach. *Journal of the American Chemical Society* 2010. V. 132, № 21. P. 7436-7444.
245. Indira, T. K., Lakshmi, P. K. Magnetic nanoparticles: Applications in gene delivery and gene therapy. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. 2016. V. 44, № 4. P. 1186-1193.
246. Butenko O., Boychuk V., Savchenko B. et al. Pure ultrafine magnetite from carbon steel wastes. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V.6, Part 2. P.270–278.
247. Semelka R. C. and Helmberger T. K. Contrast agents for MR imaging of the liver. *Radiology*. 2001. V. 218, № 1. P. 27-38.
248. Beik, J., Abed, Z., Ghoreishi, F. S., Hosseini-Nami, S. et al. Nanotechnology in hyperthermia cancer therapy: From fundamental principles to advanced applications. *Journal of Controlled Release*. 2016. V. 235. P. 205-221.
249. Lian P., Zhu X., Xiang H., Li Z. et al. Enhanced cycling performance of Fe₃O₄-graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* 2010. V. 56, № 2. P. 834-840.
250. Cottineau T., Toupin M., Delahaye T., Brousse T. et al. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A*. 2006. V. 82, № 4. P. 599-606.
251. Крупичка С. и Похомов А. С. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. 1976. Т. 1. Мир.
252. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. 1976. V. 32, № 5. P. 751-767.
253. Хьюи Дж. Неорганическая химия: Строение вещества и реакционная способность: Пер. с англ. *Химия*. 1987.
254. Talanov V. M. Calculation of Structural Parameters of Spinel. *physica status solidi (b.)* 1981. V. 106, № 1. P. 99-106.
255. O'Neill H. S. C. and Navrotsky A. Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *American Mineralogist*. 1983. V. 68, № 1-2. P. 181-194.
256. Kodama T., Kitayama Y., Tsuji M., Tamaura Y. Characterization of Ultrafine Ni_xFe_{3-x}O₄ Particles Synthesized by Co-Precipitation: Size Regulation and Magnetic Properties. *Journal of the Magnetism Society of Japan*, 1996. V. 20, № 2. P. 305-308.
257. Jin C., Zhang Q., Mi W. B., Jiang E. Y. et al. Tunable magnetic and electrical properties of polycrystalline and epitaxial Ni_xFe_{3-x}O₄ thin films prepared by

- reactive co-sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. V. 43, № 38. P. 385001.
258. Orehtsky J., Huang H., Davidson C. R. & Srinivasan S. Oxygen evolution on $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1979. V. 95, № 2. P. 233-235.
259. Найден Е. П. Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков оксидных ферритмагнетиков, полученных методом механохимического синтеза из солевых систем. *Физика твердого тела*. 2008. V. 50, № 5. P. 857-863.
260. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука. 1971. 1031 с.
261. Maaz K., Karim S., Mumtaz A., Hasanain S. K. et al. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. V. 321, № 12. P. 1838-1842.
262. Kodama R.H. Magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 200. P. 359–372.
263. Respaud M., Broto J.M., Rakoto H., Fert A.R. et al. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. *Physical Review B*. 1998. V. 57, № 5. P. 2925.
264. Kodama R. H. and Berkowitz A. E. EJ McNiff Jr. and S. Foner. *Phys. Rev. Lett* 1996. V. 77, № 2. P. 394-397.
265. Iglesias Ò. and Labarta A. Influence of surface anisotropy on the hysteresis of magnetic nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2005. V. 290. P. 738-741.
266. Cabot A., Alivisatos A. P. Magnetic domains and surface effects in hollow maghemite nanoparticles. *Physical Review B*. 2009. V. 79, № 9. P. 094419.
267. Adebayo K. Monte Carlo Study of Maghemite Nanoparticles. *Condence Matter*. 2010. V. 3. P.46-57
268. George, M., John, A. M., Nair, S. S., Joy, P. A. et al. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe_2O_4 powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. V. 302, № 1. P. 190-195.
269. Šepelák, V., Bergmann, I., Feldhoff, A., Heitjans, P. et al. Nanocrystalline nickel ferrite, NiFe_2O_4 : mechanosynthesis, nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and magnetic behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V. 111, № 13. P. 5026-5033.
270. Wagner C. Diffusion and high temperature oxidation of metals. *Atom movements*. 1951. P. 153-173.
271. Шабельская Н.П., Таланов М.В., Захарченко И.Н., Кирюшина Р.О., и др. Исследование процессов образования хромитов MCr_2O_4 (M= Co, Ni, Zn, Cd,

- Mg). *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2013. V. 56, № 8. P. 59-62.
272. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. Т. 2. Пер. с англ. Москва: Мир. 1987. 696 с.
273. Rhamdhani M. A., Hayes P. C. and Jak, E. Subsolidus phase equilibria of the Fe-Ni-O system. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2008. V. 39, № 5. P. 690-701.
274. Henry M., Jolivet J. P. and Livage J. Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation. *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*. Springer, Berlin, Heidelberg. 1992. P. 153-206.
275. Sham T. K., Hastings J. B. and Perlman M. L. Structure and dynamic behavior of transition-metal ions in aqueous solution: an EXAFS study of electron-exchange reactions. *Journal of the American Chemical Society*. 1980. V. 102, № 18. P. 5904-5906.
276. Basolo F. and Pearson R. G. Mechanisms of inorganic reactions; a study of metal complexes in solution. 1958.
277. Martin R. L., Hay P. J. and Pratt L. R. Hydrolysis of ferric ion in water and conformational equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1998. V. 102, № 20. P. 3565-3573.
278. Kotsyubynsky V. O., Myronyuk I. F., Myronyuk L. I., Chelyadyn V. L. et al. The effect of pH on the nucleation of titania by hydrolysis of $TiCl_4$: Der Einfluss des pH Werts auf die Keimbildung von Titandioxid bei der Hydrolyse von $TiCl_4$. *Materialwissenschaft und werkstofftechnik*. 2016. V. 47, № 2-3. P. 288-294.
279. Baes Jr C. F. Jr. and Mesmer RE. The hydrolysis of cations. *Wiley-Interscience, New York*. 1976. P. 112-118.
280. Бойчук В.М., Вадюк М.П., Гургула Г.Я., Фреїк Н.Д. Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у легованих ферумом кристалах цинк селеніду $ZnSe:Fe$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С.708-714.
281. Freik D., Turovska L, Boychuk V. Point defects and mechanisms for the formation of thermoelectrical solid solutions $PbTe-Bi_2Te_3$. *Chem. Met. Alloys*. 2012. V. 5. P. 77-83.
282. Бойчук В.М., Ткачик О.В., Туровська Л.В., Дикун Н.І. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007. Т. 8, № 2. С.366-373.
283. Туровська Л.В., Бойчук В.М., Борик В.В. Точкові дефекти і фізико-хімічні властивості кристалів у системі Pb-Ga-Te. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. V. 14, № 2. P. 358-369.

284. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Bandura Kh. et al. The mechanisms of nickel-iron spinel phase nucleation in aqueous solutions: crystal quasichemical approach. *Physics and chemistry of solid state*. 2019. V. 20, № 2. P.156-164.
285. Шевчук М.О., Бойчук В.М. Кристалоквазіхімія точкових дефектів самарій сульфід. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. V. 12, № 3. P. 706-709.
286. Борик В.В., Бойчук В.М. Кристалохімія точкових дефектів і фізико-хімічні властивості твердих розчинів PbTe-MnTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. V. 7, № 4. P. 741-747.
287. Фреїк Д. М., Дмитрів А. М., Жуковські П. В. and Межиловська Л. Й. Атомні дефекти і фізико-хімічні властивості твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з участю кисню при відпалі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. V. 5, № 1. P. 515-520.
288. Межиловська Л.Й., Бойчук В.М., Борик В.В. Механізми утворення твердих розчинів у системі PbTe-Mn₂Te. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. V. 7, № 3. P. 516-522.
289. Фреїк Д.М., Бойчук В.М., Туровська Л.В., Борик В.В. Дефектна підсистема та кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів PbTe-CrTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10, № 2. С.371-376.
290. Горічок І.В., Туровська Л.В., Бойчук В.М., Межиловська Л.Й. Кристалохімічний зміст амфотерного впливу домішки вісмуту у пліомбум телуриді. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 1. С. 147-152.
291. Спосіб отримання легованих кристалів PbTe:Co n-типу провідності: патент № 65673 UA (Україна), С 30В11/02. Фреїк Д.М., Борик В.В., Туровська Л.В., Бойчук В.М. № 65673 UA. заявл.30.05.2011; опубл. 12.12.2012; бюл. № 23.
292. Bastien S. and Braidy N. Reduction and Oxidation Behavior of $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ Spinel Probed by Reactive in Situ XRD. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018. V. 122, № 20. P. 11038-11050.
293. Kim K. J., Koh T. Y., Park J. and Park J. Y. Effects of Octahedral Ni^{2+} on Structural and Transport Properties of $Ni_xFe_{3-x}O_4$ Thin Films. *Journal of Magnetism*. 2017. V. 22, № 3. P. 360-363.
294. Паращук Т.О., Никируй Л.І., Бойчук В.М. Дослідження термодинамічних властивостей кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS із використанням ab initio розрахунків. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т.15, №1. С.48–53.
295. Прокопів В.В., Горічок І. В., Пилипонюк М.А., Бойчук В.М. та ін. Енергії заміщення аніонів та катіонів у кадмій та цинк телуридах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 4. С. 504-507.

296. Cychosz K. A., Guillet-Nicolas R., Garcia-Martinez J., Thommes M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*. 2017. V. 46, № 2. P. 389-414.
297. Fagerlund G. Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Construction*. 1973. V. 6, № 3. P. 239-245.
298. Landfester K. and Ramirez L. P. Encapsulated magnetite particles for biomedical application. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003. V. 15, № 15. P. S1345.
299. Kinemuchi Y., Ishizaka K., Suematsu H., Jiang W., Yatsui K. Magnetic properties of nanosize NiFe_2O_4 particles synthesized by pulsed wire discharge. *Thin solid films*. 2002. V. 407, № 1-2. P. 109-113.
300. Roca A. G., Morales M. P., O'Grady K. and Serna C. J. Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors. *Nanotechnology*. 2006. V. 17, № 11. P. 2783.
301. Usov N. A., Nesmeyanov M. S. and Tarasov V. P. Magnetic vortices as efficient nano heaters in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Scientific reports*. 2018. V. 8, № 1. P. 1224.
302. Gubin S. P., Koksharov Y. A., Khomutov G. B. and Yurkov G. Y. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*. 2005. V. 74, № 6. P. 489.
303. Nikiforov V. N., Oksengendler B. L., Ignatenko A. N. and Irkhin V. Y. Core-shell approach to magnetite nanoparticles: finite size and covering effects. 2012. *arXiv preprint arXiv:1206.6985*.
304. Kechrakos D., Trohidou K. N. and Vasilakaki M. Magnetic properties of dense nanoparticle arrays with core/shell morphology. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. V. 316, № 2. P. e291-e294.
305. Roca A. G., Niznansky D., Poltierova-Vejpravova J., Bittova B. et al. Magnetite nanoparticles with no surface spin canting. *Journal of Applied Physics*. 2009. V. 105, № 11. P. 114309.
306. Sen T., Shepard S.J., Mercer T. et al. Simple one-pot fabrication of ultra-stable core-shell superparamagnetic nanoparticles for potential application in drug delivery. *RSC Advances*. 2012. V. 2, № 12. P. 5221-5228.
307. Knobel M., Nunes W. C., Socolovsky L. M., Biasi E. De et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2008. V. 8, № 6. P. 2836-2857.

308. Dormann J. L., Bessais L. and Fiorani D. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1988. V. 21, № 10. P. 2015.
309. Steen M., Hansen M. F. Superparamagnetic Particles. *The Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. 2007. P. 2159-2176.
310. Predoi D., Kuncser V. and Filoti G. Magnetic behaviour of maghemite nanoparticles studied by Mössbauer spectroscopy. *Rom Rep Phys*. 2004. V. 56, № 3. P. 73-378.
311. Gilmore Keith, Idzerda Yves U., Klem Michael T., Allen Mark, Douglas Trevor. Surface contribution to the anisotropy energy of spherical magnetite particles. *Journal of applied physics*. 2005. V. 97, № 10. P. 10B301.
312. Moodera J. S., Miao G. X. and Santos T. S. Frontiers in spin-polarized tunneling. *Phys. Today*. 2010. V. 63, № 4. P. 46-51.
313. Morales M. R., Barbero B. P. and Cadús L. E. Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 74, № 1-2. P. 1-10.
314. Reddy C. G., Manorama S. V. and Rao V. J. Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999. V. 55, № 1. P. 90-95.
315. Gu X., Zhu W., Jia C., Zhao R. et al. Synthesis and microwave absorbing properties of highly ordered mesoporous crystalline NiFe_2O_4 . *Chemical Communications*. 2011. V. 47, № 18. P. 5337-5339.
316. Javed M. S., Zhang C., Chen L., Xi Y., Hu C. Hierarchical mesoporous NiFe_2O_4 nanocone forest directly growing on carbon textile for high performance flexible supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. V. 4, № 22. P. 8851-8859.
317. Silva M. N., Duque J. G. D. S., Gouveia D. X., de Paiva J. A., Macedo M. A. Novel route for the preparation of nanosized NiFe_2O_4 powders. *Japanese journal of applied physics*. 2004. V. 43, № 8R. P. 5249.
318. Tang Z., Tang C. H. and Gong H. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Carbon}$ nanotube electrodes. *Advanced Functional Materials*, 2012. V. 22, № 6. P. 1272-1278.
319. Wang H. W., Hu Z. A., Chang Y. Q., Chen Y. L. et al. Design and synthesis of NiCo_2O_4 -reduced graphene oxide composites for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21, № 28. P. 10504-10511.
320. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V. [et al.]. Structural and electrical properties of nickel-iron spinel/reduced graphene oxide nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 673, № 1. P. 137-148.

321. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2014. V. 195. P. 145-154.
322. Thommes M., Kanek, K., Neimark A. V., Olivier J. P., et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87, № 9-10. P. 1051–1069.
323. Guo X., Gao K., Gutsche A., Seipenbusch M., Nirschl H. Combined small- and wide-angle X-ray scattering studies on oxide-supported Pt nanoparticles prepared by a CVS and CVD process. *Powder technology*. 2015. V. 272. P. 23-33.
324. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Bandura Kh., Fedorchenko S. Nickel-Iron Spinel / Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: Structural and Mossbauer Studies. *NAP Proceedings*. 2018. P.01SPN67-1–01SPN67-6.
325. Jacob J. and Khadar M. A. Investigation of mixed spinel structure of nanostructured nickel ferrite. *Journal of applied physics*. 2010. V. 107. № 11. P. 114310.
326. Ushakov M. V., Senthilkumar B., Selvan R. K., Felner I., Oshtrakh M. I. Mössbauer spectroscopy of NiFe₂O₄ nanoparticles: The effect of Ni²⁺ in the Fe³⁺ local microenvironment in both tetrahedral and octahedral sites. *Materials Chemistry and Physics*. 2017. V. 202. P. 159-168.
327. Kotsyubynsky V., Moklyak V. and A. Hrubciak. Synthesis and Mossbauer studies of mesoporous γ -Fe₂O₃. *Materials Science-Poland*. 2014. V. 32, № 3. P. 481-486.
328. Karpova T. S., Vasil'ev V. G., Vladimirova E. V. and Nosov A. P. Synthesis of ferrite spinel NiFe₂O₄ by thermal hydrolysis and its magnetic properties. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2012. V. 3, № 2. P. 107-112.
329. Hosseinpour A., Sadeghi H. and Morisako A. Simulation of DC-hopping conduction in spinel ferrites using free electron gas model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. V. 316, № 2. P. e283-e286.
330. Ponpandian N., Balaya P. and Narayanasamy A. Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. V. 14, № 12. P. 3221.
331. Abdeen A. M. Dielectric behaviour in Ni–Zn ferrites. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 1999. V. 192, № 1. P. 121-129.
332. Mandal S. K., Singh S., Dey P., Roy J. N. et al. Temperature and frequency dependence of AC electrical properties of Zn and Ni doped CoFe₂O₄ nanocrystals. *Philosophical Magazine*. 2017. V. 97, № 19. P. 1628-1645.

333. Moni P., Wilhelm M. and Rezwani K. The influence of carbon nanotubes and graphene oxide sheets on the morphology, porosity, surface characteristics and thermal and electrical properties of polysiloxane derived ceramics. *RSC Advances*. 2017. V. 7, № 60. P. 37559-37567.
334. Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Manukyan, K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical reviews*. 2016. V. 116, № 23. P. 14493-14586.
335. Sutka A. and Mezinskis G. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*. 2012. V. 6, № 2. P. 128-141.
336. Fathi H., Masoudpanah S. M., Alamolhoda S. and Parnianfar H. Effect of fuel type on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe_3O_4 powders. *Ceramics International*. 2017. V. 4, №10. P. 448-7453.
337. Kooti M. and Sedeh A. N. Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 magnetic nanoparticles by combustion method. *Journal of Materials Science & Technology*. 2013. V. 29, № 1. P. 34-38.
338. Chen D. H. and He X. R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*. 2001. V. 36, № 7-8. P. 1369-1377.
339. Ebrahimi S. S. and Azadmanjiri J. Evaluation of NiFe_2O_4 ferrite nanocrystalline powder synthesized by a sol-gel auto-combustion method. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. V. 353, № 8-10. P. 802-804.
340. Perez E., Gomez-Polo C., Larumbe S., P´erez-Landazabal J.I., Sagredo V. Structural and magnetic properties of NiFe_2O_4 and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles prepared by Sol-Gel combustion. *Revista Mexicana de Fısica*. 2012. V. 58, № 2. P. 104-107.
341. A.M. Silva, X. Kong, M.C. Parkin et al. Iron (III) citrate speciation in aqueous solution. *Dalton Transactions*. 2009. V. 40. P. 8616-8625.
342. Shweky I., Bino A., Goldberg D. P. and Lippard S. J. Syntheses, structures, and magnetic properties of two dinuclear iron (III) citrate complexes. *Inorganic Chemistry*, 1994. V. 33, № 23. P. 5161-5162.
343. Hedwig G. R., Liddle J. R. and Reeves R. D. Complex formation of nickel (II) ions with citric acid in aqueous solution: a potentiometric and spectroscopic study. *Australian Journal of Chemistry*. 1980. V. 33, № 8. P. 1685-1693.
344. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V. Reduced Graphene Oxide Obtained by Hummers and Marciano-Tour Methods: Comparison of Electrical Properties. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2019. V. 19, № 11. P. 7320-7329.
345. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 1. Киев: издательский дом "Академперіодика". 2001. 588 с.

346. Coşkun M., Korkmaz M., Fırat T., Jaffari G. H., Shah S. I. Synthesis of SiO₂ coated NiFe₂O₄ nanoparticles and the effect of SiO₂ shell thickness on the magnetic properties. *Journal of Applied Physics*. 2010. V. 107, № 9. P. 09B523.
347. Kanchi S., Ahmed S., Sabela M. I. and Hussain C. M. (Eds.). *Nanomaterials: Biomedical, Environmental, and Engineering Applications*. 2018. John Wiley & Sons.
348. Langford J. I and Wilson A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*. 1978. V. 11, № 2. P.102-113.
349. Lassoued A., Dkhil B., Gadri A. and Ammar S. Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Results in physics*. 2017. V. 7. P. 3007-3015.
350. Суздальев И. П., Плачинда А.С., Буравцев В. Н., Максимов Ю. В., и др. Размерные эффекты и межкластерные взаимодействия в наносистемах. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2001. XLV.3. P. 66-73.
351. Fiorani, D., Dormann, J. L., Cherkaoui, R., Tronc, E. et al. Collective magnetic state in nanoparticles systems. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 1999. V. 196. P. 143-147.
352. Djurdjevic P. The complexation between iron (III) ion and glycine in nitrate medium. *Transition Metal Chemistry*. 1990. V. 15, № 5. P. 345-350.
353. Stella K. C. and Nesaraj A. S. Effect of fuels on the combustion synthesis of NiAl₂O₄ spinel particles. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. 2010. V. 7, № 2. P. 36-44.
354. Apelblat A. and Josef B. Conductance studies on aqueous citric acid. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1991. V. 46, № 1-2. P. 131-140.
355. Weiss I. M., Muth C., Drumm R. and Kirchner H. O. Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine. *BMC biophysics*. 2018. V. 11, № 1. P. 2.
356. Johnson W. H. Enthalpies of combustion and formation of acetanilide and urea. *J Res Nat Bur Stand*. 1975. V. 79. P. 487-91.
357. Rezus Y. L. A. and Bakker H. J. Effect of urea on the structural dynamics of water. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006. V. 103, № 49. P. 18417-18420.
358. Jungblut S., Joswig J. O. and Eychmüller A. Diffusion-and reaction-limited cluster aggregation revisited. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. V. 21, № 10. P. 5723-5729.
359. Vikesland P. J., Rebodos R. L., Bottero J. Y., Rose J. et al. Aggregation and sedimentation of magnetite nanoparticle clusters. *Environmental Science: Nano*. 2016. V. 3, № 3. P. 567-577.

ДОДАТКИ

Перелік публікацій за темою дисертації

1. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Rachiy B. et al. β -Ni(OH)₂ / reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V.6, Part 2. P.106–115.
2. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V. et al. Optical and electrical properties of β -Ni (OH)₂/reduced graphene oxide nanocomposite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 672, № 1. P. 168-177.
3. Kachmar A.I., Boichuk V.M., Budzulyak I.M. et al. Effect of synthesis conditions on the morphological and electrochemical properties of nitrogen-doped porous carbon materials. *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. 2019. V. 27, I. 9. P. 669-676.
4. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V. et al. Structural and electrical properties of nickel-iron spinel/reduced graphene oxide nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. V. 673, № 1. P. 137-148.
5. Grygorchak I.I., Budzulyak I.M., Popovych D.I., Yablon L.S., Morushko O.V., Boychuk V.M. Molybdenum disulfide obtained by template method as an electrode material in electric energy storage devices. *JNEP*. 2018. V.10, № 5. P. 050030–050034.
6. Boichuk V.M., Bandura Kh.V., Kotsyubynsky V.O. et al. Synthesis, structural, morphological, electrical and electrochemical properties of Ni(OH)₂ / reduced graphene oxide composite materials. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2019. V. 17, I. 2. C.299-310.
7. Butenko O., Boychuk V., Savchenko B. et al. Pure ultrafine magnetite from carbon steel wastes. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V.6, Part 2. P.270–278.
8. Фреїк Д.М., Мудрий С.І., Горічок І.В., Прокопів В.В., Матківський О.М., Арсенюк І.О., Криницький О.С., Бойчук В.М. Термоелектричні властивості легованого вісмутом станум телуриду SnTe:Bi. *Український фізичний журнал*. 2016. Т. 61, № 2. ст.161-165.
9. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V. Reduced Graphene Oxide obtained by Hummers and Marciano-Tour Methods: Comparison of Electrical Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019. V. 19, № 11. P. 7320–7329.
10. Boychuk V.M., Shyyko L.O., Kotsyubynsky V.O., Kachmar A.I. Structure and Morphology of MoS₂/Carbon Nanocomposite Materials. *Physics and chemistry of solid state*. 2019. V. 20, № 1. P. 63–68.

11. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Bandura Kh. et al. The mechanisms of nickel-iron spinel phase nucleation in aqueous solutions: crystal quasichemical approach. *Physics and chemistry of solid state*. 2019. V. 20, № 2. P.156-164.
12. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Bandura Kh., Fedorchenko S. Nickel-Iron Spinel / Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: Structural and Mossbauer Studies. *NAP Proceedings*. 2018. P.01SPN67-1–01SPN67-6.
13. Ahiska R., Boichuk V., Freik D., Turovska L. Crystal Chemical and Thermodynamic Approaches to the Modeling of Defect Subsystem of Nonstoichiometric Lead Telluride. *IJESIT*. 2014. V. 3, I. 2. P. 369-377.
14. Паращук Т.О., Никируй Л.І., Бойчук В.М. Дослідження термодинамічних властивостей кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS із використанням ab initio розрахунків. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т.15, №1. С.48–53.
15. Прокопів В.В., Горічок І. В., Пилипонюк М.А., Бойчук В.М. та ін. Енергії заміщення аніонів та катіонів у кадмій та цинк телуридах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 4. С. 504-507.
16. Фреїк Д.М., В.М. Бойчук, Н.І. Дикун, Р.І. Запужляк. Фізико-хімічні властивості і кристалохімія точкових дефектів твердих розчинів PbTe-CdTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9, № 2. С. 302-308.
17. Freik D., Turovska L, Boychuk V. Point defects and mechanisms for the formation of thermoelectrical solid solutions PbTe-Bi₂Te₃. *Chem. Met. Alloys*. 2012. V.5. P.77-83.
18. Бойчук В.М., Ткачик О.В., Туровська Л.В., Дикун Н.І. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007. Т. 8, № 2. С.366-373.
19. Бойчук В.М., Вадюк М.П., Гургула Г.Я., Фреїк Н.Д. Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у легованих ферумом кристалах цинк селеніду ZnSe:Fe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 3. С.708-714.
20. Туровська Л.В., Бойчук В.М., Борик В.В. Точкові дефекти і фізико-хімічні властивості кристалів у системі Pb-Ga-Te. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, № 2. С. 358-369.
21. Шевчук М.О., Бойчук В.М. Кристалоквазіхімія точкових дефектів самарій сульфїду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т.12, №3. С. 706-709.
22. Межиловська Л.Й., Бойчук В.М., Ткачик О.В. Точкові дефекти і механізми утворення твердих розчинів PbTe-Sb₂Te₃. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т. 6, № 1. С. 114-119.

23. Борик В.В., Бойчук В.М. Кристалохімія точкових дефектів і фізико-хімічні властивості твердих розчинів PbTe-MnTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 7, № 4. С. 741-747.
24. Межиловська Л.Й., Бойчук В.М., Борик В.В. Механізми утворення твердих розчинів у системі PbTe-Mn₂Te. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 7, № 3. С. 516-522.
25. Фреїк Д.М., Бойчук В.М., Туровська Л.В., Борик В.В. Дефектна підсистема та кристалохімічні механізми утворення твердих розчинів PbTe-CrTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т. 10, № 2. С.371-376.
26. Горічок І.В., Туровська Л.В., Бойчук В.М., Межиловська Л.Й. Кристалохімічний зміст амфотерного впливу домішки вісмуту у плюмбум телуридi. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 1. С. 147-152.
27. Фреїк Д., Туровська Л., Яворський Я., Бойчук В. [та ін.]. Точкові дефекти і фізико-хімічні властивості кристалів системи Pb-Sb-Te. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, №1. С. 115-121.
28. Спосіб отримання легованих кристалів PbTe:Co n-типу провідності: патент № 65673 UA (Україна), С 30В11/02. Фреїк Д.М., Борик В.В., Туровська Л.В., Бойчук В.М. № 65673 UA. заявл.30.05.2011; опубл. 12.12.2012; бюл. № 23.
29. Спосіб отримання термоелектричного n-PbTe:Bi: патент № 65673 UA (Україна), С 30В11/02. Фреїк Д.М., Борик В.В., Горічок І.В., Бойчук В.М. № 65673 UA заявл.30.05.2011; опубл. 12.12.2012; бюл. № 23.
30. Бойчук В.М., Борик В.В., Юрчишин Л.Д., Туровская Л.В. Сложный спектр точечных дефектов и свойства кристаллов теллуридов свинца, олова и германия. *Сборник докладов Международной научной конференции актуальных проблем физики твердого тела*. (23-26 октября 2007 г., Минск, Беларусь). 2007. С. 419-420.
31. Туровская Л.В., Бойчук В.М., Андришин И.М. Кристаллохимия точечных дефектов и физико-химические свойства кристаллов в системах Pb-Sb(Bi)-Te. *Материалы конференции «ФАГРАН-2012»* (15-19 октября, 2012 г, Воронеж, Россия). 2012. С. 376-377.
32. Поплавський О.П., Бойчук В.М. Вплив термообробки і електронного опромінення на елементний склад поверхні MgO. *Матеріали XI Міжнародної конференції фізики і технології тонких плівок та наносистем*, (7-12 травня 2007 р., Івано-Франківськ). 2007. С. 131.
33. Бойчук В.М., Запужляк Р.І., Зломанов В.П., Фреїк А.Д. Кристалохімія точкових дефектів і технологічні аспекти кристалів і плівок сполук AIVBVI.

- Матеріали XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем*, (18-23 травня 2009, Івано-Франківськ). 2009. Т. 2. С. 10-16.
34. Фреїк А.Д., Туровская Л.В., Дыкун Н.И., Юрчишин Л.Д., Бойчук В.М. Кристаллохимический анализ дефектной подсистемы и свойства кристаллов теллуридов свинца, олова и германия. *V Национальная кристаллохимическая конференция*, (29 ноября – 4 декабря 2009, Казань, Россия). 2009. С.195.
35. Boychuk V.M., Turovska L.V., Mezhyiovska L.Yo. Thermodynamics and crystal-chemistry of defect subsystem of PbTe crystals and Pb-Cr-Te solid solutions. *Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем»*, (16-21 травня 2011 р, Івано-Франківськ). 2011. Т. 2. С. 86.
36. Freik D.M., Turovska L.V., Boichuk V.M. et al. Mechanisms of formation of solid solutions PbTe-M₂Te₃ (M=Ga, In, Tl). *Materials of XIV International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*. (20-25 May 2013, Ivano-Frankivsk). 2013.– P.543.
37. Freik D.M., Turovska L.V., Boichuk V.M. Crystal-chemical interpretation of amphoteric influence of bismuth impurity in tin telluride. *Materials of XV International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*. (11-16 May 2015, Ivano-Frankivsk). 2015.– P.349.
38. Parashchuk T.O., Volochanska B.P., Boichuk V.M. Structure simulation and thermodynamic properties of II-VI crystals. *Materials of XVI International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*, (20-25 May 2017, Ivano-Frankivsk). 2017. P. 237.
39. Boychuk V., Kotsyubunsky V., Rachiy B. et al. Electrochemical properties of β-Ni(OH)₂/reduced graphene oxide nanocomposite. *11-th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials»* (21-25 May 2018, Ivano-Frankivsk). 2018. P.153.
40. Freik D.M., Turovska L.V., Boryk V.V., Boichuk V.M. et al. Physical and chemical properties and crystal chemistry of solid solution in Pb-Cr-te system. *8-th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials»* (17-22 May 2010, Ivano-Frankivsk). 2010. P.105-106.
41. Boychuk V., Kotsyubunsky V., Rachiy B. et al. Ni(OH)₂/reduced graphene oxide composite as electrode for supercapacitors. *XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*, (7-8 June 2018, Rzeszow, Poland). 2018. P. 15.
42. Bandura Kh., Boichuk V., Kotsyubunsky V. et al. Electrochemical properties of β-Ni(OH)₂.reduced graphene oxide composites. *Program i*

- streszczenia XIV Rzeszowskiej konferencji młodych fizyków*, (8 June 2019, Rzeszów). 2019. P. 10.
43. M.Hodlevska, Kotsyubynsky V., Boichuk V. et al. Electrochemical properties of hydrothermally obtained Fe₂O₃@LiCoO₂ and Fe₂O₃@LiNiO₂ materials annealed at 200-700°C. *Program i streszczenia XIV Rzeszowskiej konferencji młodych fizyków*, (8 June 2019, Rzeszów). 2019. P. 11.
44. Boychuk V.M., Kotsyubynsky V.O., Bandura Kh.V., Fedorchenko S.V. Structural and electrical properties of nickel-iron spinel/reduced graphene oxide nanocomposites. *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials»*, (27-30 August 2018, Kyiv). 2018. P. 410-411.
45. Kachmar A., Boichuk V., Kotsyubynsky V. et al. Hydrothermally Synthesized MoO₂, MoO₂/rGO та MoO₂/C: Structure, Morphology and Electrical Conductivity. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. (20-25 May 2019, Ivano-Frankivsk). 2019. P. 49.
46. Boichuk V.M., Bandura Kh.V., Kotsyubynsky V.O. et al. Synthesis, Structural and Morphological Properties of Ni(OH)₂/Reduced Graphene Oxide Composite Materials. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. 20-25 May 2019, Ivano-Frankivsk). 2019. P. 183/
47. Kachmar A.I., Boichuk V.M., Budzulyak I.M. et al. Electrochemical properties of nitrogen-doped porous carbon. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems*. (20-25 May 2019, Ivano-Frankivsk). 2019. P. 195.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- Международная научная конференция актуальных проблем физики твердого тела (Минск, 2007), V
- Национальная кристаллохимическая конференции (Казань, 2009),
- XI, XII, XIII, XV, XVI, XVII International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» (Ivano-Frankivsk, 2007, 2009, 2011, 2015, 2017, 2019),
- ФАГРАН-2012 (Воронеж, 2012),
- XIII, XIV Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, 2018, 2019),
- 8-th, 11-th International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-8, ICEPOM-11) (Ivano-Frankivsk, 2010, 2018),
- Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018) (Kyiv, 2018),
- IEEE 8th International Conference NAP-2018 (Zatoka, 2018).